

УДК 678.01: 678.664: 678.84

## Модификация гиперразветвленных полиэфирполиолов олигомерными эфируретандиизоцианатами и их реакции с 2-аминоэтилсерной и 2-аминоэтилсульфоновой кислотами

*А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, В.В. Шевченко*

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

*Предложен метод модификации гиперразветвленных полиэфирполиолов различными  $\alpha, \omega$  олигоэфируретандиизоцианатами с последующим введением концевых серно- и сульфокислотных групп. Реакцией гиперразветвленного алифатического сложного полиэфирполиола третьей генерации с  $\alpha, \omega$  олигоэфируретандиизоцианатами на основе олигооксиэтиленгликоля, олигооксипропиленгликоля и олигоокситетраметилгликоля молекулярных масс 1000 и 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианатом синтезированы соответствующие гиперразветвленные полиэфируретанизоцианаты. Их взаимодействием с калиевыми солями 2-аминоэтилсерной и 2-аминоэтилсульфоновой кислот получены соединения, содержащие на внешней оболочке олигоэфируретаномочевинные фрагменты с концевыми серно- и сульфокислотными группами в форме калиевых солей. Синтезированные гиперразветвленные соединения охарактеризованы методами функционального анализа и ИК-спектроскопии. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии они являются аморфными соединениями с одной температурой стеклования, лежащей в пределах от  $-16$  до  $-57$  °С в зависимости от природы простого олигоэфира и типа солевой группы. Данные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ), по величине предельной поверхностной активности превышающими таковую ПАВ классического строения на 1–4 порядка. Их коллоидно-химические свойства также определяются типом солевой группы и олигоэфира.*

**Ключевые слова:** гиперразветвленные полиэфирполиолы, гиперразветвленные полиэфируретанизоцианаты, гиперразветвленная полиэфируретаномочевиносерная кислота, гиперразветвленная полиэфируретаномочевиносульфоновая кислота, модификация, структура, поверхностная активность.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают гиперразветвленные полимеры (ГРП) [1–6]. Оно базируется на ряде уникальных по сравнению с линейными аналогами особенностей строения и свойств, присущих данным соединениям. К ним относятся высокоразветвленная глобулярная структура и отсутствие зацеплений, улучшенная растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов, более высокая термостойкость, способность образовывать комплексы типа “гость–хозяин” и др. [1–5]. Несмотря на то, что данные соединения по своим характеристикам являются олигомерами, в литературе за ними закрепилось название полимеры. Известно, что большое влияние на структуру и свойства олигомерных соединений оказывает природа концевых групп [4, 5]. Этот фактор приобретает особое значение для ГРП, поскольку данные соединения характеризуются наличием большого числа концевых групп, в т.ч. и реакционноспособных, на своей оболочке [1–5].

Дальнейшая модификация этих соединений обеспечивает широкие возможности придания им новых специфических свойств с перспективой использования в различных высокотехнологичных областях [4]. Это направление исследований является одним из ведущих в области ГРП [4]. Отметим, что модификация ГРП, осуществляется в основном, за счет их реакций с низкомолекулярными соединениями [4].

Особое место среди ГРП занимают коммерчески доступные гиперразветвленные сложные полиэфирполиолы различных генераций марки Boltorn® (Perstorp, Sweden) [3, 4]. Ранее с использованием этих ГРП различных генераций и мономерных соединений различной химической природы нами были разработаны методы получения замещенных ГРП с различным типом концевых функциональных групп [7–9]. Так, в их реакции с избытком 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата был разработан метод синтеза таких высокорекционноспособных соединений как гиперразветвленные

полиэфируретанизоцианаты и их производные [7]. Взаимодействием с ангидридами дикарбоновых кислот, стеариновой кислотой и её хлорангидридом, коричной кислотой и фенилизотиоцианатом получен ряд замещенных ГРП, которые содержат на внешней оболочке соответственно карбоксильные группы, длинноцепочечные алкильные радикалы, короткоцепочечные алкилароматические радикалы с двойной связью в своем составе, а также фенилуретановые фрагменты [8, 9]. Установлено влияние указанных групп на особенности структурообразования в данных соединениях и их свойства. Дальнейшее расширение функциональных возможностей ГРП, очевидно, может быть связано с использованием для их модификации реакционноспособных олигомеров различной химической природы. Это позволят не только вводить различные функциональные группы, как и в случае мономерных соединений, но и открывает новые возможности направленного регулирования структуры и свойств ГРП.

