



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.123>
УДК 541.64:678.6

Н.А. БУСЬКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0001-9831-6748

В.К. ГРИЩЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-4951-936X
e-mail: oligomer8@gmail.com

А.В. БАРАНЦОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0001-5781-2323

Н.В. ГУДЗЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-2363-4527

Я.В. КОЧЕТОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-9770-6485

С.М. ОСТАПЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0001-8436-9080

КРЕМНІЙВМІСНІ ОЛІГОМЕРНІ АЗОІНІЦІАТОРИ В СИНТЕЗІ БЛОККОПОЛІМЕРІВ

Розроблено методи синтезу олігомерних кремнійвмісних азо- та поліазоініціаторів на основі біс-γ-гідроксипропілполісилоксану (ГПС) і біс-γ-амінопропілполісилоксану (АПС) та блоккополімерів на їх основі.

Олігомерні кремнійвмісні азоініціатори з використанням ГПС були синтезовані на основі азо-біс-ізобутирогідразону циклогексанону (АГН-ЦГ) і біфункціонального макродіізоціанату біс-γ-гідроксипропілполісилоксану, отриманого з 2,4-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ). Для синтезу олігомерного азоініціатора на основі біс-γ-амінопропілполісилоксану спочатку розроблено метод синтезу мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбаматізоціанатними групами (АГН-НСО) на основі АГН-ЦГ і 2,4-ТДІ, а потім отримано олігомерний азоініціатор. Олігомерні азоініціатори мають будову RXR і $(RX)_nR$, де R – блок пропілполісилоксану, X – блок азоініціатора. Методами УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено структуру мономерного й олігомерних азоініціаторів і розраховано кінетичні закономірності їх синтезу.

На основі олігомерних кремнійорганічних азоініціаторів і стиролу методом термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації отримані блоккополімери типу $(AB)_nA$, де A – блок пропілполісилоксану, B – блок олігостиролу з постійною довжиною кремнійорганічного блоку та різною довжиною блоку олігостиролу. Будову блоккополімерів досліджували методом ІЧ-спектроскопії, фізико-хімічні властивості – методом ДСК.

Ключові слова: блоккополімери, олігомерні азоініціатори, кремнійорганічні олігомери, радикальна фотополімеризація, термopolімеризація.

Цитування: Бусько Н.А., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Гудзенко Н.В., Кочетова Я.В., Остапюк С.М. Кремнійвмісні олігомерні азоініціатори в синтезі блоккополімерів. *Полімерний журнал*. 2021. **43**, № 2. С. 123–132.
<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.123>

Вступ

Важливими властивостями кремнійвмісних блоккополімерів (БКП), що забезпечують можливість їх ефективного застосування, є: високі міцність та еластичність у ненаповненому невулканізованому стані; хороші діелектричні характеристики – пробивна напруга 25–50 кВ/мм, біологічна інертність; висока загальна і селективна газопроникність, що викликає підвищену зацікавленість дослідників і виробників [1–5].

У ряді кремнійвмісних БКП ці властивості поєднуються з високою радіаційною стійкістю, світлопогодостійкістю, хорошою адгезією до деяких матеріалів, зменшеною горючістю, маслобензостійкістю та ін. За хімічним складом дво-, -три- та поліблочні кремнійвмісні кополімери можна підрозділити на дві групи, що складаються тільки із силоксанових блоків різної будови або містять, наряду з силоксановими, блоки іншої природи: поліолефінові, полідієнові, поліетерні, поліамідні та ін. Ступінь реалізації у БКП вказаних вище властивостей залежить як від природи блоків, так і від їх довжини та числа блоків у молекулі [6–8]. Хімічна стійкість БКП залежить також від природи зв'язків між блоками.

У регулярних двоблочних і триблочних кополімерах фазова морфологія (відповідно, механічні властивості) залежать від складу термодинамічно несумісних ланцюгів БКП. Більшу частину таких БКП синтезують методом аніонної полімеризації за механізмом «живих» ланцюгів, яка забезпечує вузький молекулярно-масовий розподіл. Процес полімеризації за вільнорадикальним механізмом приводить до утворення БКП, хімічна однорідність блоків яких досить висока, але БКП, що утворюються, все ж містять гомополімери. Цього можна уникнути та отримати радикальною полімеризацією БКП з високим ступенем чистоти блоків, використовуючи олігомерний поліініціатор.

У наших попередніх роботах [9–15] 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.

Метою цієї роботи були розробка методів синтезу олігомерних кремнійвмісних

азо- та поліазоініціаторів на основі біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (ГПС) і біс- γ -амінопропілполісилоксану (АПС), а також встановлення закономірностей формування блоккополімерів на їх основі.

Експериментальна частина

Матеріали.

Для синтезу олігомерних ініціаторів (ОІ) було використано біс- γ -гідроксипропілполісилоксан (ГПС) молекулярної маси $M_n=2500\pm 200$ і біс- γ -амінопропілполісилоксан (АПС) молекулярної маси $M_n=2600\pm 200$ виробництва фірми BASF. Стирол і 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) виробництва Merck. Азо-біс-ізобутирогідразон циклогексанону (АГН-ЦГ) отримували в нашій лабораторії ($T_{\text{пл}} = 116 - 120$ °С, вміст азоту 7,2 %, газове число 57,4 мл/г) [10].

Синтез мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбамаатізоціанатними групами (АГН-NCO).

