

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНИЗОЦИАНАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2008 г. Н. С. Клименко, А. В. Шевчук, М. Я. Вортман,  
Э. Г. Привалко, В. В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 29.01.2007 г.  
Принята в печать 29.05.2007 г.

Реакцией гиперразветвленных алифатических сложных полиэфирполиолов трех генераций с толуилендиизоцианатом синтезированы соответствующие гиперразветвленные полиэфируретаны с концевыми изоцианатными группами. Взаимодействием этих соединений с N,N-диметиламинотолуолом получены их функциональные производные. Полимеры охарактеризованы методами функционального анализа, спектроскопии ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ , ДСК. Показано, что введение уретановых фрагментов приводит к возникновению микрогетерогенной структуры гиперразветвленных полимеров.

Гиперразветвленные полимеры привлекают большое внимание исследователей в последние пятнадцать лет [1]. 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 другие. Наличие большого числа реакционноспособных концевых групп обеспечивает широкие возможности их дальнейшей модификации с перспективой использования в различных высокотехнологичных областях. С учетом того, что изменение природы концевых групп кардинальным образом влияет на свойства этого типа соединений [2], данное направление исследований является одним из ведущих в области гиперразветвленных полимеров.

В настоящее время практически для всех основных классов полимеров синтезированы гиперразветвленные структуры, в том числе и для полиуретанов [3]. При этом реакция уретанообразования при их синтезе была реализована в

нескольких вариантах. Учитывая высокую реакционную способность изоцианатных групп, синтез гиперразветвленных полиуретанов на основе мономеров типа  $\text{AB}_2$ , где А и В – реакционноспособные группы, включал применение блокированных или скрытых изоцианатных групп (А или В) [3–6]. Изоцианатсодержащие соединения удалось использовать только в случае подходов  $\text{A}_2 + \text{B}_3$  [7, 8] и  $\text{A}_2 + \text{CB}_n$  [9]. Полученные гиперразветвленные полиуретаны использовали для получения отверждаемых огнестойких УФ-покрытий [8], твердых электролитов [5, 6], водорастворимых прекурсоров [7].

Как известно, линейные сегментированные ПУ, характеризующиеся сочетанием в своем составе гибких и жестких блоков, представляют один из наиболее востребованных для различных областей применения типов полимерных материалов. Метод их синтеза основан на предварительном получении гибкоцепных изоцианатных формполимеров, как правило, изоцианатсодержащих олигоэфируретанов. Использование такого подхода для синтеза сегментированных ПУ гиперразветвленного строения описано в работе [9], где в реакции с триамиинами ( $\text{B}_3$  мономер) вводили изоцианатные формполимеры на основе олигоокситетраметиленгликолов и олигооксиэтиленди-

E-mail: olga-s@mail.kar.net (Шевченко Валерий Васильевич).

**Таблица 1.** Некоторые характеристики исходных ГРП и их уретансодержащих производных с концевыми изоцианатными (ГРУИ) и *трет*-аминными (ГРУА) группами

Исходный ГРП	Растворитель	Содержание групп*, %			Выход ГРУ, %
		гидроксильных в ГРП	изоцианатных в ГРУ	третичных аминных в ГРУА	
Н-20	ДМФА	14.35/15.56	13.95/14.83	3.29/3.84	66
	ацетон	14.35/15.56	15.68/14.27	—	54
Н-30	ДМФА	15.23/15.95	14.27/14.97	3.12/3.87	62
	ацетон	15.23/15.95	15.60/14.97	—	50
Н-40	ДМФА	13.98/14.90	12.84/14.58	—	58
Н-20	ДМФА + ацетон	14.35/15.56	13.52/14.83	3.19/3.84	75
Н-30	ДМФА + ацетон	15.23/15.95	14.02/14.97	3.02/3.87	70
Н-40	ДМФА + ацетон	13.98/14.90	13.00/14.58	2.95/3.79	72

\* В числителе – найдено, в знаменателе – рассчитано.