Исходя из данных ГРП в плане разработки общих подходов к их модификации реакционноспособными олигомерами, целью настоящей работы являлась разработка способа введения во внешнюю оболочку ГРП олигоэфируретанмочевинных фрагментов с различной природой гибкоцепной олигоалкиленоксидной составляющей и последующего введения концевых сульфатных и сульфонатных групп.

**Экспериментальная часть. Материалы.** Гиперразветвленный алифатический олигоэфирполиол второй генерации, содержащий 32 концевые ОН-группы (Boltom<sup>®</sup>N30) (ГРП-ОН) [2], очищали путем переосаждения из ацетона в эфир с последующей сушкой в вакууме при температуре 25–30 °С в течении 6 ч; содержание ОН-групп 14,5 %. Олигооксиэтиленгликоль (ОЭГ), олигооксипропиленгликоль (ОПГ) и олигоокситетраметиленгликоль (ОТМГ) (все молекулярной массы 1000 г-моль) перед применением обезвоживали нагреванием в вакууме при  $T = 80$  °С в течение 4 ч. Толуилендиизоцианат (ТДИ) – смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 80:20 и диметилформамид (ДМФА) перегоняли в вакууме непосредственно перед применением. КОН, 2-аминоэтилсерную кислоту (Aldrich) и 2-аминоэтилсульфовую кислоту (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

*Синтез  $\alpha, \omega$ -олигоэфируретандиизоцианатов ИФП-ОЭГ, ИФП-ОПГ, ИФП-ОТМГ.*

К 20 г (0,04 г-экв.) ОЭГ добавляли 6,96 (0,08 г-экв.) ТДИ и выдерживали при температуре 80 °С и перемешивании в течение 30 мин. В полученном ИФП-ОЭГ содержание концевых изоцианатных групп (% NCO) составляет: найдено 5,50, вычислено 6,23.

Аналогично были получены ИФП на основе ОТМГ и ОПГ. Для ИФП-ОПГ % NCO составляет: найдено 6,10, вычислено 6,23. Для ИФП-ОТМГ % NCO составляет: найдено 5,90, вычислено 6,23.

*Синтез гиперразветвленных полиэфируретанизо-*

*цианатов ГРП-ОЭГ-NCO, ГРП-ОПГ-NCO и ГРП-ОТМГ-NCO.*

К раствору 10 г (0,0131 г-экв) ГРП-ОН в 20 мл ДМФА при интенсивном перемешивании постепенно добавляли 0,727 г (0,00655 г-экв) ГРП-ОЭГ и выдерживали при температуре 70 °С и перемешивании в течение 30 мин. В полученном ГРП-ОЭГ-NCO % NCO составляет : найдено 5,01, вычислено 5,13.

Аналогично были получены ГРП-ОПГ-NCO и ГРП-ОТМГ-NCO. Для ГРП-ОПГ-NCO % NCO составляет : найдено 4,94, вычислено 5,13. % NCO для ГРП-ОТМГ-NCO составляет : найдено 4,57, вычислено 5,13.

*Синтез калиевых солей 2-аминоэтилсерной и 2-аминоэтилсульфовоной кислот.*

При перемешивании растворяли 1,0 г (0,0072 г-экв) 2-аминоэтилсерной кислоты в растворе 0,403 г (0,0072 г-экв) КОН в 3 мл воды. Аналогично был получен раствор калиевой соли 2-аминоэтилсульфокислоты. Растворы этих солей получали непосредственно перед применением.

*Синтез калиевых солей гиперразветвленной полиэфируретанмочевинсерной кислоты (ГРП-ОПГ-OSO<sub>3</sub>K) и гиперразветвленных полиэфируретанмочевинсульфовых кислот (ГРП-ОЭГ-SO<sub>3</sub>K, ГРП-ОПГ-SO<sub>3</sub>K, ГРП-ОТМГ-SO<sub>3</sub>K).*

К раствору 10 г (0,006 г-экв.) ГРП-ОЭГ-NCO в 20 мл ДМФА добавляли 0,829 г (0,006 г-экв.) калиевой соли 2-аминоэтилсульфокислоты в 3 мл воды и выдерживали при перемешивании и температуре 70 °С 4 ч. Образовавшийся полимер очищали путем высаживания в ацетон и сушили при температуре 70 °С до постоянной массы. Выход 10,4 г (96 %). Аналогично были получены ГРП-ОПГ-SO<sub>3</sub>K с выходом 9,96 г (92 %), ГРП-ОТМГ-SO<sub>3</sub>K с выходом 10,17 г (94 %) и ГРП-ОПГ-OSO<sub>3</sub>K с выходом 10,18 г (93 %).