Для синтезу мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбамаатізоціанатними групами в двогорлу круглodonну колбу з мішалкою поміщали розчин в етилацетаті 5–10 г (1 моль) АГН-ЦГ і поступово частками додавали 2,01 моля толуїлендіізоціанату (2,4-ТДІ). Суміш ретельно перемішували протягом 0,5 год. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. За реакцією слідували методом ІЧ-спектроскопії та припинили при зменшенні NCO-груп на 50 %. Кількість NCO-груп у мономерному азоініціаторі з кінцевими оксадіазолінілкарбамаатізоціанатними групами додатково визначали титруванням з дибутиламином. Кількість NCO-груп за титруванням 11,9 %. АГН-NCO – білий порошок з температурою плавлення 130 °С.

Синтез олігомерного азоініціатора (ОАІ АПС) на основі біс- γ -амінопропілполісилоксану.

Для синтезу олігомерного кремнійорганічного азоініціатора на основі біс- γ -амінопропілполісилоксану у двогорлу круглodonну колбу з мішалкою поміщали 5–10 г (1 моль) біс- γ -амінопропілполісилоксану, який попередньо змішували з бензолом. Поступово частками додавали розчин у CCl_4 1 моля АГН-NCO. Суміш ретельно перемішували.

За реакцією слідкували методом ІЧ-спектроскопії. Реакційну суміш розташовували між двома скельцями КВг. Реакція закінчувалася через 10 хв. за повного зникнення NCO-груп.

Синтез олігомерних азоініціаторів на основі біс- γ -гідроксипропілполісилоксану.

Для синтезу олігомерних ініціаторів спочатку синтезували біфункціональний макродіізоціанат на основі біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (молекулярна маса 2500 ± 200) (МДІГПС) взаємодією ГПС із 2,4-ТДІ за мольного співвідношення 1:2 відповідно. За реакцією слідкували методом ІЧ-спектроскопії за зменшенням смуги коливальності NCO-груп на 50 %. Реакційну суміш розташовували між двома скельцями КВг. Реакція закінчувалася через 10 хв. за повного зникнення NCO-груп.

Для синтезу олігомерних кремнійорганічних азоініціаторів на основі γ -гідроксипропілполісилоксану у двогорлу круглодонну колбу з мішалкою поміщали МДІГПС, який попередньо був змішаний з бензолом, поступово частками додавали розчин в бензолі АГН-ЦГ. Суміш ретельно перемішували. За реакцією слідкували методом ІЧ-спектроскопії. Реакція закінчувалася через 2 год. за повного зникнення NCO-груп. Олігомерні азоініціатори отримували за двох мольних співвідношень АГН-ЦГ: МДІГПС = 1:2 (ОАІ ГПС) та АГН-ЦГ: МДІГПС = 1:1 (ОАІ ГПС-П).

Синтез блоккополімерів з використанням олігомерних фотоініціаторів.

На основі олігомерних кремнійвмісних азоініціаторів і стиролу методами термоініційованої та фотоініційованої радикальної полімеризації синтезовано поліблочні кополімери з різною величиною олігостирольного блоку за різних мольних співвідношень ОАІ ГПС:стирол та ОАІ АПС:стирол = 1:143, 1:200, 1:400. Блоккополімери синтезували в масі без розчинників, оскільки олігомерні азоініціатори розчинялися у стиролі. Темополімеризацію проводили за температури 95°C протягом 17 год. у металевих герметичних автоклавах. Фотоініційовану радикальну полімеризацію досліджували для ОАІ АПС:стирол = 1:400. Джерелом випромінювання при фотополімеризації була ртутна лампа високого тиску ДРТ-1000, що має лінійний спектр випромінювання, в якому

один із інтенсивних піків (365 нм) відповідає максимуму поглинання азо-групи в олігомерному азо-ініціаторі (370 нм). Полімеризацію проводили за температури 25°C протягом 7 год. при перемішуванні. Отримані БКП висаджували у метанол і сушили у вакуумі.

Методи дослідження.

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

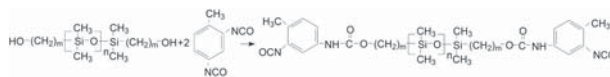
Температуру плавлення вимірювали на мікронагрівальному столику Кофлера з мікроскопом фірми Reichert (Austria).

Теплоємність зразків вимірювали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на калориметрі Q2000 („TA Instruments”, США) у температурному інтервалі ($-140 - +160$) $^\circ\text{C}$, в атмосфері повітря, маса зразків становила близько 7–9 мг, швидкість нагрівання $2^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температуру склування (T_g), зразків визначали на напіввисоті відповідних стрибків теплоємності. Зразки досліджували також після розплавлення, змінюючи термічну передісторію.

Результати дослідження та їх обговорення

Розроблено методи синтезу олігомерних кремнійвмісних азо- та поліазоініціаторів на основі біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (ГПС) і біс- γ -амінопропілполісилоксану (АПС).

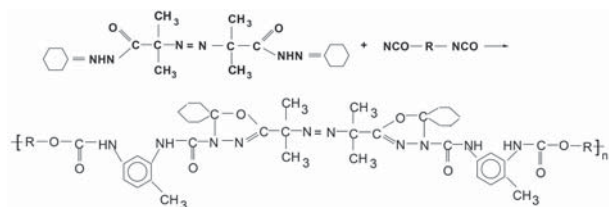
Олігомерні кремнійвмісні азоініціатори з використанням ГПС були синтезовані на основі азо-біс-ізобутирогідразу циклогексанону та біфункціонального макродіізоціанату біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (МДІГПС). МДІГПС отримано при взаємодії ГПС з 2,4-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ) за мольного співвідношення 1:2 відповідно.