амина. Механические свойства синтезированных гиперразветвленных полиуретанмочевин были сравнимы со свойствами линейных аналогов. Последнее открывает новые перспективы в реализации возможностей гиперразветвления, поскольку гиперразветвленные полимеры имеют низкие механические характеристики в силу названных выше причин.

В то же время по нашим данным в литературе отсутствуют сведения по синтезу изоцианатных форполимеров гиперразветвленной структуры, несмотря на доступность, в том числе и коммерческую, исходных гиперразветвленных полиэфирполиололов [10]. В настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу гиперразветвленных полиэфируретанов с концевыми изоцианатными группами и их реакции с N,N-диметиламиноэтанолом. Следует отметить, что ранее гидроксилсодержащие гиперразветвленные сложные полиэфиры использовали в реакции с моноизоцианатами для получения амфи菲尔ных соединений, а также прекурсоров для синтеза органо-неорганических композитов золь-гель-методом [11–13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Исходными соединениями для синтеза гиперразветвленных уретансодержащих полиэфирполиолов были выбраны гиперразветвленные полиэфирполиолы (ГРП) второй, третьей и четвертой генераций (Boltorn H-20, H-30, H-40), которые очищали путем переосаждения из ацетона в эфир с последующей сушкой в вакууме при 25–30°C в течение 6 ч. Данные о содержании гидроксильных групп, определенные методом ацилирования [14], в сравнении с вычисленным в предположении дендримерного строения ГРП, представлены в табл. 1. При расчетах использовали найденные значения концентрации гидроксильных групп в полимерах.

Толуилидендиизоцианат (ТДИ), смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 80 : 20 и N,N-диметиламиноэтанол (ДМАЭ) очищали перегонкой в вакууме. ДМФА, ацетон, бензол очищали по известным методикам. Катализатор уретанообразования – дигидрилдилауринат олова (ДБДЛО). Все синтезы ГРП проводили в атмосфере сухого азота.

### *Методы исследования*

Содержание изоцианатных и третичных аминных изоцианатных групп в синтезированных соединениях определяли титрованием в соответствии с работами [14, 15]. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе “Varian VXR-400 MHz” в ДМСО-d<sub>6</sub>. ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer”. Термодинамические измерения проводили при нормальном давлении в интервале  $-100\dots+150^\circ\text{C}$  на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2M с диатермической оболочкой при скорости нагревания в квазистационарном режиме 2 К/мин, погрешность измерения не превышала 4%.

### *Синтез гиперразветвленного полиэфиуретана с концевыми изоцианатными группами (ГРУИ-30) на основе ГРП Н-30*

В плоскодонную колбу помещали 1 г ГРП Н-30 (0.28 ммоля) и при перемешивании растворяли в 10 мл ДМФА. В полученный раствор вносили 0.01% катализатора от массы исходного ГРП и затем быстро добавляли 12.2 г (70 ммоль) ТДИ. Реакционную смесь выдерживали при  $40\dots50^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. После этого большую часть растворителя упаривали при пониженном давлении и к оставшемуся раствору полимера с избытком непрореагировавшего ТДИ приливали бензол. Образовавшийся продукт с концевыми изоцианатными группами ГРУИ-30 выпадал в виде белого осадка, который отфильтровывали, трижды декантировали бензолом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Синтез ГРУИ-30 в ацетоне и смеси растворителей (ацетон–ДМФА = 2 : 1) проводили по аналогичной методике.

Так же получали и ГРУИ-20, ГРУИ-40 на основе ГРП Н-20 и ГРП Н-40 соответственно. Выход продуктов и содержание групп NCO представлены в табл. 1.