*Методы исследования.*

Измерение логарифмической вязкости растворов гиперразветвленных полиэфируретанмочевинных серной и сульфоновой кислот в форме калиевых солей проводили в диметилформамиде на вискозиметре Убеллоде при температуре 25 °С.

ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см<sup>-1</sup>.

Теплофизические измерения проводили при нормальном давлении в температурном интервале от -100 до +150 °С на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М с диатермической оболочкой при скорости нагревания в квазистационарном режиме 2 К/мин, погрешность измерения не превышала 4 %.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения определяли по методу Вильгельми [10] с видоизменениями, представленными в [11] при  $T = 20$  °С. Использовали тонкую платиновую пластинку и стаканчик из тефлона. Растворы готовили с использованием

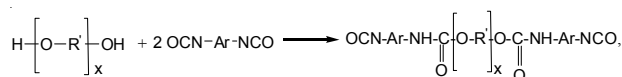
бидистиллята, значение поверхностного натяжения которого было близким к таковому чистой воды (72,75 мН/м). Необходимые концентрации соединений получали методом последовательного разбавления. Значения поверхностного натяжения растворов устанавливали путем усреднения 4–5 отдельных измерений. Ошибка измерений не превышала 0,1 мН/м.

### Результаты исследования и их обсуждение.

Использование реакционноспособных олигомерных соединений для модификации ГРП открывает новые возможности придания последним структурных разнообразий и специфических свойств. С точки зрения молекулярной архитектуры открывается возможность объединения в одной макромолекуле гиперразветвленной (ядро ГРП) структуры со звездообразной структурой, создаваемой олигомерными соединениями, выступающими в качестве лучеобразных ответвлений от ядра. Кроме того, получена возможность синтеза блочных структур за счет использования олигомерных цепей различной химической природы, в т.ч. и олигомеров собственной блочной структуры, при разном соотношении олигомерной составляющей к ядру ГРП. И, наконец, появляется возможность дальнейшей функционализации этих соединений путем введения на конец олигомерной цепи различных функциональных групп.

В данной работе был развит подход к реализации перечисленных возможностей модификации ГРП реакционноспособными олигомерами за счет использования простых  $\alpha$ -олигоэфируретанов, содержащих концевые изоцианатные группы (ИФП). В качестве исходных соединений для их синтеза были выбраны простые олигоэфирдиолы ОЭГ, ОПГ и ОТМГ с ММ 1000 г/моль. Из приведенных олигоэфирдиолов только ОЭГ является водорастворимым, а гидрофобность повышается при переходе от ОПГ к ОТМГ. В качестве изоцианатной составляющей была использована смесь изомеров ТДИ, а для введения концевой функциональной группы применяли 2-аминоэтилсерную и 2-аминоэтилсульфоновую кислоты.

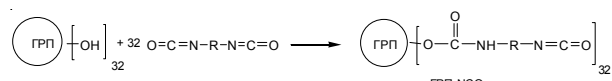
Для модификации ГРП была использована следующая трехстадийная схема превращений. На первой стадии в расплаве реакцией олигоэфирдиолов с двукратным мольным избытком ТДИ синтезировали ИФП:



где: R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; x=22 (ИФП-ОЭГ); CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>); x=18 (ИФП-ОПГ);  
(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; x=14 (ИФП-ОТМГ);  
Ar = 2,4-,2,6-С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(СН<sub>3</sub>).

