

# Вододиспергируемые иономерные полиуретаны с краун-эфирными фрагментами в цепи

**Т.В. Травинская, А.Н. Брыкова, Н.В. Бабкина, Ю.В. Савельев**

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

*Синтезированы новые пленкообразующие водные дисперсии анионоактивных полиуретанов с краун-эфирными фрагментами в цепи (КИПУ). С помощью комплекса методов изучено влияние строения краун-эфирных фрагментов (КЭ) на свойства дисперсий и пленок, их релаксационное поведение, теплофизические параметры и степень микрофазового разделения.*

**Ключевые слова:** иономерные полиуретаны, краун-эфирные фрагменты, микрофазовое разделение.

Создание полимеров высокой функциональности – один из основных путей развития химии высокомолекулярных соединений. Широкий диапазон различных подходов к конструированию макромолекул полиуретанов и разнообразие возможностей для создания макромолекулярной цепи того или иного строения позволяет рассматривать полиуретаны не только как класс полимеров, но и как эффективный способ построения макроцепей прогнозируемой структуры.

Несомненный интерес для разработки новых полимеров представляют полиуретаны с макроциклическими, в частности, краун-эфирными (КЭ) фрагментами в макроцепи. Введение КЭ фрагментов в макромолекулу полиуретанов следует рассматривать не только, и не столько, как способ достижения конечной цели в процессах экстракции за счет комплексообразования с катионами металлов в результате электростатического взаимодействия последних с донорными атомами кислорода циклического полиэфирного кольца [1, 2], но и как способ функционализации полиуретанов с целью придания этим системам новых, не присущих традиционным полиуретанам, свойств. В первую очередь речь идет о придании полиуретановым системам способности к биологической активности.

Полимеры, содержащие в макроцепи звенья КЭ, часто оказываются предпочтительнее мономерных поскольку их легче использовать и регенерировать для повторного применения. Обычно их получают полимеризацией диеновых производных макроциклических соединений (МС) методом радикальной или ионной полимеризации [3–5] либо поликонденсацией МС, содержащих функциональные группы, с соответствующими соединениями [6].

Поскольку одним из основополагающих принципов «зеленой химии» является разработка экологически

безопасных химических технологий, исключающих (или минимизирующих) использование вспомогательных соединений, главным образом органических растворителей и ПАВ [7], иономерные полиуретаны (ИПУ) занимают заслуженное место среди полимеров, благоприятных по отношению к человеку и окружающей среде. Способность ИПУ спонтанно диспергироваться с образованием стойких водных дисперсий, благодаря наличию в их макроцепи ионных центров – внутреннего эмульгатора (ионогенных групп), не требующего введения дополнительных ПАВ, является их принципиальным преимуществом по сравнению с традиционными полиуретанами в органических растворителях [8]. ИПУ отличаются возможностью направленного изменения их макропроприйств [9]. Синергический эффект, определяющийся способностью макрогетероциклических фрагментов макроцепи полиуретанов к комплексообразованию, рассматриваемой не только как конечная цель процесса экстракции, но и как способ доставки заданных соединений, а также повышенная гидрофильность ИПУ позволяют получать полимеры с новыми функциональными характеристиками, которые могут быть использованы для медико-биологических целей.

Цель данной работы – создание новых иономерных анионоактивных полиуретанов с фрагментами макрогетероциклических соединений в макроцепи, способных к спонтанному диспергированию с образованием стойких водных дисперсий, а также исследование зависимости макропроприйств полученных полимеров от особенностей микрофазового разделения, происходящего в процессе их формирования.

## Экспериментальная часть.

### *Объекты исследования.*

Краунсодержащие анионоактивные иономерные полиуретаны (КИПУ) в виде водных дисперсий получены реакцией изоцианатного прекурсора на основе

олигоокситетраметиленгликоля с ММ=1030 (ОТМГ-1000) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), взятых в мольном соотношении 1,0:2,5 соответственно, (время реакции – 2 ч,  $T=80^{\circ}\text{C}$ ) с диметилолпропионовой кислотой (ДМПК) с последующим удлинением форполимера макрогетероциклическими соединениями: диаза-18-краун-6 и функционализированными производными дibenзо-18-краун-6 в диметилформамиде (ДМФА). Нейтрализацию карбоксильных групп фрагментов ДМПК жестких блоков полученного КИПУ осуществляли с помощью NaOH, после чего диспергировали КИПУ в воде и удаляли ацетон.

