



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.172>

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
E-mail: oligomer8@bigmir.net
ORCID: 0000-0002-4951-936X

А.В. БАРАНЦОВА,

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

Я.В. КОЧЕТОВА,

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

Н.В. ГУДЗЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
E-mail: n.hudzenko@gmail.com
ORCID: 0000-0003-2363-4527

С.М. ОСТАПЮК,

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

П.М. ДАВИСКИБА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-6735-7042

ПРИРОДНО-СИНТЕТИЧНІ БЛОККОПОЛІМЕРИ, ОТРИМАНІ З ВИКОРИСТАННЯМ ОЛІГОМЕРНИХ ФОТОІНІЦІАТОРІВ

Розроблено методи синтезу природно-синтетичних блоккополімерів (БКП) на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметоксіетилметакрилат-вінілпіролідон) фотоініційованою радикальною полімеризацією та досліджено їхні властивості. Синтезовано олігомерні фотоініціатори на основі 2-гідрокси-2-метил-фенілпропан-1-ону (дарокур 1173) та 1-[4-(2-гідроксіетокси)-феніл]-2-гідрокси-2-метил-1-пропан-1-ону (іргакур 2959) з ізоціанатними групами, які прищеплювались до рицинової олії (РО). Отримані БКП на основі олігомерних фотоініціаторів РО за різних мольних співвідношень олігомерний фотоініціатор/оксіетилметакрилат/вінілпіролідон, а також БКП на основі РО з прищепленим оксіетилметакрилатом, мономеру вінілпіролідону (ВП) і мономерного фотоініціатора дарокуру-1173. Будову БКП підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено зміни твердості покриттів у часі за маятниковим приладом у процесі отримання БКП. Показано, що чим більша доля оксіетилметакрилату, тим вищі значення твердості покриття. Дослідження властивостей отриманих природно-синтетичних БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) показали, що вони можуть бути використані як покриття, але найбільш оптимальне покриття з БКП на основі рицинової олії та мономерів /оксіетилметакрилат/вінілпіролідон із вмістом оксіетилметакрилату 20 %, оскільки за високої міцності при ударі, еластичності плівки та твердості, має ще й хорошу адгезію до металу.

Ключові слова: блоккополімери, олігомерні фотоініціатори, рицинова олія, оксіетилметакрилат, вінілпіролідон, радикальна фотополімеризація.

Цитування: Бусько Н.А., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Кочетова Я.В., Гудзенко Н.В., Остапюк С.М., Давискиба П.М. Природно-синтетичні блоккополімери, отримані з використанням олігомерних фотоініціаторів. *Полімерний журнал*. 2020. 42, № 3. С. 172—182. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.172>

Вступ

Один з найбільш перспективних напрямів зміни властивостей полімерних матеріалів – модифікація їх у процесі синтезу. Серед різних шляхів вирішення цього завдання найбільш розповсюджені способи кополімеризації, в тому числі блоккополімеризації. Блоккополімери (БКП) – це специфічний клас полімерів, головні ланцюги яких складаються з двох або більшої кількості гомополімерних блоків [1]. Особливу увагу дослідників в області полімерної хімії привертають розробки блоккополімерних систем на основі реакційноздатних олігомерів, які дають змогу істотно змінювати властивості отверднених матеріалів. Найбільш перспективний метод синтезу БКП – використання олігомерних ініціюючих систем (олігомерних ініціаторів). Цей метод дає змогу отримувати БКП, що містять блоки різної природи, такі як полімеризаційні та поліконденсаційні, аморфні та кристалічні, карболанцюгові, гетероланцюгові та ін., а також вводити з олігомерним ініціатором чітко охарактеризовані за

структурою і молекулярними масами блоки [3–9].

На сьогодні активно проводяться дослідження з використання рослин для розширення сировинної бази хімічної промисловості, що сприяє вирішенню проблеми утилізації відходів сільськогосподарського виробництва, а також дає змогу отримувати нові полімерні матеріали на основі екологічно чистої, природно відновлюваної, відносно дешевої сировини. Створення полімерних композитів з використанням функціоналізованих похідних природних сполук як полімерної основи, активних наповнювачів, модифікаторів комплексної дії і т. д. – важливі напрями використання наукових розробок для практичного застосування в різних галузях промисловості. У цьому аспекті рослинні олії викликають значний інтерес для використання у полімерній хімії як вихідна сировина для синтезу та модифікації [10–17] поліетерів, поліестерів, поліуретанів, поліепоксидів та інших класів багатотоннажних полімерів, які на сьогодні отримують на основі нафтової сировини.