На второй стадии синтезированные ИФП были использованы в качестве модифицирующего агента в реакции его NCO-групп с OH-группами ГРП-ОН. Данный синтез проводили при соотношении OH:NCO, равном 1:2. При этом целью этой модификации являлось

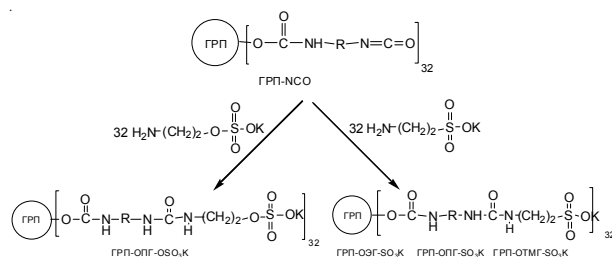
введение олигомерной составляющей в качестве лучеобразных ответвлений от ядра ГРП. Поскольку исходный ГРП является полифункциональным соединением, неся 32 концевые OH-группы, а ИФП – бифункциональным соединением, то для достижения звездообразной структуры необходим большой избыток изоцианатных групп, т.е. избыток ИФП. Ранее нами при синтезе гиперразветвленных олигоэфируретандиизоцианатов по реакции ГРП-ОН с ТДИ был использован существенный избыток последнего [7]. В данном случае для сведения к минимуму возможного удлинения цепи с образованием еще более разветвленной структуры синтез проводили путем медленного прибавления ГРП к относительно разбавленному раствору ИФП в ДМФА при постоянном интенсивном перемешивании, т.е. проведение реакции в избытке изоцианатного реагента в разбавленном растворе. Контроль за ходом реакции осуществляли путем определения содержания изоцианатных групп в ходе синтеза и реакцию прекращали при достижении их содержания, близких к рассчитанным, охлаждением реакционной массы.



где: R = —Ar—N—C(=O)—[O—R']<sub>x</sub>—O—C(=O)—N—Ar—;

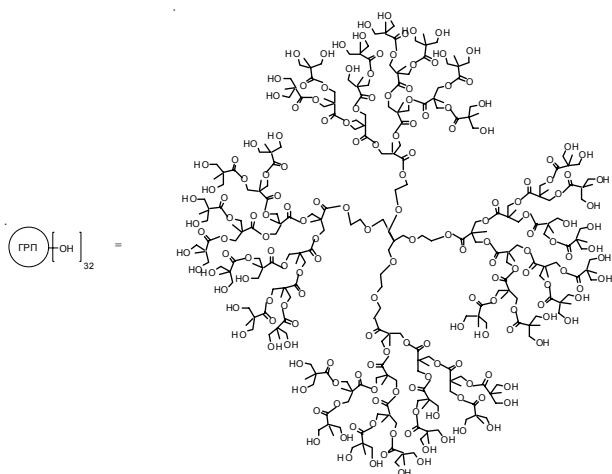
R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; x=22 (ИФП-ОЭГ); CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>); x=18 (ИФП-ОПГ); (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; x=14 (ИФП-ОТМГ);  
Ar = 2,4-,2,6-С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(СН<sub>3</sub>);

На третьей стадии 2-аминоэтилсерную или 2-аминоэтилсульфоновую кислоты вводили в реакционную среду в виде их калиевых солей. Последнее обстоятельство связано с тем, что данные аминокислоты находятся в виде внутренних солей с неактивной по отношению к изоцианатам протонированной аминогруппой. Использование указанных кислот в виде калиевых солей позволяет депротонировать аминогруппу. Но поскольку калиевые соли ограничено растворимы в диметилформамиде только при нагревании были использованы их растворы в минимальном количестве воды. Это создает условия для преимущественного прохождения реакции между обладающими высокой реакционной способностью изоцианатной и первичной аминной группами.



где: R = —Ar—N—C(=O)—[O—R']<sub>x</sub>—O—C(=O)—N—Ar—;

R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; x=22 (ИФП-ОЭГ); CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>); x=18 (ИФП-ОПГ); (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; x=14 (ИФП-ОТМГ);  
Ar = 2,4-,2,6-С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(СН<sub>3</sub>).



Хотя нам не удалось измерить ММ и ММР полученных соединений, но низкие значения логарифмической вязкости ( $\eta_{\text{лог}}$ ) свидетельствуют в пользу преимущественного протекания реакции разветвления от ядра ГРП-ОН.

Как видно из представленной формулы, синтезированные соединения состоят из гиперразветвленного гидрофобного ядра сложноэфирной природы с олигомерными ответвлениями за счет уретановой группы, состоящими из гибкоцепных простых олигоалкиленоксидов с концевым жесткоцепным фрагментом. В состав последнего входит мочевиный фрагмент и соответствующая серусодержащая кислотная группа в виде калиевой соли. Кроме того, гибкоцепная составляющая этих ответвлений, как указывалось выше, обладают отличительными гидрофильно-гидрофобными свойствами. В конденсированном состоянии полученные соединения представляют собой пленки, растворимые в воде и полярных растворителях (ДМФА, ДМСО).