Были использованы следующие краун-эфирные соединения: 4',4"(5")-диаминодибензо-18-краун-6 (ДАДБ18К6) (**II**); диаза-18-краун-6 (ДАЗ18К6) (**III**); 4',4"(5")-дибензо-18-краун-6-дисульфонилдигидразид (ДГДСДБ18К6) (**IV**); 1,2-[бис-4',4"(5")-дибензо-18-краун-6-дисульфонилдигидразид]-дисульфонилгидразин (бис-ДГДСДБ18К6) (**V**) [6].

В качестве объекта сравнения выбран ИПУ, синтезированный аналогично КИПУ, удлинителем цепи в котором являлся дигидразид изофталевой кислоты (ДГИФК) (I).

Схема синтеза ИПУ и КИПУ представлена ниже. Обозначение и свойства синтезированных ИПУ и

КИПУ представлены в табл. 1.

Были исследованы коллоидно-химические свойства водных дисперсий КИПУ, а также структура и свойства пленок на их основе, полученных и высушенных по традиционной для полиблочных полиуретанов методике: дисперсии отливали на тефлоновые подложки и формировали пленки при температуре  $22 \pm 2$  °C в течение 72 ч с последующей сушкой в вакуумном шкафу при температуре 60 °C до постоянной массы.

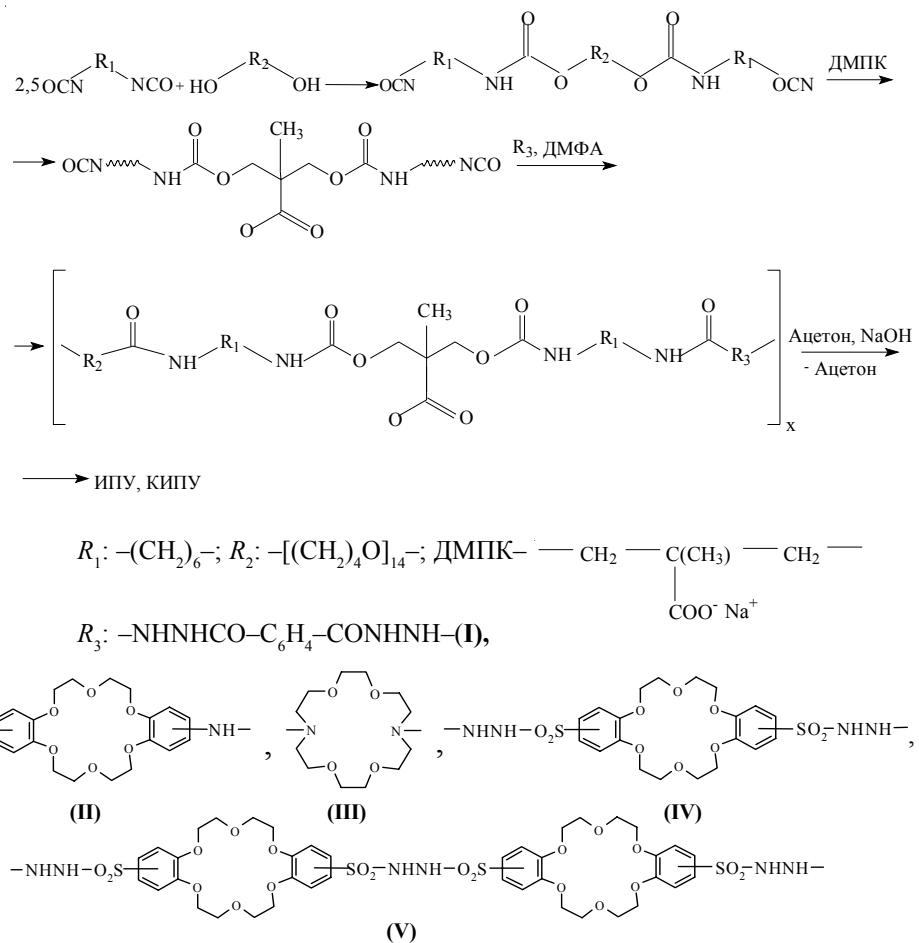
## *Методы исследования.*

Водородный показатель ( $pH$ ) определяли по методике [10] на  $pH$ -метре “ $pH-150M$ ”.

Размер частиц определяли методом спектра мутности с помощью фотоэлектрокалориметра ФЕК-56М согласно методике [11].

*Физико-механические испытания* проводили по стандартной методике [12] на разрывной машине РМ-30-1 (Ивановский завод измерительных приборов, Россия). Для каждого образца проводили пять измерений.