Таблиця 1. Основні характеристики вихідних речовин

<p>дарокур 1173</p> <p>Іракур 2959</p> <p>ізофорондіізоціанат</p> <p>рицинова олія</p> <p>вінілпіролідон</p> <p>2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)</p>	<p>CAS Number 7473-98-5</p> <p>$T_{пл} = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>$T_{кип} = 80\text{--}81\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>Щільність: 1,08 г/см³</p> <p>CAS Number 106797-53-9</p> <p>$T_{кип} = 86,5\text{--}89,5\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>Щільність: 1,284 г/см³ за $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>CAS Number 4098-71-9</p> <p>Вміст NCO груп: 37,4–37,6 %</p> <p>Показник заломлення $n_{d20} = 1,483$</p> <p>$T_{кип} = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>Щільність: 1,058–1,064 г/см³</p> <p>В'язкість: 97,6 Па·с (50 °C)</p> <p>Щільність: 0,951–0,966 г/см³</p> <p>$T_{пл}$: от -8 до -18 °C</p> <p>Показник заломлення $n_D^{20} = 1,477\text{--}1,480$</p> <p>Гідроксильне число = 4,9–5,12 %</p> <p>CAS Number 88-12-0</p> <p>$T_{кип} = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>$T_{пл} = 23\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>CAS Number 868-77-9</p> <p>Показник заломлення $n_D^{20} = 1,453$</p> <p>Щільність: 1,073 г/см³ за $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>
---	--

Метод радикальної полімеризації за останні роки переважає серед інших методів синтезу полімерів і БКП. З'являються нові і розвиваються існуючі методи ініціювання радикальної полімеризації, серед яких найбільш часто застосовують термо- та фотоініціювання. Фотоініційовану полімеризацію широко використовують у промисловості, особливо для отримання покриттів, оскільки це дає можливість істотно спростити синтез БКП за рахунок зменшення часу, зниження температури та тиску [18].

Метою нашої роботи була розробка методів синтезу природно-синтетичних БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) фотоініційованою радикальною полімеризацією та дослідження їхніх властивостей як покриттів.

Експериментальна частина

Матеріали.

Для синтезу олігомерних фотоініціаторів і БКП були використані 2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА) виробництва Merck, аліфатичний ізофорондіізоціанат (ІФДІ) виробництва Merck, 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-он (дарокур 1173, ДР-1173) та 1-[4-(2-гідроксіетокси)-феніл]-2-гідрокси-2-метил-1-пропан-1-он (іракур 2959, ІР-2959) виробництва Ciba AG. Рицинова олія (РО) виробництва Україна (Лубнифарм, ПАО, м. Лубни, Полтавська обл.) попередньо висушена шляхом відгону під вакуумом азеотропної суміші води з бензолом.

Синтез мономерного фотоініціатора на основі дарокуру-1173.

Фотоініціатор з ізоціанатною групою (ДРІФ) отримували при взаємодії ДР-1173 з аліфатичним ізофорондіізоціанатом за мольного співвідношення ДР:ІФДІ = 1:1. Реакція відбувалась при перемішуванні за температури 60 °С протягом 24 год (без каталізатора) або за кімнатної температури (20 °С) протягом 5 год при перемішуванні за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова. Закінчення реакції контролювали титрометричним методом (% NCO-груп – 12,5, теоретичний % NCO-груп – 11,73). Вихід кількісний.

Синтез мономерного фотоініціатора на основі іракуру-2959.

Фотоініціатор з ізоціанатними групами (ІРІФ) отримували при взаємодії ІР-2959 з

аліфатичним ІФДІ за мольного співвідношення ІР:ІФДІ = 1:2. Реакція відбувалась за температури 30 °С протягом 4 год при перемішуванні за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова. Закінчення реакції контролювали титрометричним методом (визначено % NCO-груп – 12,54; розраховано % NCO-груп – 12,57). Вихід кількісний.

Синтез ізоціанатоксіетилметакрилату.

У синтезі ізоціанатоксіетилметакрилату ГЕМАІФ використаний 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) та аліфатичний ІФДІ. Реакцію проводили за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова за температури 80 °С протягом 2,5 год. Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зменшенням смуги NCO-груп на 50 %. Кількість NCO-груп у ГЕМАІФ з кінцевими ізофорондіізоціанатними групами додатково визначали титруванням з дибутиламіном.

Синтез рицинової олії з оксіетилметакрилатними групами.

Для прищеплення до рицинової олії монометакрилового естеру етиленгліколю ізофорондіізоціанатою групою до РО додавали ГЕМАІФ за співвідношення на 1 моль РО 1,5 моля ГЕМАІФ. Реакцію проводили за температури 50 °С без каталізатора протягом 3 діб. Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зникненням смуги поглинання NCO-груп.

Синтез олігомерних фотоініціаторів рицинової олії

Для синтезу олігомерного фотоініціатора рицинової олії з використанням 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-ону (ОФІ РОДР) отриманий фотоініціатор ДРІФ прищеплювали до РО за співвідношення РО:ДРІФ=1:1. Реакцію проводили на масляній бані за температури 70 °С за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова протягом 5 год. Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зникненням смуги поглинання NCO-груп.

Для синтезу олігомерного фотоініціатора РО (ОФІ РОІР) з використанням 1-[4-(2-гідроксіетокси)-феніл]-2-гідрокси-2-метил-1-пропан-1-ону фотоініціатор ІРІФ прищеплювали до рицинової олії за співвідношення РО:ІРІФ=2:1. Реакцію проводили за температури 70 °С за наявності каталізатора дибутилдилаурату олова протягом 5 год. Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зникненням смуги поглинання NCO-груп.

Синтез природно-синтетичного блоккополімеру на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) з використанням ініціатора дарокуру-1173.