В ИК-спектрах полученных соединений наряду с полосами, которые характеризуют валентные колебания С=О группы сложноэфирных, уретановых и мочевиных фрагментов ( $1710\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ ), присутствует полоса поглощения при  $1540\text{ см}^{-1}$  которая относится к деформационным колебаниям NH-группы, а широкая полоса с максимумом  $3360\text{ см}^{-1}$  – к ее валентным колебаниям. При  $1100\text{ см}^{-1}$  наблюдается уширение полосы валентных колебаний С–О вследствие наложения валентных колебаний S–O.

По данным ДСК исходный ГРП-ОН является аморфным соединением и характеризуется одним температурным переходом, при значении температуры стеклования ( $T_g$ ), равном  $34\text{ }^\circ\text{C}$  [13]. На всех кривых ДСК для синтезированных калиевых солей полиэфируретанмочевинных серусодержащих кислот наблюдается один температурный переход. Он лежит в области отрицательных температур и связан со стеклованием олигоалкиленоксидной составляющей. При этом величина  $T_g$  изменяется в пределах от  $-16$  до  $-57\text{ }^\circ\text{C}$ , что указывает на различный характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Известно, что олигоэтиленоксиды являются растворителями для щелочных солей неорганических и органических кислот, выступая в роли открытоцепных аналогов краун-эфиров [14]. В меньшей степени это характерно для олигопропиленоксидов и практически не присуще олиготетраметиленоксидам. Очевидно, по этой причине происходит сольбилизация ионов калия указанными олигоалкиленоксидными. В сочетании с образованием водородных связей между олигоалкиленоксидом и уретановой и мочевиной группами, характерными для сегментированных полиэфируретанов [12], приводит к повышению величины  $T_g$  в случае ГРП-ОЭГ- $\text{SO}_3\text{K}$  и ГРП-ОПГ- $\text{SO}_3\text{K}$  (таблица). Отсутствие сольбилизирующего эффекта в случае олиготетраметиленоксида отражается на низкой величине  $T_g$  для ГРП-ОТМГ- $\text{SO}_3\text{K}$ . В то же время, сочетание калийсульфатной группы с олигопропиленоксидом (соединение ГРП-ОПГ- $\text{SO}_3\text{K}$ ) также не приводит к существенному повышению величины  $T_g$ , что указывает и на влияние химической природы кислотной группы на подвижность олигоалкиленоксидов в соединениях синтезированного типа.

Как упоминалось выше, исходный ГРП-ОН состоит из гидрофобного ядра сложноэфирной природы, несущем на оболочке гидроксильные группы. Обилие последних обеспечивает ограниченную растворимость ГРП-ОН в воде (примерно 1 %). С этой точки зрения данное соединение можно рассматривать как амфифильное, т.е. обладающее поверхностно-активными свойствами. Синтезированные серусодержащие гиперразветвленные полиуретанмочевиннокислоты в виде калиевых солей характеризуются более выраженной амфифильностью. Они содержат гидрофобное сложноэфирное ядро и гидрофильные солевые группы, что обеспечивает более высокую растворимость данных

Таблица. Характеристики гиперразветвленных полиэфируретанмочевин с концевыми калийсульфонатными и калийсульфатными группами

Гиперразветвленные соединения	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/Г	$T_g$ , $^\circ\text{C}$	$K$ , $\text{Нм}^2/\text{Кмоль}$	ККМ, моль/л	$\sigma_{\text{min}}$ , мН/м
ГРП-ОН	-	34	6,00	-	-
ГРП-ОЭГ- $\text{SO}_3\text{K}$	0,10	-16	$1,26 \cdot 10^3$	$4,04 \cdot 10^{-4}$	43,01
ГРП-ОПГ- $\text{SO}_3\text{K}$	0,13	-17	$3,29 \cdot 10^4$	$8,64 \cdot 10^{-6}$	37,17
ГРП-ОТМГ- $\text{SO}_3\text{K}$	0,11	-57	$1,25 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	44,07
ГРП-ОПГ- $\text{OSO}_3\text{K}$	0,12	-47	$1,10 \cdot 10^3$	$9,33 \cdot 10^{-4}$	48,32