Будову ОАІ ГПС задавали мольним співвідношенням компонентів. За співвідношення АГН-ЦГ: МДІГПС = 1:2 отримано олігомерний азоініціатор ОАІ ГПС, який має будову RXR , де R – блок пропілполісилоксану, X – блок азоініціатора. Для запобігання побічних реакцій

кінцеві ізоціанатні групи, які залишаються, блокували метиловим спиртом.

За співвідношення АГН-ЦГ: МДІГПС = 1:1 отримано поліазоініціатор (ОАІ ГПС-П) будови $(RX)_nR$:



Як відомо з літератури, при взаємодії ацилгідрозонних груп з ізоціанатними утворюються оксадіазолінілкарбаматні цикли (ОДКЦ).

Будову олігомерних азо- та поліазоініціаторів підтверджували ІЧ- і УФ-спектрами (табл. 1, рис. 1). Наявність у молекулі ОАІ толуїленуретанових угруповань збільшують рівень поглинання в області азо-груп в УФ-спектрах. Незважаючи на те, що максимум поглинання азо-групи практично не зміщується для олігомерних ініціаторів, у порівнянні з АГН-ЦГ, у той же час для них характерне деяке зниження коефіцієнта екстинкції. При дослідженні фотолізу як вихідного, так і олігомерних ініціаторів встановлено, що швидкості витрат азо-груп у часі за ідентичних умов для олігомерних азоініціаторів менші, ніж для АГН-ЦГ.

Перебіг реакції між АГН-ЦГ та ізоціанатними групами МДІГПС при утворенні олігомерних азоініціаторів ОАІ ГПС і ОАІ ГПС-П контролювали методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1) за зникненням смуги поглинання ізоціанатних груп за 2274 см^{-1} і перерозподілом в області $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ у результаті утворення смуги валентних коливань NH-зв'язків ОДКЦ крім смуги валентних коливань уретанових NH-зв'язків, які наявні у МДІГПС.

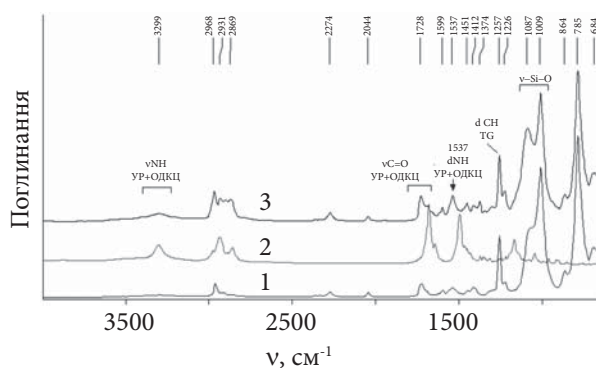


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – біс-γ-гідроксипропілполісилоксан; 2 – АГН-ЦГ; 3 – олігомерний азоініціатор ОАІ ГПС-П

Такі ж зміни спостерігаються в області деформаційних коливань NH-зв'язків ($1530\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ і валентних коливань C=O-зв'язків ($1690\text{--}1735\text{ см}^{-1}$).

Для синтезу олігомерного азоініціатора на основі біс-γ-амінопропілполісилоксану розроблено метод синтезу мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбамат-ізоціанатними групами (АГН-NCO) на основі АГН-ЦГ і 2,4-ТДІ:

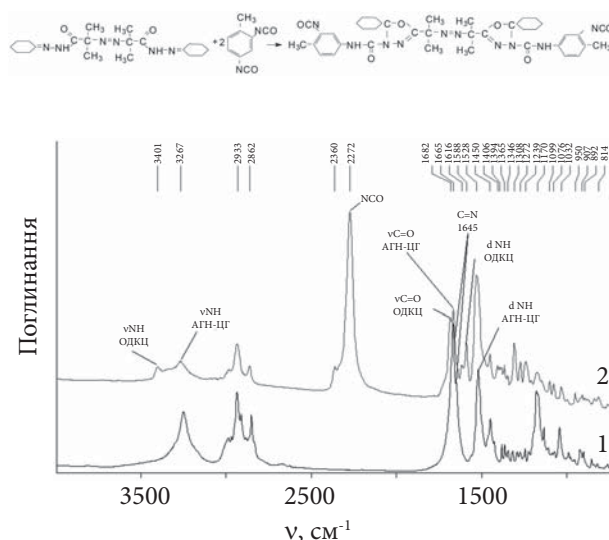


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 – АГН-ЦГ; 2 – АГН-NCO

Таблиця 1. Спектральні характеристики та ефективні константи фотолізу олігомерних азо- і поліазоініціаторів

Ініціатори	УФ-спектри		ІЧ-спектри, ν , см^{-1}		
	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{с}}_{\text{нм}}$	$\epsilon_{\text{макс}}^{\text{с}}_{\text{л/(моль}\cdot\text{см)}}$	C=N	C=O	N-H
АГН-ЦГ	371	51	1644	1678	3306
ОАІ ГПС	234	26000	1658	1729	3304
ОАІ ГПС-П	370	16	1658	1689 1730 1690	3305