Для синтезу природно-синтетичного блоккополімеру на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) (БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП)) до рицинової олії з прищепленим оксіетилметакрилатом РО-ГЕМАІФ додавали вінілпіролідон за мольного співвідношення ГЕМАІФ:ВП=1:100 та 3 % фотоініціатора 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-ону (ДР-1173). Фотоініційовану полімеризацію проводили у чашці Петрі ($l=0,01$ м), на відстані від лампи 0,2 м. Джерелом випромінювання була ртутна лампа високого тиску ДРТ-1000. Потужність випромінювання 8 Вт/м².

Синтез природно-синтетичних блоккополімерів на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) з використанням олігомерних фотоініціаторів

Для синтезу БКП методом фотоініційованої радикальної полімеризації до розчину в бензолі ОФІ РОДР додавали вінілпіролідон і ГЕМА за співвідношення ОФІ:вінілпіролідон:ГЕМА=1:100:1 та ОФІ:вінілпіролідон:ГЕМА=1:80:20. Реакцію проводили в термостаті за постійної температури 25 °С на відстані 20 см від джерела УФ-випромінювання. Як джерело УФ-випромінювання була використана лампа ДРТ-1000, яка має лінійний спектр випромінювання. Процес полімеризації тривав 60 хв. За процесом полімеризації сліdkували методом ІЧ-спектроскопії за зменшенням інтенсивності смуги коливань подвійних зв'язків вінілпіролідону з максимумом 1630 см⁻¹. Після закінчення процесу полімеризації отриманий БКП сушили на вакуумній установці для видалення розчинника та вінілпіролідону, що не прореагував.

Для синтезу БКП з використанням ОФІ РОІР до розчину в бензолі ОФІ РОІР додавали вінілпіролідон і ГЕМА за співвідношення ОФІ:вінілпіролідон:ГЕМА=1:100:1. Реакцію проводили за тих же умов, що при використанні ОФІ РОДР.

Методи дослідження

Хімічну будову синтезованих ОФІ досліджували методами ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри

знімали на ІЧ-Фур'є спектрометрі Tensor 37 (Bruker, Німеччина) методом роздавленої краплі між вікнами КВг.

Твердість покриття вимірювали за допомогою маятникового приладу типу ПМЛ. Суть методу полягає у визначенні часу (числа коливань), протягом якого амплітуда згасаючих коливань маятника, розміщеного на покритті, зменшується на задану величину [19].

Міцність плівок БКП при ударі досліджували методом, оснований на визначенні максимальної висоти, при падінні з якої вантаж певної маси не викликає механічних пошкоджень на поверхні пластинки з покриттям [20].

Досліджено еластичність плівок БКП при згині металевієї пластини. Метод полягає у визначенні мінімального діаметра металевого циліндричного стрижня, згинання на якому металевієї пластинки з нанесеним шаром покриття не викликає механічного руйнування або відшаровування плівки [21].

Адгезію отриманих БКП визначали методом решітчастих надрізів [22].

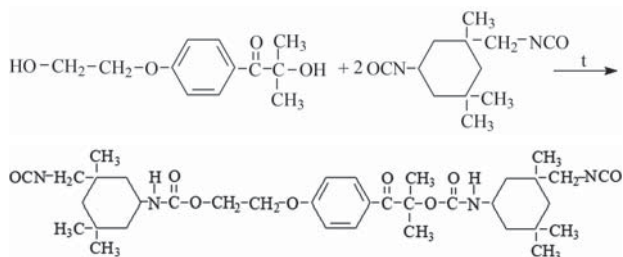
Для встановлення часу висихання вимірювали проміжок часу, протягом якого досягався ступінь висихання покриття БКП до відлипу [23].

Результати дослідження та їх обговорення

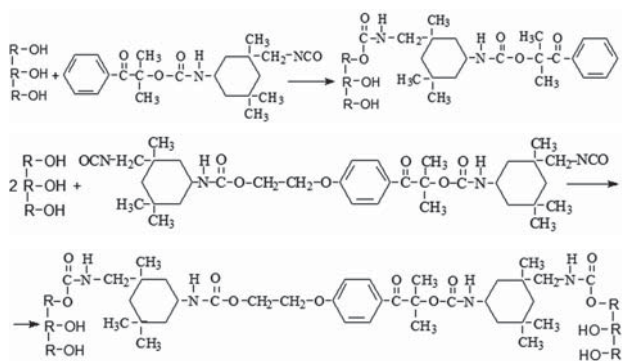
Розроблено методи синтезу природно-синтетичних БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) фотоініційованою радикальною полімеризацією на основі мономерних та олігомерних фотоініціаторів.

Олігомерні фотоініціатори отримано з використанням РО та мономерних фотоініціаторів з ізоціанатними групами. Спочатку синтезовано мономерні монофункціональний та біфункціональний фотоініціатори. Монофункційний фотоініціатор ДРІФ з ізоціанатною групою отримували взаємодією 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-ону (ДР-1173) з аліфатичним ізофорондіізоціанатом за мольного співвідношення 1:1 [15]. Біфункційний фотоініціатор ІРІФ з ізоціанатними групами отримували взаємодією 1-[4-(2-гідроксіетокси)-феніл]-2-гідрокси-2-метил-1-пропан-1-ону (ІР-2959) з ізофорон-

діізоціанатом за мольного співвідношення 1:2, за такою схемою:



Для синтезу олігомерних фотоініціаторів рицинової олії ОФІ РОДР та ОФІ РОІР отримані фотоініціатори ДРІФ і ДРІР прищеплювали до РО за співвідношення РО:ДРІФ=1:1 і РО:ІРІФ=2:1 за такими схемами:



де: R – рицинова олія.

Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження будови мономерних фотоініціаторів з ізоціанатними групами та олігомерних фотоініціаторів (рис. 1, 2).

В ІЧ-спектрі РО (рис. 1, крива 1) спостерігається широка смуга валентних коливань ОН-груп з максимумом 3400 см⁻¹. Смуга з максимумом 3008 см⁻¹ належить до валентних коливань

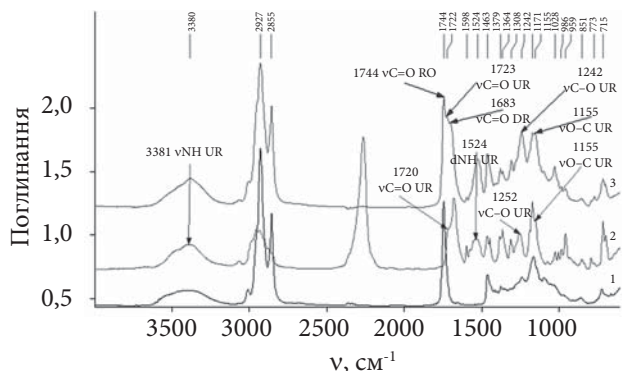


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – РО; 2 – фотоініціатор з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ; 3 – ОФІ РОДР

СН-груп при подвійному зв'язку. Деформаційним коливанням –С=C– відповідає смуга з максимумом 1655 см⁻¹. В спектрі спостерігаються смуги валентних коливань СН-груп з максимумами 2927 і 2555 см⁻¹, деформаційних коливань СН-груп ланцюга з максимумами 1464, 1420, 1380 і 1353 см⁻¹ та інші види коливань СН-груп в області 600–900 см⁻¹. Крім цього, в спектрі наявні смуги валентних коливань зв'язків С=О естерних груп з максимумом 1745 см⁻¹; смуги валентних коливань зв'язків –О–С– естерних груп РО з максимумами 1242 і 1166 см⁻¹ та смуга валентних коливань гідроксильної групи з максимумом 1092 см⁻¹.

В ІЧ-спектрі фотоініціатора з кінцевою ізоціанатною групою ДРІФ (рис. 1, крива 2) наявні смуги поглинання валентних коливань NH-зв'язків уретанових груп [24, 25], що утворилися, в області 3612–3205 см⁻¹ з максимумом 3380 см⁻¹, смуга поглинання деформаційних коливань –NH-зв'язків уретанових груп при 1524 см⁻¹ та смуга поглинання валентних коливань –С–О-зв'язків уретанової групи з максимумом 1252 см⁻¹ і –О–С-зв'язків уретанової групи з максимумом 1155 см⁻¹. Спостерігається смуга поглинання валентних коливань С=О-зв'язків уретанової групи за 1720 см⁻¹, що утворилась внаслідок реакції між гідроксильними ДР-1173 та ізоціанатними групами ІФДІ, а також смуга з максимумом 1683 см⁻¹, яка належить до поглинання коливань зв'язку С=О ДР-1173.

Спектроскопічні дослідження ОФІ РОДР (рис. 1, крива 3) підтвердили утворення олігомерного ініціатора за рахунок взаємодії гідроксильних груп РО та ізоціанатних груп ДРІФ з

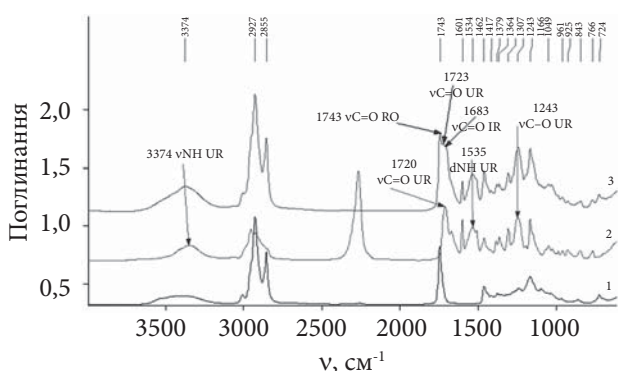


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 – РО; 2 – фотоініціатор з кінцевою ізоціанатною групою ІРІФ; 3 – ОФІ РОІР

утворенням уретанових груп. Смуга ν_{NH} уретанових груп з максимумом 3381 cm^{-1} збільшилася, як і відповідна їй смуга δ_{NH} уретанових груп з максимумом 1524 cm^{-1} . Поряд зі смугою $\nu_{\text{C=O}}$ -зв'язків уретанової групи 1720 cm^{-1} , що спостерігається у ДРІФ, з'явилася нова смуга $\nu_{\text{C=O}}$ -зв'язків уретанової групи, яка утворилася між РО та ДРІФ. Крім цього, збільшилися смуги валентних коливань $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ зв'язків уретанової групи 1242 та 1155 cm^{-1} . Такі ж зміни спостерігаються при утворенні ОФІ РОІР (рис. 2).