соединений в воде. Природа же простой олигоэфирной составляющей, несущей эти солевые группы, предопределяет их различную гидрофильность – от полностью растворимой в воде олигоэтиленоксидной составляющей до более гидрофобных олигопропиленоксидной и олиготетраметилэтиленоксидной составляющих. Вследствие этого данные амфифильные соединения обладают различным гидрофильно-гидрофобным балансом. Исходя из амфифильности этих соединений представляло интерес исследование коллоидно-химических свойств их водных растворов.

На рисунке представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов некоторых синтезированных соединений и ГРП-ОН. Несмотря на то, что эти полимеры характеризуются определенным молекулярно-массовым распределением, ход их изотерм поверхностного натяжения аналогичен таковому классических поверхностно-активных веществ (ПАВ). На основе полученных кривых оценивали величину предельной поверхностной активности ( $K$ ), являющейся мерой эффективности ПАВ и вычисляемой по формуле [15]:

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right),$$

где:  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора;  $c$  – концентрация раствора, а также критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и значения граничного поверхностного натяжения раствора ( $\sigma_{\min}$ ).

Из рис. 2 следует, что исходный ГРП-ОН не является мицеллообразующим, а его величина  $K$  имеет довольно низкое значение. Все синтезированные на его основе соледержащие соединения являются мицеллообразующими и имеют высокие значения  $K$  (таблица), которые на 1–4 порядка превышают таковые для ПАВ классического строения ( $\sim 10 - 10^2$  Нм<sup>2</sup>/Кмоль [10, 15]). По этой величине они соответствуют ранее синтезированным нами ионогенным бианкерным ПАВ олигомерного типа [16–19]. Очевидно, как и в случае последних, такая высокая поверхностная активность данных соединений обеспечивается их принудительным расположением вдоль границы раздела водный раствор–воздух, вызванным закреплением концевых ионных групп в поверхностном слое воды [16–19].

Для ПАВ данного типа величина  $K$  определяется прежде всего природой олигоалкиленоксидной составляющей. Наиболее высоким значением  $K$  в ряду солей гиперразветвленных сульфоновых кислот характеризуется ГРП-ОПГ-SO<sub>3</sub>K (таблица), что связывается с наличием боковой метильной группы в составе ОПГ [10, 15]. Для соединений с применением ОЭГ и ОТМГ получены равные значения величины  $K$  (соединения ГРП-ОЭГ-SO<sub>3</sub>K и ГРП-ОТМГ-SO<sub>3</sub>K). В тоже время, существенное влияние оказывает и природа солевой группы – сочетание ОПГ с калийсульфатной солевой

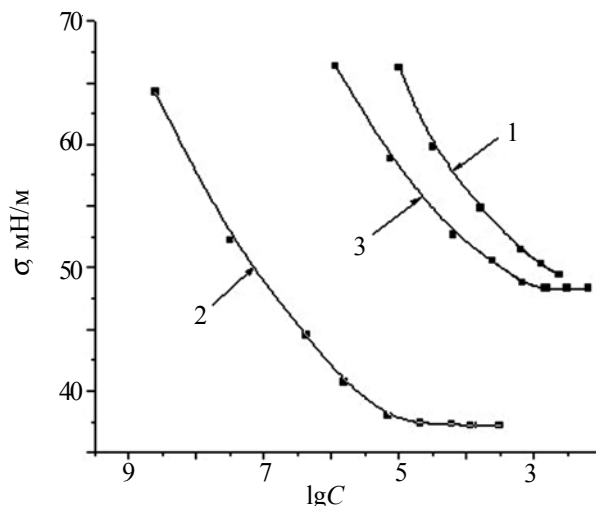


Рисунок. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – ГРП-ОН; 2 – ГРП-ОПГ-SO<sub>3</sub>K; 3 – ГРП-ОПГ-OSO<sub>3</sub>K

группы приводит к снижению на порядок величины  $K$  соединения ГРП-ОПГ-OSO<sub>3</sub>K.

