



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102656** (13) **U**  
(51) МПК (2015.01)  
**C08F 110/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2015 04882</b>	(72) Винахідник(и): <b>Грищенко Володимир Костянтинович (UA), Бусько Наталія Анатоліївна (UA), Баранцова Антоніна Вікторівна (UA), Кочетова Ярослава Василівна (UA), Сільченко Юрій Олексійович (UA), Гудзенко Наталія Василівна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>19.05.2015</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.11.2015</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.11.2015, Бюл.№ 21</b>	(73) Власник(и): <b>ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160 (UA)</b>

**(54) РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ОЛІГОМЕРИ З КІНЦЕВИМИ ІЗОЦІАНАТНИМИ ГРУПАМИ ЯК ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ**

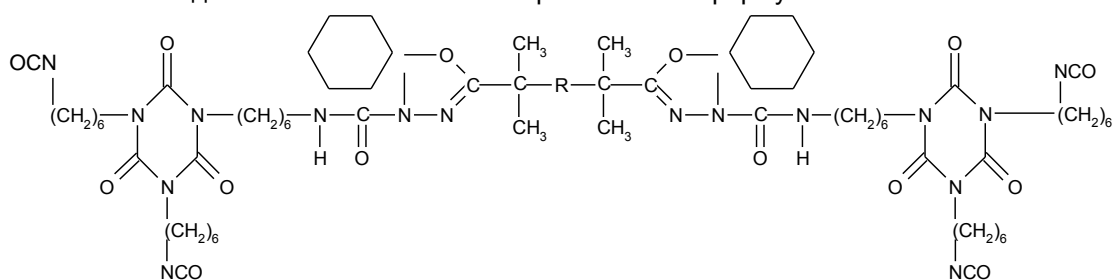
**(57) Реферат:**

Реакційноздатні олігомери з кінцевими ізоціанатними групами як вихідні речовини для композиційних полімерних матеріалів.

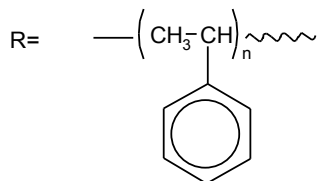
**UA 102656 U**



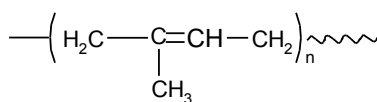
Корисна модель належить до реакційноздатних олігомерів з кінцевими ізоціанатними групами на основі дієнових і вінільних мономерів загальної формули:



де



A



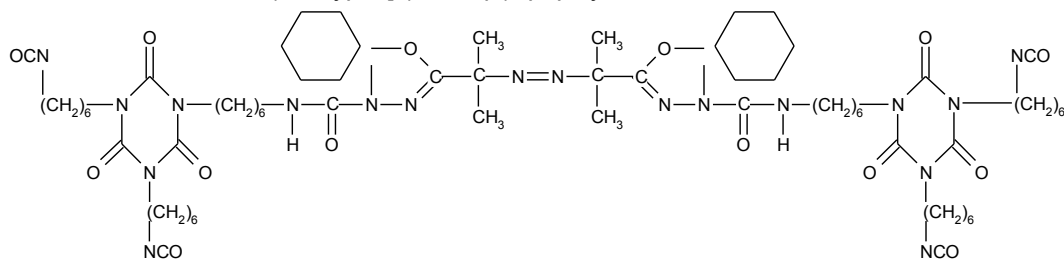
Б

5

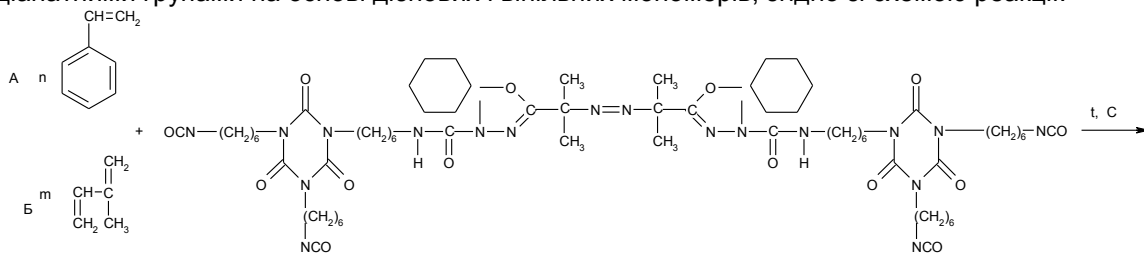
як вихідні речовини для композиційних полімерних матеріалів, призначених для застосування в хімічній промисловості.