*Определение водопоглощения согласно [13].* Предварительно взвешенные сухие пленки исходного ИПУ и КИПУ погружали в воду на 24 часа, после чего излишек воды удаляли с помощью фильтроваль-



## Схема синтеза ИПУ и КИПУ

Таблица 1. Свойства дисперсий и пленок ИПУ и КИПУ

№ образца	Код образца	Средний размер частиц, нм	pH	Водопоглощение, %, 24 ч	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность к разрыву ( $\sigma$ ), МПа	Относительное удлинение, %
1	ИПУ	75,2	8,68	37,40	1,369	16,6	616
2	КИПУ-ДАЗ 18К6	96,4	9,09	2,48	1,344	10,1	675
3	КИПУ-ДАДБ 18К6	107,8	9,10	3,83	1,329	9,6	725
4	КИПУ-ДГДСДБ18К6	114,0	7,33	15,05	1,170	5,5	718
5	КИПУ-бис ДГДСДБ18К6	130,0	7,31	16,17	1,120	4,2	710

ной бумаги и образцы взвешивали. Водопоглощение ( $W_{\text{H}_2\text{O}}$ , % вес.) рассчитывали по формуле:  $W_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = [(W_w - W_d)/W_d] \cdot 100\%$ , где  $W_w$  и  $W_d$  – вес пленок во влажном и сухом состояниях соответственно.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием “Tensor-37” (фирмы «Bruker») в области волновых чисел 4500–500 см<sup>-1</sup>. Отнесение полос осуществляли согласно [14].

Плотность пленок определяли методом гидростатического взвешивания в изооктане [15].

Вязкоупругие характеристики и характер релаксационных процессов в КИПУ изучали методом динамического механического анализа (DMA), используя лабораторный релаксатор [16] с частотой вынужденных гармонических колебаний 100 Гц. Исследования проводили в температурном интервале от -120 до +100 °C со скоростью нагрева 2 град/мин. Температуру релаксационных переходов ( $T_\alpha$ ) определяли из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ( $\tan \delta$ ) по положению его максимума. Относительная погрешность измерения угла сдвига фаз ( $\delta$ ) составляла ± 0,5°.

Теплофизические свойства полученных пленочных материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Удельную теплоемкость в температурном интервале от -130 до +130 °C при скорости нагрева около 2 град/мин изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке (ДСК-Д) с относительной погрешностью около 3 %.

#### Результаты исследований и их обсуждение.

Способность системы сохранять свои свойства, дисперсионный состав и равномерное распределение частиц по объему определяется ее агрегативной и кинетической устойчивостью. Агрегативная устойчивость коллоидных систем отвечает их способности сохранять постоянными размеры частиц и, таким образом, определяется уровнем дисперсности. Кинетические характеристики системы зависят в большой степени от свойств поверхности контактирующих фаз и pH среды, поскольку ионы H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> обладают высокой специфической адсорбционной способностью.

Известно, что смещение значений pH в кислую область, равно как и увеличение размеров частиц > 500 нм, снижает устойчивость анионактивных дисперсий [17]. Данные показатели для дисперсий ИПУ и КИПУ приведены в табл. 1 и характеризуют их как устойчивые (12 и 6 мес. соответственно).

С увеличением размера и молекулярной массы вводимого КЭ фрагмента: бис-ДГДСДБ18К6 (ММ=1064) > ДГДСДБ18К6 (ММ=548) > ДАДБ18К6 (ММ=390,41) > ДАЗ18К6 (ММ=262) средний размер частиц дисперсий увеличивается, однако, показатели размера частиц и значений pH не выходят за рамки устойчивости дисперсий, хотя стабильность КИПУ в сравнении с ИПУ ниже (табл. 1). По истечении 6 мес. дисперсии КИПУ расслаиваются, но при перемешивании вновь становятся однородными и формируют монолитные пленки.