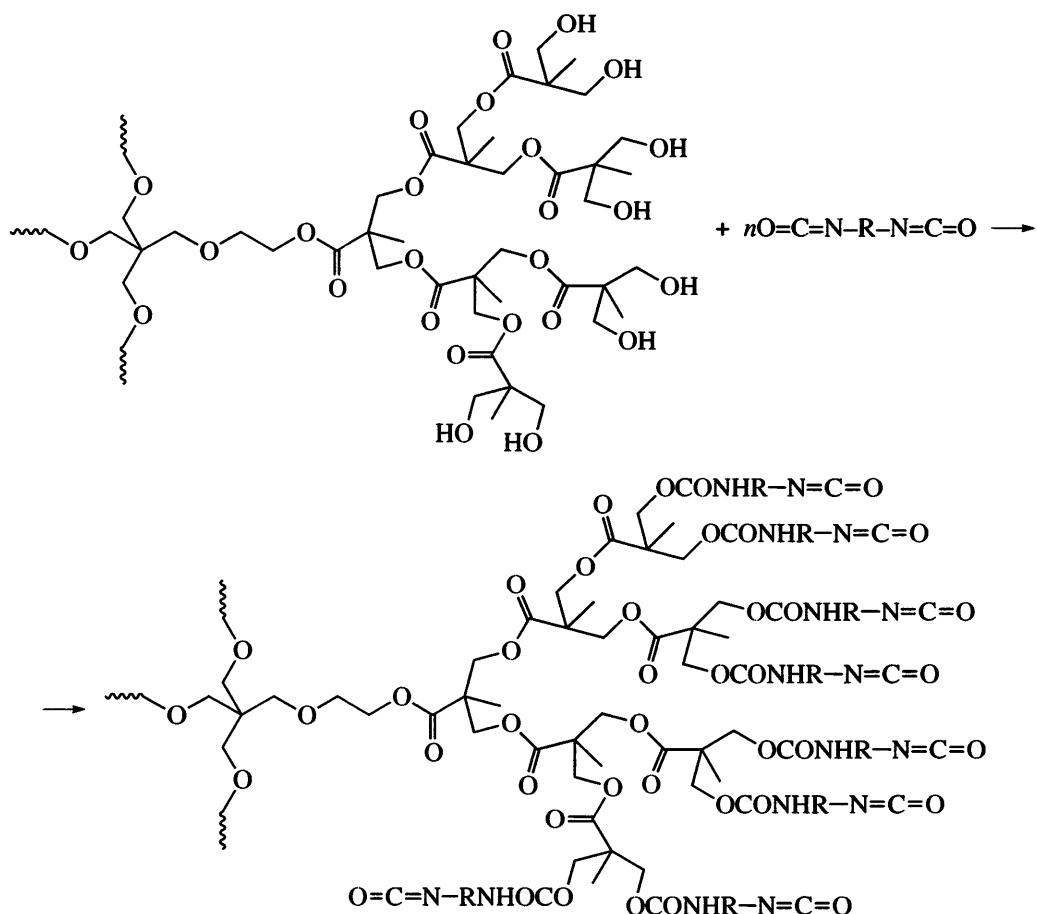
### *Синтез гиперразветвленного уретансодержащего полиэфиуролиола с концевыми диметиламинными группами (ГРУА-30)*

Раствор 0.5 г (0.052 ммоля) ГРУ-30 в 5 мл ДМФА прибавляли к 1.5 г (1.7 ммоля) ДМЭА, растворенного в 5 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке и температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Затем растворитель упаривали под вакуумом и образовавшийся осадок промывали бензолом. Полученный полимер очищали путем переосаждения из ДМФА в ацетон.

По аналогичной методике получали ГРУА-20 и ГРУА-40 на основе ГРУ-20 и ГРУ-40 соответственно. Выход продуктов и содержание третичных аминных групп приведены табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые ГРП являются полифункциональными соединениями, содержащими в своем составе в зависимости от генерации примерно 16 (Н-20), 32 (Н-30) или 64 (Н-40) гидроксильные группы. Как видно из табл. 1, различие в найденных значениях содержания групп OH и рассчитанных в предположении дендримерного строения исходных ГРП в среднем составляет 1%, причем найденные значения ниже рассчитанных. С целью получения соединений с концевыми изоцианатными группами их реакции с ТДИ проводили в десятикратном мольном избытке последнего. В качестве растворителей использовали ДМФА, ацетон, а также их смесь. Отметим, что попытки синтеза гиперразветвленных полизоцианатов с использованием в качестве растворителя самого ТДИ были безуспешными вследствие нерастворимости исходных ГРП даже при нагревании. Схема реакции представлена ниже.