Відомі олігомери з кінцевими функціональними групами (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NCO), які одержані методами радикальної полімеризації та кополімеризації дієнів з різними вінільними мономерами при ініціюванні процесу ініціаторами, що містять в радикалах відповідні функціональні групи, наприклад, азо-біс-ізобутирогідразидні, азо-біс-ізобутирогідразонні, амідні, ізофоронізоціанатні та інш. [1-4].

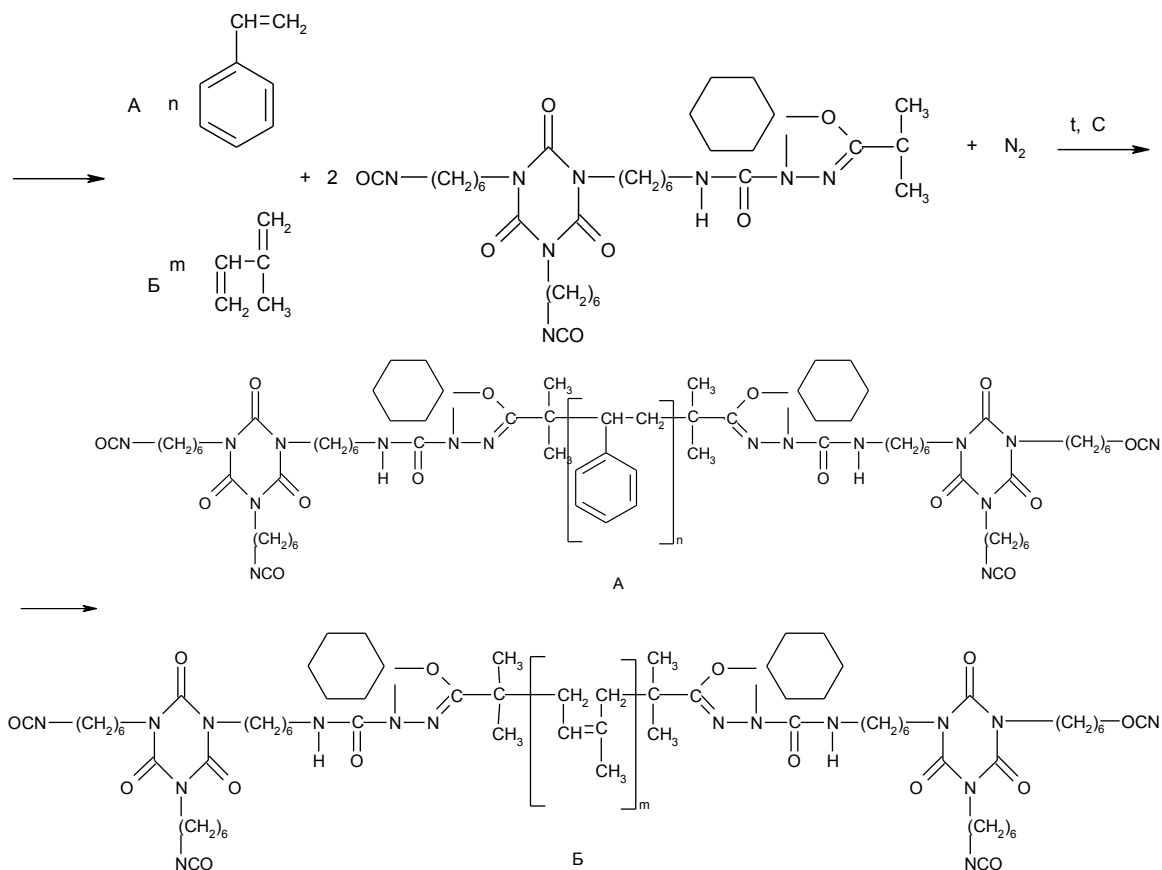
Задачею корисної моделі є отримання реакційноздатних олігомерів з кінцевими ізоціанатними групами. Для цього як ініціатор використовують синтезований азо-біс-ізобутирооксадіазолінілциклогексил-карбамат-(1-гексаметилен-3,5-дигексаметиленізоціанат)ціанурат] (ТЛ-ГЦГ) формули:



Поставлена задача вирішується синтезом реакційноздатних олігомерів з кінцевими ізоціанатними групами на основі дієнових і вінільних мономерів, згідно зі схемою реакції:



20



Контроль за завершенням реакції здійснюють методом ІЧ-спектроскопії.