Введение КЭ фрагментов в полимерную цепь существенно снижает водопоглощение КИПУ в сравнении с ИПУ независимо от типа КЭ (табл. 1). Известно, что диффузия воды в объем полимера определяется микроструктурой материала и сродством компонентов полимерной системы к воде. Хотя производные КЭ являются нерастворимыми в воде соединениями, по данным ИК исследований полиуретенов с фрагментами сульфосодержащих КЭ [18], гидрофильная SO<sub>2</sub>-группа последних присутствует как в спектрах пропускания, так и в спектрах МНПВО. Это означает, что сульфонилсодержащие КЭ фрагменты, встраиваясь в структуру ИПУ, располагаются как в объеме полимера, так и на его поверхности, и распределение этих фрагментов, согласно интенсивности полос, является равномерным, что позволяет незначительному количеству воды проникнуть в полимер. В то же время для КИПУ-ДАЗ18К6 и КИПУ-ДАДБ18К6 (образцы 2, 3 в табл. 1) наличие SO<sub>2</sub>-групп, связанных с КЭ фрагментами, отмечено, практически, лишь для объема полимера. Отсутствие в этих полимерах гидрофильной SO<sub>2</sub>-группы приводит к более низким в сравнении с КИПУ-ДГДСДБ18К6 и КИПУ-бис-ДГДСДБ18К6 значениям водопоглощения (табл. 1). Кроме того, чем больше стерические объемные

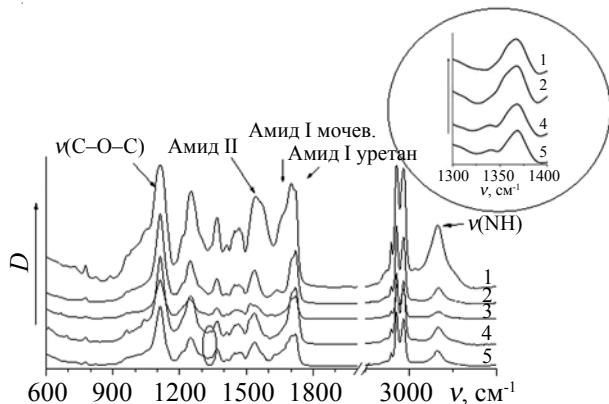


Рис. 1. ИК-спектры ИПУ (1) и КИПУ (2–5)

функциональные группы КЭ фрагмента, тем меньше плотность КИПУ (табл. 1), что также способствует диффузии воды в объем полимера КИПУ (образцы 4, 5).

Введение в состав ИПУ объемных МС, разрыхляющих систему водородных связей ИПУ, обусловливает перестройку и уменьшение плотности существующей физической сетки водородных связей, что сказывается на изменении физико-механических показателей. Так, с увеличением размера стерических объемных функциональных групп КЭ фрагмента, наряду с уменьшением плотности в ряду бис-ДГДСДБ18К6 < ДГДСДБ18К6 < ДАДБ18К6 < ДАЗ18К6 происходит некоторое закономерное снижение прочности и повышение эластичности КИПУ (табл. 1).

На рис. 1 представлены ИК-спектры ИПУ (1) и КИПУ (2–5). В ИК-спектрах всех образцов отмечены полосы поглощения, характерные для полиуретанов [14]. Область (3250–3350 см<sup>-1</sup>) – валентные колебания NH-групп, (2800–3000 см<sup>-1</sup>) – валентные CH<sub>2</sub>-группы (1720–1740 см<sup>-1</sup>) – валентные колебания свободных C=O-групп, (1420–1480 см<sup>-1</sup>) – деформационные CH<sub>2</sub>-группы полиэфирных фрагментов, (1520–1550 см<sup>-1</sup>) – деформационные NH-группы, (1230–1250 см<sup>-1</sup>) – валентные C–O–C-группы, (1100–1200 см<sup>-1</sup>) – CO-группы гибкого блока.

В ИК-спектрах КИПУ наблюдаются изменения в области 1420–1480 см<sup>-1</sup>, где помимо деформационных колебаний CH<sub>2</sub>-групп полиэфирных фрагментов ИПУ проявляются CH<sub>2</sub>-группы краун-эфирного цикла, что соответствует [19] и, наряду с изменением конформации цикла, приводит к расхождениям в интенсивности данных полос. Различия в области 1000 см<sup>-1</sup> могут быть обусловлены изменением природы заместителя в бензольном кольце КЭ. В образце ИПУ в области карбонильного поглощения наблюдается дуплетная полоса карбонильных групп с максимумами 1720 см<sup>-1</sup> (свободные C=O) и 1705 см<sup>-1</sup> (связанные C=O). Введение КЭ приводит к перераспределению интенсивностей этих полос: интенсивность пика 1720 см<sup>-1</sup>

возрастает за счет увеличения количества свободных C=O-групп в результате нарушения системы водородных связей при введении громоздкого краун-фрагмента, интенсивность же пика 1705 см<sup>-1</sup> уменьшается за счет высвобождения части C=O-групп. Кроме того, введение КЭ приводит к появлению характерной для мочевинной группы полосы поглощения 1645 см<sup>-1</sup>, обусловленной группами C=O, связанными водородными связями. Свободные от водородной связи мочевинные C=O-группы проявляются при 1705 см<sup>-1</sup>. В данном случае эта полоса накладывается на колебания 1705 см<sup>-1</sup> связанных водородными связями уретановых C=O-групп. Поэтому соотношение пиковых интенсивностей полос 1705 и 1720 см<sup>-1</sup> в КИПУ меняется.