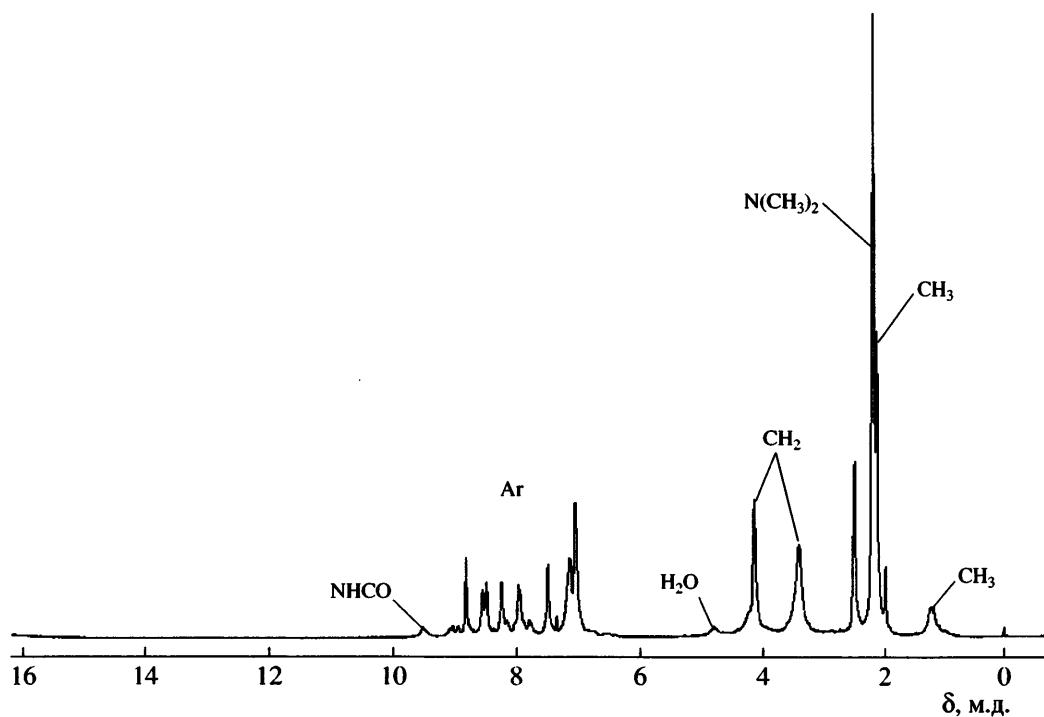


ДМФА растворяет как исходные, так и конечные продукты реакции, в ацетоне продукты реакции нерастворимы. При использовании в качестве растворителя ДМФА конечный полимер выделяли из реакционной среды путем как можно более полного удаления растворителя при пониженном давлении и небольшом нагревании с последующей декантацией (2–3 раза) образовавшегося продукта бензолом для удаления остатков ТДИ. Содержание изоцианатных групп в полученных соединениях было ниже рассчитанных, причем наибольшая разница наблюдалась для ГРУИ-40.

Если растворителем является ацетон, то продукт реакции начинает выпадать из реакционной смеси в процессе синтеза, однако для его более полного выделения необходима отгонка ацетона из реакционной массы с последующей декантацией бензолом для полного удаления избытка ТДИ. В отличие от ДМФА при использовании ацетона в качестве растворителя наблюдались завышенные значения содержания изоцианатных групп в