- 5 В ІЧ-спектрах (креслення)- ІЧ-спектри: олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами, одержаного методом термолімеризації (1), олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами, одержаного методом фотополімеризації (2), при мольних співвідношеннях  $[M]/[I]=100/1$  реакційноздатних олігомерів з кінцевими ізоціанатними групами, синтезованих методами термо- та фотополімеризації, спостерігаються смуги поглинання валентних коливань  $-NCO$  груп при  $2271\text{ см}^{-1}$ , широка складна смуга поглинання в області  $(1615-1770)\text{ см}^{-1}$  з максимумами  $1647\text{ см}^{-1}$  (валентні коливання  $-C=O$  груп) та  $1691\text{ см}^{-1}$  (деформаційні коливання  $-NH$  груп), смуги поглинання деформаційних коливань  $-CH$  груп фенільного кільця олігостиролу з максимумами  $698\text{ см}^{-1}$  та  $758\text{ см}^{-1}$ , смуги коливань груп  $C=C$  фенільного кільця олігостиролу з максимумами  $1584\text{ см}^{-1}$  та  $1601\text{ см}^{-1}$ , смуги валентних коливань  $-CH$  груп фенільного кільця олігостиролу в області  $(2800-3200)\text{ см}^{-1}$  з максимумами  $3026\text{ см}^{-1}$ ,  $3060\text{ см}^{-1}$ ,  $3083\text{ см}^{-1}$ .

- 15 Методом термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації стиролу та ізопрену при ініціюванні ТЛ-ГЦГ були отримані олігомери з ізоціанатними кінцевими групами. Термополімеризацію проводили у розчині бензолу за температури  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 20 годин при різних мольних співвідношеннях між мономером та ініціатором. Фотоініційовану полімеризацію проводили при незмінних умовах: в скляних кюветах ( $l=0,01\text{ м}$ ), в термостаті за  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , на відстані від лампи  $h=0,2\text{ м}$ . Джерелом випромінювання при синтезі олігомерів служила ртутна лампа високого тиску ДРТ-1000. Потужність випромінювання  $2,8\text{ Вт/м}^2$ . Вихід становив 36-73 %, залежно від умов синтезу.

- 25 Синтез реакційноздатних олігомерів з чотирма кінцевими функціональними ізоціанатними групами методами радикальної полімеризації дієнових та вінільних мономерів в присутності радикальних ініціаторів відрізняється тим, що для отримання олігомерів з кінцевими ізоціанатними групами як ініціатор застосовують азо-біс-[ізобутирооксидіазол інілциклогексил карбамат-(1-гексаметилен-3,5-дигексаметиленізоціанат)ціанурат] (ТЛ-ГЦГ).

Суть корисної моделі пояснюється наступними прикладами:

- 30 Приклад 1. Отримання олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами в бензолі (I) методом термополімеризації за мольного співвідношення  $[M]/[I]=50/1$ .

9,09 г (0,087 моль) стиролу, 2,444 г ( $1,75 \cdot 10^{-3}$  моль) ТЛ-ГЦГ в 10 мл бензолу завантажують у реактор, нагрівають за  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 20 годин. Отриманий олігомер висушують у вакуумі. Вихід 73 %.

Приклад 2. Отримання олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами в бензолі (II) за мольного співвідношення  $[M]/[I]=70/1$ .

9,09 г (0,087 моль) стиролу, 1,745 г ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  моль) ТЛ-ГЦГ в 10 мл бензолу завантажують у реактор, нагрівають за 95 °С протягом 20 годин. Отриманий олігомер висушують у вакуумі. Вихід 68 %.

Приклад 3. Отримання олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами в бензолі (III) за мольного співвідношення  $[M]/[I]=100/1$ .

9,09 г стиролу (0,087 моль), 1,222 г ( $0,875 \cdot 10^{-3}$  моль) ТЛ-ГЦГ в 10 мл бензолу завантажують у реактор, нагрівають за 95 °С протягом 20 годин. Отриманий олігомер висушують у вакуумі. Вихід 60 %.

Приклад 4. Отримання олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами (IV) методом фотополімеризації за мольного співвідношення  $[M]/[I]=50/1$ .