На основі ОФІ РО та мономерів вінілпіролідону і ГЕМА методом фотоініційованої радикальної полімеризації було синтезовано БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон). При використанні ОФІ РОДР отримано БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА за двох мольних співвідношень ОФІ РОДР:ВП:ГЕМА=1:100:1 та ОФІ РОДР:ВП:ГЕМА=1:80:20. При використанні ОФІ РОІР отримано БКП (РОІР)-ПВП-ГЕМА за мольного співвідношення ОФІ РОІР:ВП:ГЕМА=1:100:1. Будову отриманих БКП було досліджено методом ІЧ-спектроскопії (рис. 3). Показано, що вони мають смуги, характерні як для РО, так і для ПВП. Через наявність блока ПВП у всіх БКП змінилась інтенсивність смуг поглинання валентних коливань C-H -зв'язків в області $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ у порівнянні з ОФІ. З'явилися нові смуги поглинання деформаційних коливань C-H -зв'язків з максимумами 1494 , 1463 , 1440 , 1424 та 1376 cm^{-1} в області $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, які характерні для ПВП. Оскільки БКП

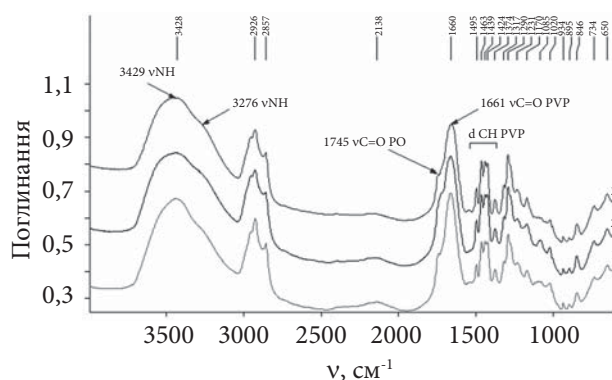
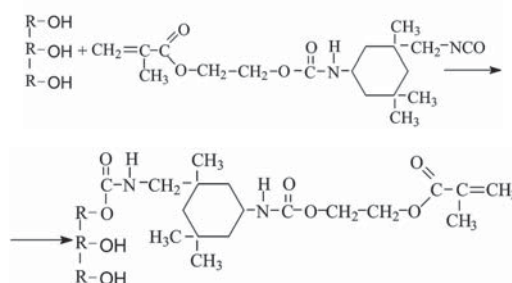


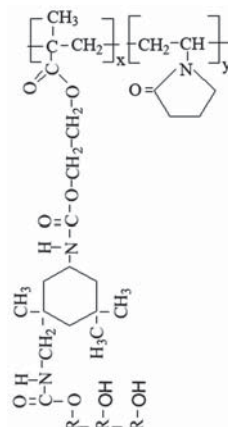
Рис. 3. ІЧ-спектри: 1 – БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1; 2 – БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:80:20; 3 – БКП (РОІР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1

відрізняються кількістю вінілпіролідону, то у спектрах спостерігаються зміни співвідношення між інтенсивностями смуг коливань ПВП і РО.

Розроблено новий метод синтезу БКП рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) з використанням РО з прищепленим оксіетилметакрилатом. Для отримання модифікованої РО спочатку був синтезований ізоціанатоксіетилметакрилат на основі монометакрилового етеру етиленгліколю та аліфатичного ізофорондіізоціанату. Потім отриманий ізоціанатоксіетилметакрилат прищеплювали до РО за рахунок взаємодії гідроксильних груп РО з ізоціанатними групами ГЕМАІФ. Реакція відбувалася за такою схемою:



Для синтезу природно-синтетичного БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) (БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП)) фотоініційованою радикальною полімеризацією до РО з прищепленим оксіетилметакрилатом РО-ГЕМАІФ додавали вінілпіролідон за мольного співвідношення РО-ГЕМАІФ:ВП=1:100 та 3 % фотоініціатора 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-ону (ДР-1173). Отримали БКП такої структури:



Отримано твердий прозорий БКП (вихід 97 %) з невеликою домішкою гомополімеру

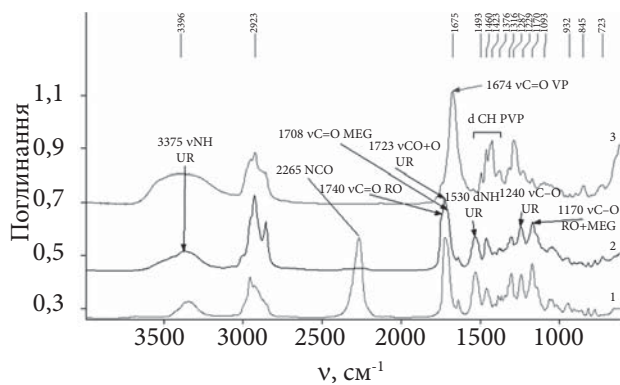


Рис. 4. ІЧ-спектри: 1 – ізоціанатоксіетилметакрилат ГЕМАІФ; 2 – олігомер РО-ГЕМАІФ; 3 – БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП

полівінілпіролідону, який відмили водою та етилацетатом, що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

Дослідження будови отриманих продуктів методом ІЧ-спектроскопії показало, що у спектрі оксіетилметакрилату з ізофоронізоціанатною групою ГЕМАІФ (рис. 4, крива 1) спостерігається смуга валентних коливань ізоціанатної групи з максимумом 2265 см⁻¹ та смуга коливань –С=C– подвійного зв’язку з максимумом 1639 см⁻¹.