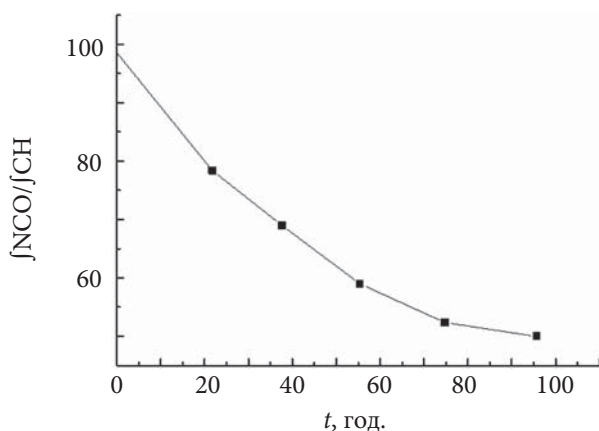


Рис. 3. Кінетична крива утворення АГН- NCO

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено структуру ініціатора (рис. 2) та розраховано кінетичні закономірності синтезу ініціатора (рис. 3, 4). Кількість NCO -груп у мономерному азоініціаторі з кінцевими оксадіазолінілкарбаматізоціанатними групами додатково визначали титруванням з дибутиламином. Кількість NCO -груп за титруванням 11,9 %. АГН- NCO – білий порошок з температурою плавлення 130°C .

ІЧ-спектроскопічне дослідження мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбаматізоціанатними групами показало, що в спектрі АГН- NCO з'явилася смуга валентних коливань N-H -групи 3404 cm^{-1} . В спектрі наявна смуга деформаційних коливань уретанової N-H -групи з максимумом 1589 cm^{-1} . Валентна смуга коливань груп C=O з максимумом 1668 cm^{-1} у вихідному АГН-ЦГ у синтезованому ініціаторі розширилася в область низьких частот, що свідчить про утворення ще однієї смуги коливань груп C=O , яка прописується як плече за 1650 cm^{-1} . У спектрі з'явилися дві нові смуги валентних коливань: груп C-O при подвійному зв'язку з максимумом 1269 cm^{-1} та смуга з максимумом 1249 cm^{-1} груп C-O , яка може належати до коливань зв'язків $-\text{C-O}-$ (рис. 2). Крім цього, утворилися ще дві нові смуги в області $1115\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ з максимумами 1082 та 1029 cm^{-1} , які належать до поглинання зв'язків $-\text{C-O}-$ при гексановому циклі та смуга валентних коливань зв'язків C-N з максимумом 1310 cm^{-1} . Всі ці зміни свідчать про утворення оксадіазолінілкарбаматного циклу [16], що було

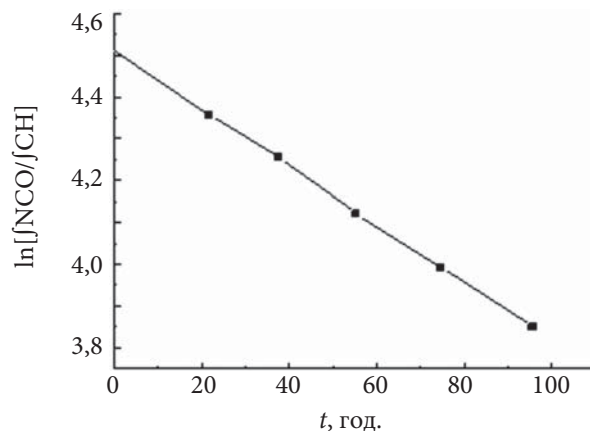
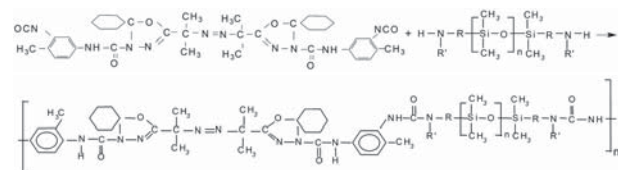


Рис. 4. Анаморфоза утворення АГН- NCO у координатах рівняння першого порядку

завданням цієї роботи. В спектрі наявна смуга коливань ізоціанатних груп за 2272 cm^{-1} , яка зменшилась на 50 % у порівнянні з ТДІ. Крім цього змінився профіль смуг деформаційних коливань CH -груп в області $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, які є сумою двох вихідних речовин і проявляються двома смугами з максимумами 2933 та 2862 cm^{-1} . Все це підтверджує перебіг реакції між гідрозонними групами АГН-ЦГ та ізоціанатними групами 2,4-ТДІ, і утворення нового азоініціатора з кінцевими ізоціанатними групами [17, 18].

Для дослідження кінетичних закономірностей утворення мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбаматізоціанатними групами методом ІЧ-спектроскопії як аналітичні були вибрані смуга поглинання NCO -груп за 2272 cm^{-1} та смуги валентних коливань CH -груп в області $3124\text{--}2759\text{ cm}^{-1}$. Смуги коливань CH -груп не змінюються в процесі реакції тому вони є внутрішнім стандартом. Розраховували площі під відповідними смугами. Дослідження кінетичних закономірностей утворення мономерного азоініціатора з кінцевими оксадіазолінілкарбаматізоціанатними групами показало, що ця реакція мономолекулярна і підкоряється кінетичним закономірностям реакції першого порядку.