7 г стиролу ( $6,73 \cdot 10^{-2}$  моль), 1,88 г ( $1,345 \cdot 10^{-3}$  моль) ТЛ-ГЦГ завантажують у скляну кювету ( $l=0,01$  м), яку поміщають в термостат за постійної температури 25 °С. Фотополімеризацію проводять протягом 6 годин. Отриманий олігостирол висушують у вакуумі. Вихід 67 %.

Приклад 5. Отримання олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами (V) методом фотополімеризації за мольного співвідношення  $[M]/[I]=70/1$ .

7 г стиролу ( $6,73 \cdot 10^{-2}$  моль), 1,34 г ( $9,585 \cdot 10^{-4}$  моль) ТЛ-ГЦГ завантажують у скляну кювету ( $l=0,01$  м), яку поміщають в термостат за постійної температури 25 °С. Фотополімеризацію проводять протягом 6 годин. Отриманий олігостирол висушують у вакуумі. Вихід 40 %.

Приклад 6. Отримання олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами (VI) методом фотополімеризації за мольного співвідношення  $[M]/[I]=100/1$ .

7 г стиролу ( $6,73 \cdot 10^{-2}$  моль), 0,94 г ( $6,724 \cdot 10^{-1}$  моль) ТЛ-ГЦГ завантажують у скляну кювету ( $l=0,01$  м), яку поміщають в термостат за постійної температури 25 °С. Фотополімеризацію проводять протягом 6 годин. Отриманий олігостирол висушують у вакуумі. Вихід 36 %.

Приклад 7. Отримання олігоізопрену з кінцевими ізоціанатними групами (VII) за мольного співвідношення  $[M]/[I]=100/1$ .

20 г (0,294 моль) ізопрену і 4,11 г ( $2,95 \cdot 10^{-3}$  моль) ТЛ-ГЦГ завантажують у реактор, нагрівають за температури 95 °С протягом 20 годин. Отриманий олігоізопрен з кінцевими ізоціанатними групами висушують у вакуумі. Вихід 47 %.

Приклад 8. Отримання коолігомеру стиролу та ізопрену з кінцевими ізоціанатними групами (VIII) за мольного співвідношення  $[M_1]/[M_2]/[I]=50/50/1$ .

10 г стиролу ( $0,96 \cdot 10^{-2}$  моль), 6,535 г ( $0,96 \cdot 10^{-2}$  моль) ізопрену і 1,211 г ( $1,92 \cdot 10^{-3}$  моль) ТЛ-ГЦГ завантажують у реактор, нагрівають за температури 95 °С протягом 20 годин. Отриманий кополімер з кінцевими ізоціанатними групами висушують у вакуумі. Вихід 35 %.

Отримані методом термополімеризації олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами з молекулярною масою (4500-8000) - в'язкі продукти, які розчинні в бензолі, толуолі, ацетоні; одержані методом фотополімеризації олігостиролу з кінцевими ізоціанатними групами з молекулярною масою (3500-5500) - в'язкі продукти, які розчинні в бензолі, толуолі, ацетоні олігомери; отримані методом термополімеризації олігоізопрен та кополімер стиролу та ізопрену з кінцевими ізоціанатними групами - в'язкі продукти, які розчинні в бензолі, толуолі, ацетоні - низькоплавкі продукти, які розчинні в бензолі, толуолі, ацетоні.

Таблиця 1

Деякі характеристики синтезованих реакційноздатних олігомерів з ізоціанатними групами

Олігомер	$[M]/[I]$	Вміст ізоціанатних груп, %	Вихід, %
I	50:1	3,36	73
II	70:1	2,58	68
III	100:1	2,15	60
IV	50:1	4,54	67
V	70:1	3,5	40
VI	100:1	3,05	36
VII	100:1	4,09	47
VIII	50:50:1	3,0	35

З таблиці 1 видно, що вміст ізоціанатних груп, а відповідно і молекулярна маса одержаних олігомерів залежить від співвідношення концентрацій мономер:ініціатор, із збільшенням концентрації мономера зменшується вміст ізоціанатних груп і, відповідно, збільшується молекулярна маса олігомерів. Тому можна задавати молекулярну масу олігомерів варіюючи співвідношення мономер:ініціатор та метод синтезу.