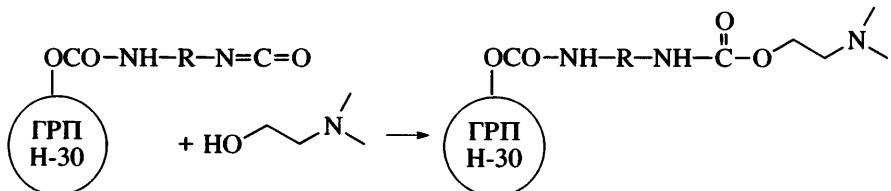
ГРУИ (табл. 1), что может свидетельствовать об остатках незначительного количества ТДИ во внутренней полости ГРУИ. Более высокий выход продукта реакции получен при использовании смеси ацетона с ДМФА в соотношении 2 : 1 (по объему) (табл. 1). Однако в этом случае разница в содержании изоцианатных групп по сравнению с рассчитанными значениями была более существенной.

ГРУИ представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО и не растворимые в растворителях кетонного типа и неполярных средах. Они относительно устойчивы при хранении в течение непродолжительного времени при пониженных температурах. На воздухе при комнатной температуре продукты постепенно теряют растворимость, поэтому их использовали в реакциях с ДМАЭ непосредственно после синтеза. Применили ГРУИ, синтезированные как в ДМФА, так и в его смеси с ацетоном.



**Рис. 1.** Спектр ЯМР  $\text{H}^1$  гиперразветвленного уретансодержащего полимера с концевыми N-метильными группами.

Схема реакции гиперразветвленных полиизоцианатов с ДМАЭ представлена ниже.



где  $R = 2,4-, 2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ .

В результате реакции образуются гиперразветвленные полиэфиуретаны с концевыми третичными аминогруппами (**ГРУА**) в виде белых порошкообразных веществ, растворимых в слабых кислотах и полярных растворителях. Содержание третичных аминных групп близко к рассчитанным (табл. 1). В ИК-спектрах данных соединений наряду с полосами, характеризующими колебания гиперразветвленной сложноэфирной группировки в области  $1730 \text{ cm}^{-1}$  и толуиленового фрагмента  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , присутствуют полосы валентных колебаний групп N—C концевых диметиламинных фрагментов при  $2780 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектр ЯМР  $\text{H}^1$  исходных ГРП идентичен спектру, приведенному в работе [10] для ГРП Н-40. В спектре соединения (ГРУА-30) (рис. 1) наряду с резонансными сигналами протонов метильных групп, принадлежащих диметилолпропионовому фрагменту при 1.19 м.д., появляется сигнал протонов метильной группы, входящей в состав ароматического кольца, а также концевых метильных групп – интенсивный пик при 2.19 м.д. Протоны метиленовых групп фиксируются при 4.14 и 3.41 м.д. В этой же области находится и сигнал  $\text{H}(\text{CH}_2)$  концевых фрагментов. Сигналы групп CH ароматического кольца резонируют в области 7.06–8.49 м.д. и проявляются в виде отдельных пиков, протоны уретановых фрагментов (NHCO) характеризуются пиком с максимумом

**Таблица 2.** Термофизические характеристики гиперразветвленных полиэфирполиолов

Образец, №	Полимер	Концевые фрагменты*	$T_g$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta C_p$ , кДж/кг К	$T_m$ , °C
1	ГРП-20	OH	27	95	0.59	—
2	ГРП-30	OH	34	90	0.51	—
3	ГРП-40	OH	39	90	0.34	—
4	ГРУИ-20	OCONH-R-NCO	11	65	0.20	110
5	ГРУИ-30	OCONH-R-NCO	13	60	0.10	117
6	ГРУИ-40	OCONH-R-NCO	7	60	0.28	107
7	ГРУА-20	OCONH-R-NHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7	65	0.55	140
8	ГРУА-30	OCONH-R-NHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9	75	0.18	119
9	ГРУА-40	OCONH-R-NHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-17	70	0.17	115

\* R = 2,4-, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>.

при 9.51 м.д. Сигналы, принадлежащие протонам групп OH, не вступивших в реакцию, лежат в области 4.75 м.д.