Аналогичная зависимость этого сочетания проявляется и в отношении величин ККМ и поверхностного натяжения водного раствора ( $\sigma_{\min}$ ) (таблица). Если для соединения ГРП-ОПГ-SO<sub>3</sub>K величина ККМ наиболее низкая, то для его сульфатного производного (соединение ГРП-ОПГ-OSO<sub>3</sub>K) она увеличивается примерно на 2 порядка. Соединение ГРП-ОПГ-SO<sub>3</sub>K в наибольшей степени снижает  $\sigma_{\min}$  при достижении ККМ, в то время как соединение ГРП-ОПГ-OSO<sub>3</sub>K в этом плане наименее эффективно. Соединения ГРП-ОЭГ-SO<sub>3</sub>K и ГРП-ОТМГ-SO<sub>3</sub>K по величине  $\sigma_{\min}$  занимают промежуточное положение. Следует отметить, что синтезированные вещества характеризуются значениями ККМ и  $\sigma_{\min}$ , близкими к таковым ранее синтезированных бианкерных ПАВ олигомерного типа [16–19] и классическим ПАВ [10, 15].

Таким образом, разработан подход к модификации гиперразветвленных сложных полиэфирполиололов  $\alpha, \omega$ -олигоэфируретандиизоцианатами с образованием соответствующих гиперразветвленных полиэфируретандиизоцианатов и на их основе гиперразветвленных полиэфируретанмочевинных серной и сульфоновой кислот в форме калиевых солей. Данные соли являются аморфными соединениями с одной температурой стеклования, а их амфифильность придает им свойства мицеллообразующих ПАВ. Как особенности структурообразования этих соединений, так и их коллоидно-химические свойства определяются типом использованного простого олигоэфира и природой солевой группы. По величине предельной поверхностной активности синтезированные соединения превышают таковую низкомолекулярных ПАВ классического строения на 1–4 порядка.

## Литература

1. Zagar E., Zigon M. // *Macromolecules*. - 2002. - **35**, № 27. - P. 99153-9925.
2. Magnusson H., Malmstrom E., Hult A. // *Macromolecules*. - 2000. - **33**, № 8. - P. 3099-3104.
3. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С.* - 2007. - **49**, № 7. - С. 1357-1388.
4. Zhang X. // *Polym. Int.* - 2011. - **60**, № 2. - P. 153-166.
5. Peleshanko S., Tsukruk V.V. // *Prog. Polym. Sci.* - 2008. - **33**, № 5. - P. 523-580.
6. Gao C., Yan D. // *Progr. Polymer. Sci.* - 2004. - **29**, № 1. - P. 183-275.
7. Клименко Н.С., Шевчук А.В., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* - 2008. - **50**, № 2. - С. 268-275.
8. Клименко Н.С., Шевчук А.В., Пелешанко С.А., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В., Цукрук В.В. // *Полимер. журн.* - 2005. - **27**, № 2. - С. 88-93.
9. Клименко Н.С., Шевчук А.В., Пелешанко С.А., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В., Цукрук В.В. // *Полимер. журн.* - 2006. - **28**, № 1. - С. 42-46.
10. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона, Е.Д. Щукина. - Л.: Химия, 1984. - 392 с.
11. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Кулик В.М., Вологина Л.Н. // *Коллоидный журн.* - 1970. - **32**, № 4. - С. 620-623.
12. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. *Структура и свойства полиуретанов.* - Киев: Наук. думка, 1970. - 280 с.
13. Шевчук А.В., Клименко Н.С., Вортман М.Я., Лысенков Э.А., Усенко А.А., Стрюцкий А.В., Шевченко В.В. // *Полимер. журн.* - 2011. - **33**, № 4. - С. 377-381.
14. Chen H.W., Chang F.C. // *Polymer.* - 2001. - **42**, № 24. - P. 9763-9769.
15. Абрамзон А.А. *Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.* - Л.: Химия, 1975. - 248 с.
16. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шрубович В.А., Шевченко В.В. // *Докл. АН УССР. Сер. Б.* - 1984. - № 10. - С. 41-44.
17. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шевченко В.В., Шрубович В.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* - 1987. - **29**, № 3. - С. 562-566.
18. Липатов Ю.С., Шевченко В.В., Шрубович В.А., Васильевская Г.А., Клименко Н.С., Файнерман А.Е. // *Докл. АН СССР.* - 1989. - **306**, № 2. - С. 360-364.
19. Lipatov Yu.S., Shevchenko V.V., Feinerman A.E. // *Ukr. Polymer J.* - 1993. - **2**, N 2. - P. 85-97.