На основі отриманого АГН- NCO та біс- γ -амінопропілполісилоксану за мольного співвідношення АГН- NCO :АПС = 1:1 синтезовано олігомерний азоініціатор (ОАІ АПС-П), який має будову $(\text{RX})_n\text{R}$, де R – блок пропілполісилоксану, X – блок азоініціатора:



Будову олігомерного поліазоініціатора підтверджували ІЧ- і УФ-спектрами (рис. 5, табл. 2).

У спектрі олігомерного ініціатора (рис. 5) наявні смуги, характерні як для вихідного АПС, так і для мономерного азоініціатора АГН-NCO. Це смуги валентних коливань СН: 2961 см⁻¹ (асиметричні вільні), 2930 см⁻¹ (асиметричні зв'язані) та 2863 см⁻¹ (симетричні); смуга поглинання валентних коливань NH-груп в області 3400–3200 см⁻¹ та деформаційних коливань NH за 1594 см⁻¹; смуга поглинання деформаційних коливань C=O за 1664 см⁻¹; смуги поглинання деформаційних коливань СН в області 1460–1360 см⁻¹. Смуги характерні для кремнійорганічних сполук: смуга валентних коливань Si(CH₃)₂ в області 916–750 см⁻¹, смуга поглинання валентних коливань Si–O–Si в інтервалі 1200–950 см⁻¹, з двома характерними максимумами за 1089 і 1085 см⁻¹, смуга поглинання деформаційних коливань Si(CH₃)₂ за 1260 см⁻¹ і смуги поглинання валентних коливань СН в області 3020–2600 см⁻¹. У спектрі спостерігали відмінності від вихідних спектрів: зникла смуга коливань NCO-груп за 2274 см⁻¹; спостерігається перерозподіл смуг поглинання валентних коливань NH-груп в області 3400–3200 см⁻¹ та змістилася смуга поглинання деформаційних коливань NH з 1588 до 1594 см⁻¹. Це свідчить про перебіг реакції між ізоціанатними групами азоініціатора та амінними кінцевими групами біс-γ-амінопропілполісилоксану й утворення ОАІ.

На основі олігомерних кремнійвмісних азоініціаторів і стиролу термо- та фотоініційованою радикальною полімеризацією були отримані БКП типу (АВ)_nА, де А – блок пропілполісилоксану, В – блок олігостиролу, за

Таблиця 2. Ефективні константи фотолізу азоініціаторів та ОАІ

Ініціатори	λ _{макс} , нм	ε _{макс} , л/(моль·см)
АГН-ЦГ	371	51
АГН-NCO	234	26000
ОАІ АПС-П	370	41
ОАІ АПС-П	369	12

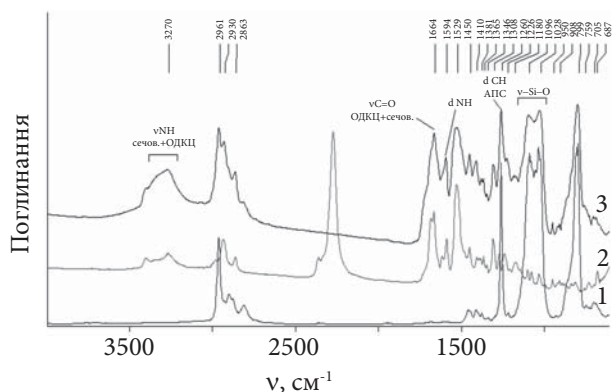


Рис. 5. ІЧ-спектри: 1 – біс-γ-амінопропілполісилоксан; 2 – АГН-ЦГ; 3 – олігомерний азоініціатор ОАІ АПС-П

різних мольних співвідношень ОАІ АПС (ОАІ ГПС):стирол = 1:140, 1:200, 1:400.

Будову БКП досліджували методом ІЧ-спектроскопії.

В ІЧ-спектрах наявні смуги, характерні для олігомерного ініціатора (рис. 6). Це смуга поглинання валентних коливань NH-груп в області 3400–3200 см⁻¹ та деформаційних коливань NH за 1594 см⁻¹; смуга поглинання деформаційних коливань C=O за 1664 см⁻¹; смуги поглинання деформаційних коливань СН в області 1460–1360 см⁻¹. Смуги, характерні для кремнійорганічних сполук: смуга валентних коливань Si(CH₃)₂ в області 916–750 см⁻¹, смуга поглинання валентних коливань Si–O–Si в інтервалі 1200–950 см⁻¹, з двома характерними максимумами за 1089 і 1085 см⁻¹, смуга поглинання деформаційних коливань Si(CH₃)₂ за 1260 см⁻¹ та смуги поглинання валентних коливань СН в області 3020–2600 см⁻¹. За перебігом реакції слідкували за зникненням смуги поглинання

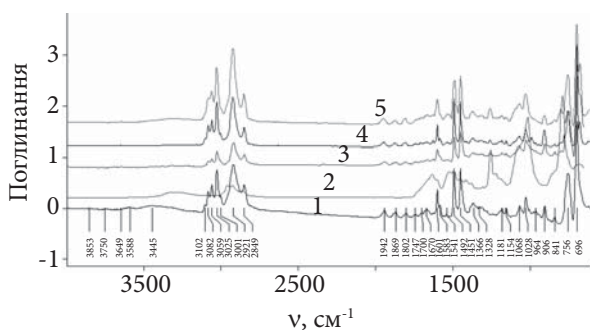


Рис. 6. ІЧ-спектри: 1 – ОАІ ГПС-П; 2 – олігостирол з кінцевими гідразонними групами ММ 8000; 3 – БКП 1/140; 4 – БКП 1/200; 5 – БКП 1/400