Методом термогравіметрії (ТГ) досліджено термостабільність синтезованих олігомерів, тобто встановлено залежність зміни маси зразків в залежності від температури (таблиця 2). Всі олігомери, що було досліджено, характеризуються трьома стадіями втрати маси. Для олігомерів, одержаних методом термополімеризації (зразки IV-VI) максимальне значення першої стадії, тобто початковий розклад молекул олігомера, вище ніж для зразків одержаних фотополімеризацією (зразки I-III), що важливо для подальшого одержання композиційних матеріалів.

Таблиця 2

Експериментальні параметри кривих ТГ для  
синтезованих олігомерів з кінцевими ізоціанатними групами

Олігомер	$T_{\max 1}$ швидкості втрати маси, °C	Втрата маси при $T_{\max 1}$ , %	$T_{\max 2}$ швидкості втрати маси, °C	Втрата маси при $T_{\max 2}$ , %	$T_{\max 3}$ швидкості втрати маси, °C	Втрата маси при $T_{\max 3}$ , %
I	139,2 (103-245)*	1,66	429 (325-472)	73,22	518 (472-619)	93,1
II	140,5 (96,4-180)	2,42	445 (320-460)	79,72	531 (475-620)	95,14
III	127,7 (90-200)	1,08	405,5 (230-420)	66,4	519 (430-600)	96,87
IV	195,6 (100,4-223)	2,49	404 (245-480)	66,61	582 (520-600)	99,75
V	191 (110-298)	2,17	404 440 (310-460)	48,24 87,16	517 (460-610)	97,35
VI	192 (105-265)	3,15	441 (270-485)	74,77	534 (490-600)	97,97

Примітка: \* в дужках вказані температурні інтервали змін мас.

Таблиця 3

Характеристики релаксаційних переходів  
у синтезованих олігомерах за даними ДСК

Олігомер	[M]/[I]	$T_{\text{склування}}$ , °C	$\Delta C_p$ , кДж/(кг·°C)
I	50:1	85,95	0,2415
II	70:1	85,98	0,2532
III	100:1	70,33	0,099
IV	50:1	29,83	0,0982
V	70:1	34,76	0,2754
VI	100:1	53,82	0,3102

Як видно з таблиці 3, температури релаксаційних переходів у синтезованих олігомерах з кінцевими ізоціанатними групами залежать від методу синтезу. Так,  $T_{\text{склування}}$  для олігостиролів синтезованих методом термополімеризації вища ніж у олігостиролів, синтезованих методом фотополімеризації. Це співвідноситься з даними по молекулярних масах. Тобто олігомери, одержані термополімеризацією, мають вищі молекулярні маси, ніж одержані фотополімеризацією.

Синтезовані реакційноздатні олігомери з кінцевими ізоціанатними групами, полярність яких забезпечує утворення додаткових фізичних зв'язків в полімерних матеріалах на їх основі, можуть бути використані для одержання полімерних матеріалів шляхом їх зшивання діолами,

діамінами та ін. поліфункціональними сполуками. Одержані олігомери можуть знайти застосування при виготовленні виробів методами термоформування. Олігомери стиролу з кінцевими ізоціанатними групами і полістироли на їх основі з заданим комплексом властивостей можуть бути використані як плівкотворні компоненти для одержання антикорозійних захисних покриттів, лаків, клеїв, в'язучих, а олігомери ізопрену з кінцевими ізоціанатними групами можуть бути застосовані як модифікатори в виробництві гумових виробів у шинній та гумотехнічній промисловості.

Джерела інформації:

1. А. с. 389082 (СРСР) Способ получения карбоцепных олигомеров / Ф.Р. Гриценко, Ю.Л. Спирин, В.К. Гриценко. - Оpubл. в Б.И., 1974, № 3.

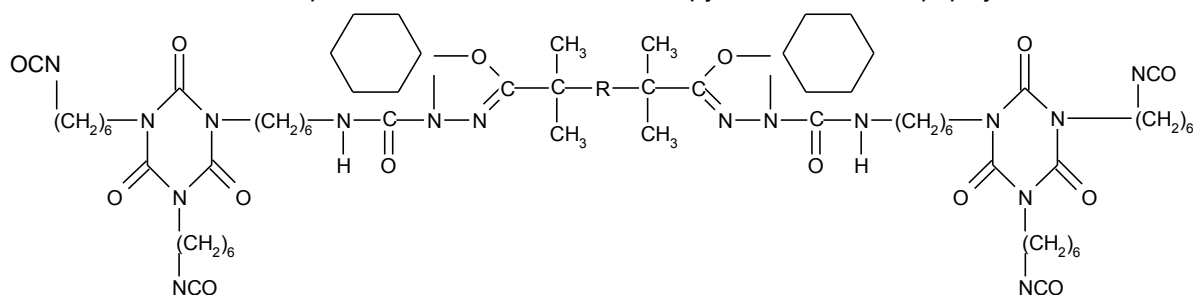
2. А. с. 532607 (СРСР) Способ получения карбоцепных олигомеров / Ф.Р. Гриценко, Д.П. Кочетов, Ю.Л. Спирин, В.К. Гриценко, Г.И. Кочетова. - Оpubл. в Б.И., 1977, № 43.