Исследованию термического поведения гиперразветвленных полиэфирполиолов посвящен ряд работ [16–19]. Было показано, что ГРП на основе диметилолпропионовой кислоты и этоксилированного пентаэритрита Н-20, Н-30 и Н-40 [19] являются аморфными веществами и характеризуются одним температурным переходом, отвечающим температуре стеклования  $T_g$  всей системы в целом. При этом величина  $T_g$  колеблется в области 25–40°C в зависимости от полученной генерации.

Предполагается, что в ГРП с короткими цепями между узлами разветвления, а таковыми являются ГРП на основе диметилолпропионовой кислоты, стеклование обусловлено трансляционным движением молекулы, а не сегментальной подвижностью цепей [20]. Примечательно то, что термическое поведение ГРП в большой степени определяется природой концевых групп. Например, разница между значениями  $T_g$  исходного и модифицированного ГРП может достигать более 200°C [2]. Данные ДСК исходных ГРП и синтезированных производных представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, исходные ГРП Н-20, Н-30 и Н-40 характеризуется одним температурным переходом, при этом определенная нами величина температуры стеклования  $T_g$  близка к таковой, приведенной в работе [19].

Значения  $T_g$  исходных ГРП находятся в положительной области температур и повышаются с увеличением ММ полимеров. Как известно, для линейных и слаборазветвленных алифатических сложных олигоэфирполиолов данная величина лежит в отрицательной области температур [21]. Очевидно, это связано с повышением жесткости ГРП благодаря образованию водородных связей между многочисленными гидроксильными группами, о чем свидетельствует широкий интервал стеклования  $\Delta T$  указанных полимеров.

С введением в исходные ГРП изоцианатной составляющей на кривой температурной зависимости теплоемкости появляются два температурных перехода, свидетельствующие об образовании микрогетерогенной системы. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее и при введении в гиперразветвленные полиэфирполиолы различного количества длинноцепных алкильных радикалов [22]. В данном случае первый из них соответствует стеклованию сложноэфирного ядра  $T_g$ , второй, экзотермический по своей природе, связан с разупорядочиванием вновь образующейся фазы  $T_m$ , вызванной введением фрагментов, содержащих наряду с уретановыми и концевые изоцианатные группы (образцы 4–6). При этом значения  $T_g$  гиперразветвленного ядра понижаются по сравнению с исходными ГРП, достигая максимума снижения для ГРУИ-40 (7°C). Уменьшаются и величина  $\Delta T$ , которая практически постоянна для данных ГРУИ, и  $\Delta C_p$  при ее существенном изменении в зависимости от генерации ГРП. Для

ГРУИ-30 характерны максимальные значения величин  $T_g$  и  $T_m$ .

Последующее блокирование изоцианатных групп с помощью ДМАЭ, сопровождающееся образованием дополнительной уретановой группы и полярной группы на конце цепи, приводит к усилению процессов микрофазового разделения, на что указывает понижение значений  $T_g$  гиперразветвленного ядра и повышение величин  $T_m$  упорядоченной фазы. Однако и в этом случае нет четкой зависимости изменения указанных величин от номера генерации. Максимальной величиной  $T_m$  (как и  $\Delta C_p$ ) характеризуется ГРУА-20, а наиболее высокое значение  $T_g$  (а также и  $\Delta T$ ) наблюдается в случае ГРУА-30.

В ГРУА-40 величина  $T_g$  сдвигается в отрицательную область температур. Если учесть, что все рассматриваемые образцы характеризуются приблизительно одинаковым процентным содержанием концевых групп независимо от выбранной генерации, данную закономерность можно, очевидно, объяснить длиной сложноэфирной связки между этоксилированным пентаэритритом и введенным жестким блоком. Так, для идеализированной формулы ГРП Н-20 она состоит из двух, ГРП Н-30 – из трех и в ГРП Н-40 – из четырех молекул метилопропионовой кислоты. Понижение температуры стеклования олигоэфирной составляющей с увеличением ее длины присуще и линейным сегментированным полиэфиуретанам, имеющим, как известно, микрогетерогенную структуру. Другими словами, при наличии микрогетерогенной структуры в гиперразветвленных полимерах с увеличением номера генерации процесс стеклования может быть связан с проявлением сегментальной подвижности цепей, особенно учитывая наличие более протяженных цепей линейного строения в полимерах такого типа.