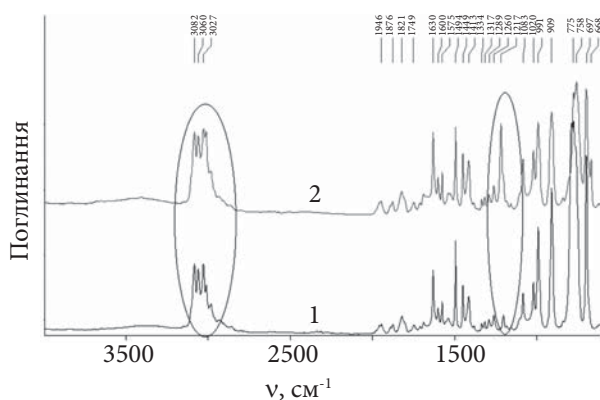


Рис. 7. ІЧ-спектри полісилоксан-стирольних БКП на основі ОАІ: 1 – БКП, синтезований методом термополімеризації; 2 – БКП, синтезований методом фотополімеризації

валентних коливань $C=C$ за 1620 см^{-1} . В обох спектрах ця смуга відсутня, що свідчить про закінчення реакції та утворення олігостирола. У спектрах БКП (рис. 6, криві 3–5) спостерігається перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання $C-H$ груп, що може свідчити про збільшення довжини блоку олігостирола.

Порівняння спектрів БКП, отриманих методами термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації показало, що в ІЧ-спектрах БКП наявні смуги коливань, характерні як для полістиролу, так і для олігомерного кремнійорганічного поліазоініціатора (рис. 7). Як видно з ІЧ-спектрів, наявність блоків олігостирола підтверджується змінами в області валентних коливань $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, характерних для $C-H$ груп, у порівнянні з олігомерним поліазоініціатором. З'являється смуга поглинання 1500 см^{-1} , яка належить до площинних коливань $C-C$ зв'язків монозаміщеного бензольного кільця. Відмінності, які спостерігаються, можуть бути пов'язані з різною довжиною блоків олігости-

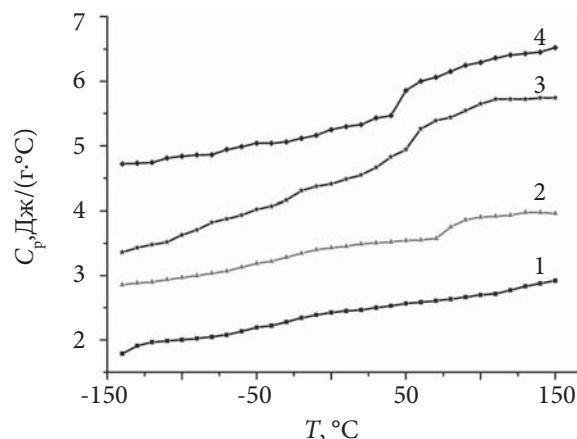


Рис. 8. Температурні залежності теплоємності: 1 – біс-γ-амінопропілполісилоксан АПС; 2 – олігостирол; 3 – БКП 1:400; 4 – БКП 1:400

ролу, що утворюються, та з деяким окисненням, яке можливо при фотополімеризації.

Досліджено фізико-хімічні характеристики синтезованих БКП. Релаксаційні переходи у полістирольних і пропілполісилоксанових блоках БКП, які синтезували, досліджено методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) (табл. 3, рис. 8)

На кривій залежності теплоємності від температури для олігостирола з кінцевими гідрозидними групами ($M = 8 \cdot 10^3$), спостерігається стрибок теплоємності $\Delta C_{p,2} = 0,787\text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$ за $T_{ст,2} = 79\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3, рис. 8). Знижене значення $T_{ст}$ для олігостирола в порівнянні з очікуваним ($T_{ст} = 77\text{ }^\circ\text{C}$ [19]) можна віднести за рахунок надлишкового розпушування молекулярного упакування (появи надлишкового вільного об'єму) громіздкими кінцевими групами ланцюга.

На кривій теплоємності γ-амінопропілполісилоксану спостерігається стрибок теплоємності $\Delta C_{p,1} = 0,176\text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$ за $T_{ст,1} = (-123\text{ }^\circ\text{C})$,

Таблиця 3. Характеристики переходів у блоккополімерах за даними ДСК

Зразки	$T_{скл,1}^1$	$\Delta C_{p,1}$	$T_{скл,2}^2$	$\Delta C_{p,2}$
	$^\circ\text{C}$		$^\circ\text{C}$	
АПС	-123	0,176		
Олігостирол			79	0,787
Блоккополімер (1:400)	-119	0,105	67	0,584
Блоккополімер (1:143)	-111	0,300	51	0,320

що відповідає літературним даним ($T_g = -143 - -123$ °C [20]).