3. Пат. №73506 Україна МПК<sup>8</sup> C08F 112/00 Реакційноздатні олігомери з кінцевими амідними групами як вихідні речовини для одержання композиційних полімерних матеріалів / В.К. Гриценко, Н.В. Гудзенко, А.В. Баранцова, Н.А. Бусько, А.С. Бубнова - Оpubл. 25.09.2012, Бюл. № 18.

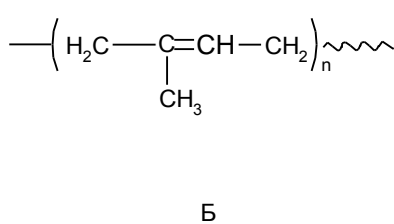
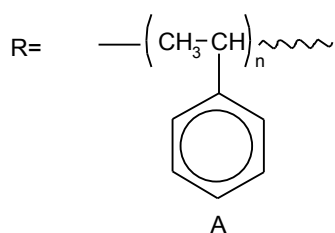
4. Пат. № 87495 Україна МПК<sup>8</sup> C08F 110/00 Реакційноздатні олігомери з кінцевими ізофоронізоціанатними групами як вихідні речовини для одержання композиційних полімерних матеріалів / В.К. Гриценко, Н.А. Бусько, Ю.О. Сільченко, А.В. Баранцова, Я.В. Кочетова, Н.В. Гудзенко. - Оpubл. 10.02.2014. Бюл. № 3.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

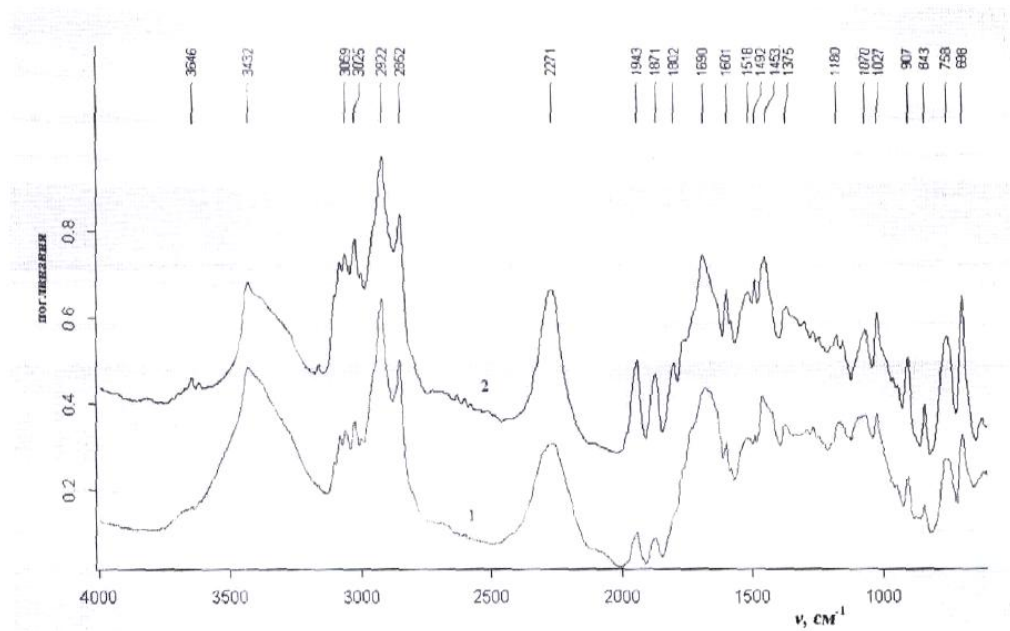
Реакційноздатні олігомери з кінцевими ізоціанатними групами загальної формули:



де



як вихідні речовини для композиційних полімерних матеріалів.



Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601