Поступила в редакцию 14 июля 2014 г.

## Модифікація гіперрозгалужених поліестерполиолів олигомерними етеруретандіізоціанатами та їх реакції з 2-аміноетилсірчаною та 2-аміноетилсульфоною кислотами

О.В. Шевчук, Н.С. Клименко, О.В. Стрюцький, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Запропоновано метод модифікації гіперрозгалужених поліестерполиолів різними  $\alpha, \omega$  олигоетеруретандіізоціанатами з подальшим введенням кінцевих сірчано- і сульфокислотних груп. Реакцією гіперрозгалуженого аліфатичного складного поліестерполиолу третьої генерації з  $\alpha, \omega$ -олигоетеруретандіізоціанатами на основі олигооксиетиленгліколю, олигооксипропіленгліколю та олигоокситетраметиленгліколю молекулярних мас 1000 і 2,4-, 2,6-толуїлендіізоціанатів синтезовані відповідні гіперрозгалужені поліестеруретанізоціанати. Їх взаємодією з калієвими солями 2-аміноетилсірчаної та 2-аміноетилсульфонової кислот отримані сполуки, що містять на зовнішній оболонці олигоетеруретансечовинні фрагменти з кінцевими сірчано- та сульфокислотними групами у формі калієвих солей. Синтезовані гіперрозгалужені сполуки охарактеризовані методами функціонального аналізу та ІЧ-спектроскопії. За даними диференціальної сканувальної калориметрії вони є аморфними сполуками з одною температурою склування, що лежить у межах від  $-16$  до  $-57$  °С залежно від природи олигоетеру та типу сольової групи. Це міцелоутворювальні поверхнево-активні речовини (ПАР), які за величиною граничної поверхневої активності перевищують таку ПАР класичної будови на 1–4 порядки. Їхні колоїдно-хімічні властивості також визначаються типом сольової групи та олигоетеру.*

**Ключові слова:** гіперрозгалужені поліестерполиоли, гіперрозгалужені поліестеруретанізоціанати, гіперрозгалужена поліестеруретансечовиносірчана кислота, гіперрозгалужена поліестеруретансечовиносульфонова кислота, модифікація, структура, поверхнева активність.

## Modification of hyperbranched polyesterpolyols with oligomeric etherurethanediiisocyanates and their reactions with 2-aminoethyl hydrogen sulphate and 2-aminoethanesulfonic acid

A. V. Shevchuk, N. S. Klymenko, A. V. Stryutsky, V. V. Shevchenko

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

*A method of modification of hyperbranched poly(ester polyol)s with different  $\alpha, \omega$  oligo(ether urethane diisocyanate)s and subsequent introduction of sulfuric and sulfonic terminal groups was proposed. Hyperbranched poly(ether urethane isocyanate)s were synthesized by the reaction of the third generation hyperbranched aliphatic poly(ester polyol)s with  $\alpha, \omega$  oligo(ether urethane diisocyanate)s based on oligo(oxyethylene glycol), oligo(oxypropylene glycol) and oligo(oxytetramethylene glycol) with molar masses of 1000 g/mol and 2,4-, 2,6-tolylene diisocyanate. The compounds containing oligo(ether urethane urea) fragments with terminated sulfuric and sulfonic groups in the form of potassium salts in the outer shell were obtained by interaction of hyperbranched poly(ester urethane isocyanate)s with potassium salts of 2-aminoethyl hydrogen sulfuric and 2-aminoethanesulfonic acids. The synthesized hyperbranched compounds were characterized by functional analysis and IR spectroscopy. According to differential scanning calorimetry they are amorphous compounds with a glass transition temperature in the range of  $-16$  to  $-57$  °C in relation to the oligoether nature and salt group type. These compounds are micelle-forming surfactants and their limiting surface activity is 1–4 orders of magnitude more than surface activity of surfactants with classical structures. Their colloid-chemical properties also depend on the type of salt group and the nature of oligoether.*

**Key words:** hyperbranched polyesterpolyols, hyperbranched polyesterurethaneisocyanates, hyperbranched polyesterurethaneurea sulfuric acid, hyperbranched polyesterurethaneurea sulfonic acid, modification, structure, surface activity.