Вивчення релаксаційних переходів у олігостирольних та олігопропілполісилоксанових блоках БКП показало, що спільна для кривих теплоємності (рис. 8, криві 3, 4) наявність двох стрибків теплоємності за температури склування полісилоксанової та олігодієнової мікрофаз. Спостерігається невеликий зсув температури склування полісилоксанових мікрофаз у БКП у бік вищих температур у порівнянні з гомополімером. Це може бути пов'язане з утворенням БКП і впливом олігостирольних мікрофаз. При цьому зі збільшенням довжини блоку олігостиролу спостерігається зменшення стрибка теплоємності полісилоксанової мікрофаз. На кривих теплоємності для БКП 1:400 та 1:143 спостерігається низькотемпературне зсування температур склування ($T_{ст,1} = 67$ °C для БКП 1:400 та $T_{ст,1} = 51$ °C для БКП 1:143) гнучких олігодієнових блоків відносно гомополімеру. Це може бути пов'язане зі зміною довжини олігостирольних блоків і істотною їх відмінністю від молекулярної маси олігостиролу (молекулярні маси у блоккополімерах менші ніж у олігостиролу). Депресія $\Delta C_{p,2}$ для блоккополімерів ($C_{p,2} = 0,320$ Дж/(г·°C) для БКП 1:143, $C_{p,2} = 0,584$ Дж/(г·°C) для БКП 1:400) може бути пов'язана з придушенням рухомості в олігодієнових мікрофазах менш рухомими пропілполісилоксановими блоками [21].

Висновки

Отже, в результаті проведеної роботи розроблено методи синтезу олігомерних кремнійвмісних азо- та поліазоініціаторів на основі біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (ГПС) і біс- γ -амінопропілполісилоксану (АПС).

Олігомерні кремнійвмісні азоініціатори з використанням ГПС були синтезовані на основі азо-біс-ізобутирогідразону циклогексанону (АГН-ЦГ) і біфункціонального макродіізоціанату біс- γ -гідроксипропілполісилоксану (МДІГПС). МДІГПС отримано взаємодією ГПС із 2,4-толуїлендіізоціанатом (2,4-ТДІ).

Отримано олігомерні азоініціатори, які мають будову RXR та $(RX)_nR$, де R – блок пропілполісилоксану, X – блок азоініціатора.

Для синтезу олігомерного азоініціатора на основі біс- γ -амінопропілполісилоксану (АПС) спочатку розроблено метод синтезу мономерного азоініціатора з кінцевими оксидіазолінілкарбаманатізоціанатними групами (АГН-NCO) взаємодією АГН-ЦГ і 2,4-ТДІ за мольного співвідношення 1:2. На основі отриманого АГН-NCO та АПС за мольного співвідношення АГН-NCO:АПС = 1:1 синтезовано олігомерний азоініціатор (ОАІ АПС-П), який має будову $(RX)_nR$, де R – блок пропілполісилоксану, X – блок азоініціатора. Методами УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено структуру мономерного та олігомерних азоініціаторів, розраховано кінетичні закономірності їх синтезу.

На основі олігомерних азоініціаторів і стиролу методом термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації були отримані блоккополімери типу $(AB)_nA$, де A – блок пропілполісилоксану, B – блок олігостиролу з постійною довжиною кремнійорганічного блоку та різною довжиною блоку олігостиролу. Будову блоккополімерів досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Показано, що при фотополімеризації утворюються блоки олігостиролу меншої довжини ніж при термополімеризації та можливі процеси окиснення.

Вивчення релаксаційних переходів методом ДСК у олігостирольних та пропілполісилоксанових блоках БКП показало, що спільною для кривих теплоємності є наявність двох стрибків теплоємності за температур склування полісилоксанової та олігостирольних мікрофаз. Невеликий зсув температури склування полісилоксанових мікрофаз у БКП в область вищих температур у порівнянні з гомополімером, може бути пов'язаний із впливом олігостирольної мікрофаз. При зменшенні довжини блоку олігостиролу спостерігається низькотемпературний зсув температури склування олігостирольних блоків щодо гомополімеру та депресія $\Delta C_{p,2}$, що викликано пригніченням рухомості в олігодієнових мікрофазах менш рухомими пропілполісилоксановими блоками.