У спектрі РО з прищепленим оксіетилметакрилатом (рис. 4, крива 2) спостерігаються смуги, характерні як для РО, так і для монометакрилового етеру етиленгліколю, пов’язані між собою уретановими групами, що утворилися. Це смуга валентних коливань уретанової N–H-групи за 3375 см⁻¹, смуга деформаційних коливань уретанової N–H-групи за 1530 см⁻¹, смуга валентних коливань C–O– уретанових груп із максимумом 1240 см⁻¹, смуга валентних коливань C–O– етерних груп РО та ГЕМА з максимумом 1170 см⁻¹. Смуги валентних коливань C=O-груп естерних та уретанових груп можуть входити в складну смугу коливань в області 1660–1770 см⁻¹ з максимумом 1723 см⁻¹

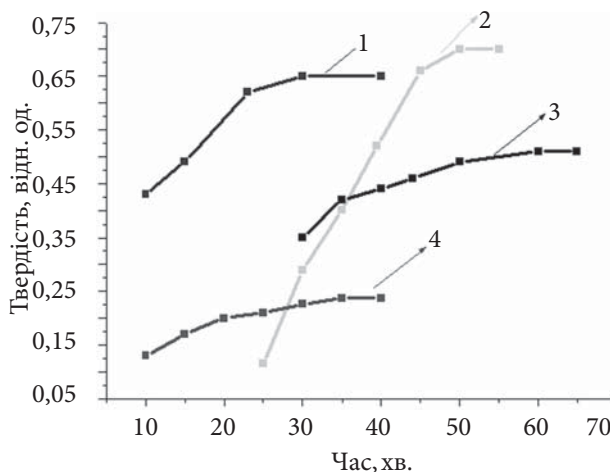


Рис. 5. Твердість БКП: 1 – БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1; 2 – БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:80:20; 3 – БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП+Др 3%; 4 – БКП (РОІР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1

(C=O уретанова) та плечами 1730 см⁻¹ (РО) і 1708 см⁻¹ (ГЕМА). Смуга коливань подвійного зв’язку з максимумом 1639 см⁻¹ підтверджує наявність оксіетилметакрилату.

В спектрі БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП з’явилися смуги, характерні для ПВП. Це смуга валентних коливань –NH-зв’язків з максимумом 3275 см⁻¹, відповідна смуга деформаційних коливань –NH-зв’язків з максимумом 1544 см⁻¹ та смуга валентних коливань C=O-зв’язків з максимумом 1674 см⁻¹. Смуга валентних коливань C=O-зв’язків полівінілпіролідону розташована поряд з уретановими групами з максимумом 1722 см⁻¹. У спектрі наявні три смуги деформаційних коливань груп СН з максимумами 1460, 1423 та 1376 см⁻¹, характерні для ПВП. Все це підтверджує утворення БКП рицинова олія-(оксіетилметакрилат-вінілпіролідон).

Всі отримані БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) досліджено як покриття. Встановлені зміни твердості покриттів у часі за маятниковим

Таблиця 2. Властивості блоккополімерів рицинова олія-(оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) як покриттів

Найменування показника	Блоккополімери			
	(РОДР)-ПВП-МЕГ 1/100/1	(РОДР)-ПВП-МЕГ 1/80/20	(РОІР)-ПВП-МЕГ 1/100/1	(РО+МЕГІФ)- ПВП+ДР 3%
Міцність при ударі, см	50	50	45	40
Еластичність плівки при згині металевої пластини, мм	1	1	1	2
Адгезія, бали	3	1	1	2
Твердість покриття, відн. од.	0,60	0,51	0,22	0,69
Час висихання (відлип), хв	10	20	20	20

приладом (рис. 5, табл. 2) в процесі синтезу БКП. Для цього вихідні суміші ОФІ з мономерами наносили на скло, а потім опромінювали під лампою ДРТ-1000.

Як видно з досліджень, найбільшу твердість мають БКП, отримані на основі олігомерного фотоініціатора РО з ДР (криві 1, 2). При цьому, чим більша кількість оксіетилметакрилату, тим вищі значення твердості покриття. Твердість покриття на основі БКП, синтезованого з використанням мономерного фотоініціатора, трішки нижча. БКП, отриманий на основі ОФІ РОІР з ірґакуром-2959, має значно меншу твердість, оскільки містить більшу кількість блоків РО. За швидкістю твердіння отримані БКП можна розташувати у такий ряд: БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:80:20 > БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1 > БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП +ДР-1173 3% > БКП (РОІР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1.

Як видно з табл. 2, міцність при ударі для БКП, отриманих з використанням олігомерного ініціатора РОДР, однакова незалежно від кількості оксіетилметакрилату. Це, ймовірно, пов'язано з основним вкладом у цей показник РО, яка як еластична матриця стримує розтріскування покриття. Для БКП, отриманого на основі олігомерного ініціатора РОІР і для БКП (РО+ГЕМАІФ)-ПВП+ДР-1173 3%, синтезованого з використанням мономерного ініціатора ДР, цей показник трішки менший, можливо, за рахунок нерівномірного розподілу еластичних (РО) і жорстких блоків (ГЕМА та ПВП).