В отличие от исследованных нами ранее замещенных длинноцепными алкильными радикалами гиперразветвленных полиэфирполиолов [22] для такого типа замещенных ГРП не наблюдается постоянства величин  $T_m - T_g$ , а соотношение  $T_g/T_m$  существенно ниже для обоих типов заместителей (0.04–0.11) по сравнению с таковым (1.0–1.3), установленным в работе [22]. Данное обстоятельство подчеркивает специфичность влияния природы заместителя на внешней оболочке ги-

перразветвленного полимера на его теплофизические характеристики.

Таким образом, нами разработан способ синтеза гиперразветвленных полиэфиуретанов с концевыми изоцианатными группами взаимодействием избытка толуилиндизоцианата с гиперразветвленными сложными полиэфирполиолами различных генераций, а также их производных с концевыми третичными аминогруппами. Показано, что гиперразветвленные полиэфиуретаны с концевыми изоцианатными группами характеризуются микрогетерогенной структурой. Последующее блокирование изоцианатных групп с помощью ДМАЭ приводит к усилению процессов микрофазового разделения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McKee M.G., Unal S., Wilkes G.L., Long T.E. // *Prog. Polym. Sci.*. 2005. V. 30. № 5. P. 507.
- Gao C., Yan D. // *Progr. Polym. Sci.*. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
- Spindler R., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 18. P. 4809.
- Hedric J.L., Hawcer C.J., Miller R.D., Twieg R., Srinivasan S.A., Trossas M. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 24. P. 7607.
- Zhu S.-W., Shi W.-F. // *Polym. Int.* 2002. V. 51. № 3. P. 223.
- Hong L., Cui Y., Wang X., Tang X. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 2002. V. 40. № 3. P. 344.
- Hong L., Shi L., Tang X. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 13. P. 4989.
- Gao C., Yan D. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 3. P. 613.
- Unal S., Yilgor I., Yilgor E., Sheth J.P., Wilkes G.L., Long T.E. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 7081.
- Zagar E., Zigon M. // *Macromolecules*. 2002. V. 55. № 27. P. 9913.
- Rannard S.P., Davis N.J., Herbert I. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 25. P. 9418.
- Jahromi S., Litvinov V., Coussens B. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 4. P. 1013.
- Zou J., Shi W., Hong X. // *Composites A*. 2005. V. 36. № 5. P. 631.

14. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
15. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
16. Huskis M., Grdadolnik J., Zigon M., Zupancic-Valant A. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 9. P. 3933.
17. Malmstrom E., Johansson M., Hult A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1698.
18. Malmstrom E., Hult A., Gedde U.W. // Polymer. 1997. V. 38. № 19. P. 4873.
19. Zagar E., Zigon M., Podzimek S. // Polymer. 2006. V. 47. № 1. P. 166.
20. Kim Y.H., Webster O.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
21. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 2.
22. Клименко Н.С., Шевчук А.В., Пелешианко С.А., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В., Цукрук В.В. // Полімерний журн. 2005. Т. 27. № 2. С. 88.

## Synthesis of Hyperbranched Poly(ester urethane isocyanates) and Their Derivatives

**N. S. Klimenko, A. V. Shevchuk, M. Ya. Vortman, E. G. Privalko, and V. V. Shevchenko**

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine  
e-mail: olga-s@mail.kar.net*

**Abstract**—Hyperbranched poly(ester urethanes) containing end isocyanate groups have been synthesized via the reaction of hyperbranched aliphatic polyesterpolydiols of three generations with tolylene diisocyanate. The interaction of these compounds with N,N-dimethylaminoethanol yields their functional derivatives. The polymers are characterized by functional analysis, <sup>1</sup>H NMR and IR spectroscopy, and DSC. It was demonstrated that the incorporation of urethane moieties leads to development of the microheterogeneous structure of hyperbranched polymers.