REFERENCES

1. *Emel Yilgor, Iskender Yilgor* Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications . Progress in Polymer Science, 2014, 39: 1165–1195. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.003>.
2. *Stefan P.W. Govers, Nicky Alexander, Majdi Al-Masri, Jürgen Omeis, Leendert G. J. van der Ven, Gijsbertus de With, A. Catarina C. Esteves* Surface segregation of polydimethylsiloxane-polyether block copolymers in coatings driven by molecular architecture, Progress in Organic Coatings, 2021, **150**: 105991. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105991>.
3. *Fengyuan Zhang, Wei-qu Liu, Liyan Liang, Chunhua Liu, Shuo Wang, Hongyi Shi, Yankun Xie, Maiping Yang, Ke Pi* Applications of hydrophobic α,ω -bis(amino)-terminated polydimethylsiloxane-graphene oxide in enhancement of anti-corrosion ability of waterborne polyurethane. Colloids and Surfaces, 2020, A **600**, no. 124981: 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124981>.
4. *Yuan Wang, Hang Wu, Ziyang Chen, Shengtai Zhou, Yang Chen, Mei Liang, Huawei Zou* Silicone-epoxy block hybrid network to achieve high-performance and transparent polydimethylsiloxane materials. Reactive and Functional Polymers, 2020, **150**, no. 104537: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104537>.
5. *Joonhoo Jung, Minjae Kim, Jin Kyu Choi, Dong Wha Park, Sang Eun Shim* Piezoresistive effects of copper-filled polydimethylsiloxane composites near critical pressure. Polymer, 2013, **54**: 7071–7079. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.11.012>.
6. *Landfester K., Pawelzik U., Antonietti M.* Polydimethylsiloxane latexes and copolymers by polymerization and polyaddition in miniemulsion. Polymer, 2005, **46**: 9892. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.080>.
7. *Higaki Y., Otsuka H., Takahara A.* Facile synthesis of multiblock copolymers composed of poly(tetramethylene oxide) and polystyrene using living free-radical polymerization macroinitiator. Polymer, 2006, **47**: 3784. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.100>.
8. *Queiroz D. P., M. N. de Pinho.* Structural characteristics and gas permeation properties of dimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes. Polymer, 2005, **46**: 2346. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.056>.
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. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2010, no. 1–2: 36–39.
14. *Busko N., Grishchenko V., Barantsova A., Babkina N., Silchenko Yu., Kychetova Ya, Gudzenko N.* Synthesis and study of the chemical structure of castor oil block copolymers based on oligomeric azo initiators. Polymer journal (Rus.), 2017, **39**, no. 3: 195–201.
15. *Kochetov D.P., Barantsova A.V., Grishchenko V.K., Trachevskij V.V., Yacimirskaya T.S.* Structure of the reaction products of acylhydrazones with isocyanates. Ukr. chemical journals (Rus.), 1991, **57**, no. 2: 215–217.
16. *Belami L.* Infrared spectra of complex molecules. M.: Izd-vo inostranno lit. 1963: 590.
17. *Silverstein R., Bassler G., Moril T.* Spectrometric identification of organic compounds (Rus.). M: Mir, 1977: 590.
18. *Privalko V.P.* Properties of polymers in a block state: Handbook of physical chemistry of polymers. Ed. *Yu.S. Lipatov.* Kiev: Sciences. Dumka (Rus.), 1984: 330.
19. *Bershtein V.A., Egorov V.M.* Differential scanning calorimetry in the physico-chemistry of polymers (Rus.). L.: Khimiya, 1990: 256.
20. *Bauman F., Schmidt M., Deubzer B.* Macro Akron-94 (IUPAC) 35-Int. Symp. by Macromolecules. Akron, Ohio USA, July 11–15, 1994: 523–524.

Received 12.04.2021

N.A. Busko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

V.K. Grishchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: oligomer8@gmail.com

A.V. Barantsova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

N.V. Gudzenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Ya. V. Kochetova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.N. Ostapuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

SILICON-CONTAINING OLIGOMERIC AZOINITIATORS IN THE SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS

The aim of the work was to develop methods for the synthesis and study of the properties of silicon-containing oligomeric azo- and polyazoinitiators based on bis- γ -hydroxypropylpolysiloxane (HPS) and bis- γ -aminopropylpolysiloxane (APS). Silicon-containing oligomeric azoinitiators using HPS were synthesized on the basis of cyclohexanone azo-bis-isobutyrohydrazone (AGN-CH) and bis- γ -hydroxypropylpolysiloxane bifunctional macrodiisocyanate (MDIHPS). MDIHPS was obtained by the interaction of GPS with 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI). Oligomeric azoinitiators have been obtained, which have the structure RXR and $(RX)_nR$, where R is a propylpolysiloxane block, X is an azo initiator block. For the synthesis of an oligomeric azo initiator based on bis- γ -aminopropyl polysiloxane (APS), a method was first developed for the synthesis of a monomeric azo initiator with terminal oxadiazolinylcarbamate isocyanate groups (AGN-NCO) by the interaction of AGN-CH and 2,4-TDI at a molar ratio of 1:2. On the basis of the obtained AGN-NCO and APS at a molar ratio of AGN-NCO: APS = 1:1, an oligomeric azo initiator (OAI APS-P) was synthesized, which has the structure $(RX)_nR$, where R is a propylpolysiloxane block, X is an azo initiator block. The structures of monomeric and oligomeric azo initiators have been studied by UV and IR spectroscopy, and the kinetic regularities of their synthesis have been calculated. On the basis of oligomeric azo initiators and styrene, block copolymers of the $(AB)_nA$ type were obtained by the method of thermal and photoinitiated radical polymerization, where A is a propylpolysiloxane block, B is an oligostyrene block with a constant value of the organosilicon block and a different size of the oligostyrene block. The structure of block copolymers was investigated by IR spectroscopy. It was shown that during photopolymerization, oligostyrene blocks of shorter length are formed than during thermopolymerization, and possible oxidation processes. The study of relaxation transitions by DSC in oligostyrene and propylpolysiloxane blocks of the BCP showed that the common heat capacity curves are the presence of two jumps in the heat capacity at the glass transition temperatures of the polysiloxane and oligostyrene microphase. A slight shift in the glass transition temperature of polysiloxane microphases in BCP towards higher temperatures compared to the homopolymer may be associated with the effect of oligostyrene microphase. With a decrease in the length of the oligostyrene block, a low-temperature shift in the glass transition temperature of oligostyrene blocks relative to the homopolymer and a depression of $\Delta C_{p,2}$ are observed, which is associated with the suppression of mobility in oligodienic microphases by less mobile propylpolysiloxane blocks.

Key words: block copolymers, oligomeric azoinitiators, silicon-containing oligomers, photoinitiated radical polymerization, thermopolymerization.