Всі БКП мають хорошу еластичність, імовірно, за рахунок вмісту РО. Адгезія до металевої пластини має істотні відмінності. БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА 1:100:1 із невеликим вмістом оксіетилметакрилату відрізняється поганою адгезією на відміну від БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА = 1:80:20 і БКП (РОІР)-ПВП-ГЕМА = 1:100:1. Дослідження твердості покриття показало, що БКП (РОІР)-ПВП-ГЕМА = 1:100:1 має найменшу твердість, що пов'язано з більшою кількістю РО, ніж у БКП, які синтезовані

на основі ДР-1173.

Найбільш оптимальне покриття з БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА = 1:80:20, оскільки за хорошої міцності при ударі, еластичності плівки при згині металевої пластини та твердості, має ще й високу адгезію до металу.

Висновки

В результаті проведеної роботи розроблено методи синтезу природно-синтетичних БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) фотоініційованою радикальною полімеризацією. Синтезовано олігомерні фотоініціатори на основі 2-гідрокси-2-метил-феніл-пропан-1-ону та 1-[4-(2-гідроксіетокси)-феніл]-2-гідрокси-2-метил-1-пропан-1-ону з ізоціанатними групами, які прищеплювались до РО. Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження будови мономерних фотоініціаторів з ізофоронізоціанатними групами та олігомерних фотоініціаторів. Отримані БКП на основі олігомерних фотоініціаторів РО за різних мольних співвідношень оксіетилметакрилат – ВП і БКП на основі РО з прищепленим оксіетилметакрилатом та мономеру вінілпіролідону (ВП) і мономерного фотоініціатора дарокура 1173. Будову БКП підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено зміни твердості покриттів у часі за маятниковим приладом у процесі отримання БКП. Показано, що чим більша кількість оксіетилметакрилату, тим вищі значення твердості покриттів. Дослідження властивостей отриманих природно-синтетичних БКП на основі рицинової олії та мономерів (оксіетилметакрилат-вінілпіролідон) показало, що всі вони можуть бути використані як покриття, але найбільш оптимальне покриття з БКП (РОДР)-ПВП-ГЕМА = 1:80:20, оскільки за хорошої міцності при ударі, еластичності плівки при згині металевої пластини та твердості, має ще й хорошу адгезію до металу.

REFERENCES

1. Noshay A., McGrath J. E. Block copolymers (Rus.). M: Mir, 1980: 478.
2. Alexandridis P., Lindman B. Amphiphilic Block Copolymers. Elsevier Science, 2000: 448. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82441-7.X5000-2>.
3. Furukawa J., Takamori S., Yamashita S. Preparation of block copolymers with a macro-azobitrile as an initiator. *Angew. Makromol. Chem.*, 1967. **1**, no. 1: 92–104. <https://doi.org/10.1002/apmc.1967.050010107>

4. Ueda A., Nagai S. Macroinitiators including syntheses and applications of block copolymers derived therefrom. *Macromolecular Design: Concept and Practice*. Polymer Frontiers, Int. Inc., New York., 1994: 265–312.
5. 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>
6. Harikrishna R., Ponrathnam S., Rajan C.R. Photopolymerization kinetics of bis-aromatic based urethane acrylate macromonomers in the presence of reactive diluent. *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77**, no. 1: 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.006>.
7. 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. *Polymer journal*, 2017, **39**, no. 3: 195–201.
8. 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>
9. 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.
10. Abbasia A., Nasefa M., Yahya W. Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with elemental sulfur: A new promising route for bio-based polymers. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2019, **13**: 1000158. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100158>.
11. Ataei S., Khorasani S., Neisiany R. Biofriendly vegetable oil healing agents used for developing self-healing coatings: A review. *Progress in Organic Coatings*, 2019, **129**: 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.012>
12. Sharma Vinay, Kundu P.P. Addition polymers from natural oils. A review *Progress in Polymer Science*, 2006, **31**, no. 11: 983–1008. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.012>.
13. Günera F. Seniha, Yağcıb Yusuf, Erciyesa A. Tuncer. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 2006, **31**, no. 7: 633–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>
14. Miao, S., Wang, P., Su, Z., Zhang, S. Vegetable oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 2014, **10**, no. 4: 1692–1704. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>.
15. Karak N. Polyamides, polyolefins and other vegetable oil-based polymers. *Properties, Processing and Applications*: Woodhead Publishing Limited, 2012: 208–225. <https://doi.org/10.1533/9780857097149.208>
16. Maintaining organic compounds in photochemistry. *Ed. G.O. Becker*. L.: Chemistry (Rus.), 1976: 384.
17. 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>
18. Busko N., Grishchenko V., Barantsova A., Kochetova Ya, Gudzenko N. Synthesis and properties of silicone oligomeric photoinitiators. *Polymer journal (Ukr.)*, 2019, **41**, no 3: 179–189. <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.03.179>
19. GOST 5233-89 Materialy` lakokrasochny`e. Metod opredeleniya tverdosti pokry`tij po mayatnikovomu priboru. M.: Izd-vo standartov, 1989: 6.
20. GOST 4765-73 Materialy` lakokrasochny`e. Metod opredeleniya prochnosti pri udare. M.: Izd-vo standartov, 1973: 9.
21. GOST 6806-73 Materialy` lakokrasochny`e. Metod opredeleniya e`lastichnosti plenki pri izgibe. M.: Izd-vo standartov, 1973: 5.
22. GOST 15140-78 Materialy` lakokrasochny`e. Metod opredeleniya adgezii. M.: Izd-vo standartov, 1978: 8.
23. GOST 19007-73 Materialy` lakokrasochny`e. Metod opredeleniya vremeni i stepeni vy`sy`khaniya. M.: Izd-vo standartov, 1973: 5.
24. Silverstein R., Bassler G., Moril T. *Spectrometric identification of organic compounds (Rus.)*. M: Mir, 1977: 590.
25. Semenovich G.M., Khramova T.S. *Handbook of the physical chemistry of polymers*. Kiev: Sciences. Dumka (Rus.). 1985, **3**: 589.

Received 23.06.2020

Н.А. Бусько,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

В.К. Грищенко,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

E-mail: oligomer8@bigmir.net

А.В. Баранцова,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Я.В. Кочетова,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Н.В. Гудзенко,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

E-mail: n.hudzenko@gmail.com

С.Н. Остапюк,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

П.М. Давискиба,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

ПРИРОДНО-СИНТЕТИЧЕСКИЕ БЛОКСОПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОМЕРНЫХ ФОТОИНИЦИАТОРОВ

Разработаны методы синтеза природно-синтетических блоксополимеров (БСП) на основе касторового масла и мономеров (оксиэтилметакрилат-винилпирролидон) фотоиницированной радикальной полимеризацией и изучены их свойства. Синтезированы олигомерные фотоинициаторы на основе 2-гидрокси-2-метил-фенилпропан-1-она (дарокур 1173) и 1-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-2-гидрокси-2-метил-1-пропан-1-она (иргакур 2959) с изофорондиизоцианатными группами, которые прививались к касторовому маслу (КМ). Были получены БСП на основе олигомерных фотоинициаторов КМ при различных мольных соотношениях олигомерный фотоинициатор/оксиэтилметакрилат/винилпирролидон и БСП на основе КМ с привитым монометакриловым эфиром этиленгликоля, мономера винилпирролидона (ВП) и мономерного фотоинициатора дарокур-1173. Строение БСП подтверждено методом ИК-спектроскопии. Исследованы изменения твердости покрытий во времени маятниковым прибором в процессе получения БСП. Показано, что чем больше доля оксиэтилметакрилата, тем выше твердость покрытий. Прочность при ударе для БСП, полученных с использованием олигомерного инициатора КМ-дарокур, одинакова, независимо от количества оксиэтилметакрилата. Это связано с основным вкладом в этот показатель КМ, которое как эластичная матрица сдерживает растрескивание покрытий. Все БСП имеют хорошую эластичность, вероятно, за счет присутствия блока КМ. Исследование свойств полученных природно-синтетических БСП на основе КМ и мономеров (оксиэтилметакрилат-винилпирролидон) показало, что все они могут быть использованы в качестве покрытий, но наиболее оптимальным является покрытие из БСП, в котором 20 % оксиэтилметакрилата, поскольку при хорошей прочности при ударе, эластичности пленки при изгибе металлической пластины и твердости, имеет еще и хорошую адгезию к металлу.

Ключевые слова: блоксополимеры, олигомерные фотоинициаторы, касторовое масло, оксиэтилметакрилат, винилпирролидон, радикальная фотополимеризация.

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

Ya.V. Kochetova,

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

E-mail: n.hudzenko@gmail.com

S.N. Octapyuk,

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

P.M. Davyskyba,

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

NATURAL-SYNTHETIC BLOCK COPOLYMERS OBTAINED USING OLIGOMERIC PHOTOINITIATORS

The aim of the work was to develop methods for the synthesis of natural-synthetic block copolymers (BCP) castor oil-(acrylate-vinylpyrrolidone) photoinduced radical polymerization and study of the properties. Synthesized oligomeric photoinitiators using 2-hydroxy-2-methyl-phenyl-propan-1-one (Darocur 1173) and 1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one (Irgacur 2959) with isophorondiisocyanate groups, which were grafted onto castor oil. BCPs were prepared based on oligomeric photoinitiators of castor oil at various molar ratios of oligomeric photoinitiator/acrylate/vinylpyrrolidone and BCP based on castor oil grafted with ethylene glycol monomethacrylic ester, vinylpyrrolidone monomer (VP) and monomeric photoinitiator Darocur 1173. The structure of block copolymers is confirmed by IR spectroscopy. Changes in the hardness of coatings over time by a pendulum device in the process of producing block copolymers are investigated. It is shown that the greater the proportion of acrylate, the higher the hardness of the coating. The impact strength for BCPs obtained using an oligomeric initiator, the castor oil-Darocur is the same, regardless of the amount of acrylate. This is due to the main contribution to this index of castor oil, which, as an elastic matrix, inhibits cracking of coatings. All BCPs have good elasticity, probably due to the castor oil block. The study of the properties of the obtained natural-synthetic block copolymers of castor oil-(acrylate-vinylpyrrolidone) showed that all of them can be used as coatings, but the optimal coating is BCP with 20 % acrylate, since at good strength at impact, film elasticity when bending a metal plate and hardness, also has very good adhesion to metal.

Key words: *block copolymers, oligomeric photoinitiators, castor oil, acrylate, vinylpyrrolidone, radical photopolymerization.*