Полоса поглощения свободных NH-групп отсутствует в спектрах исследуемых образцов, что подтверждает факт их участия в образовании водородных связей как с кислородом гибкой сегментной матрицы ОТМГ, так и с кислородными атомами КЭ фрагментов – полоса 3350 см<sup>-1</sup>. Самые сильные полосы поглощения в спектрах КЭ связаны со скелетными колебаниями краун-эфирного кольца в области 1100–1200 см<sup>-1</sup>. В этой же области спектра лежит поглощение простых эфирных связей ОТМГ. Поэтому использование КЭ, в качестве удлинителей, приводит к небольшому увеличению интенсивности полос поглощения в этой области по сравнению с ИПУ, где удлинителем выступает ДГИФК. Кроме того, в полиуретанах с КЭ фрагментами в цепи незначительно изменяется перераспределение интенсивности полос поглощения в области 2800–3000 см<sup>-1</sup> (νCH<sub>2</sub>-групп), увеличивается поглощение в области 3000–3100 см<sup>-1</sup>, что характеризует колебания CH ароматических групп.

Следует отметить появление на спектрах КИПУ

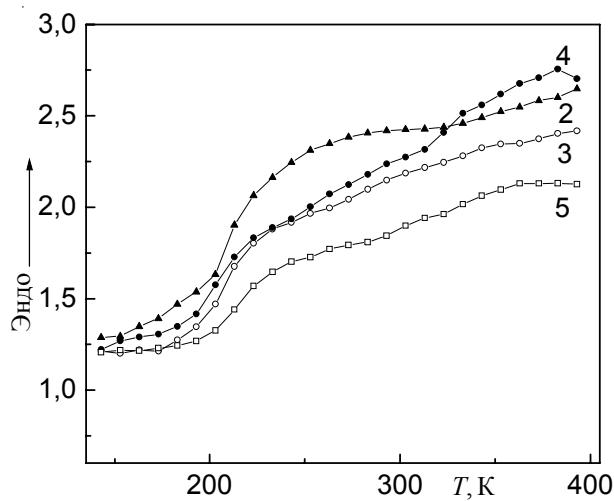


Рис. 2. Кривые ДСК образцов КИПУ с различными КЭ фрагментами в цепи: ДАЗ18К6 (2); ДАДБ18К6 (3); ДГДСДБ18К6 (4) и бис-ДГДСДБ18К6 (5)

Таблица 2. Количественная характеристика температурного перехода проявления сегментального движения гибких блоков КИПУ по данным ДСК

№ образца	$T_{g^1}$ , К	$\Delta T_{g^1}$ , К	$\Delta C_p$ , кДж/(кг·К)
2	211	31	0,64
3	205	34	0,60
4	204	35	0,50
5	215	34	0,42

(образцы 4, 5) с сульфосодержащими КЭ фрагментами полос поглощения в области  $1340\text{ cm}^{-1}$ , относящихся к колебаниям группы  $\text{SO}_2$ . Эти полосы наблюдаются как в спектрах пропускания, так и в спектрах МНПВО [20].

Известно [21], что по ИК-спектрам сегментированных ПУ можно определить наличие и степень микрофазового разделения в системе. Высокая относительная интенсивность полос поглощения, характеризующих колебания  $\text{C=O}$ -групп в самоассоциатах жестких сегментов ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ), говорит о том, что большинство этих групп находится в окружении себе подобных, т. е. образуют жесткую сегментную микрофазу (домен). При сравнении спектров (рис. 1) можно заключить, что наивысшая степень микрофазового разделения наблюдается в образцах 1, 4.

Исследование КИПУ методом ДСК (рис. 2) показало, что наиболее информативным на кривых ДСК является температурный переход проявления сегментального движения гибких блоков КИПУ, характеризующий их расстекловывание, т. е. переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Из представленных в табл. 2 среднеинтервальных значений ( $T_{g^1}$ ) этого температурного перехода видно, что они зависят от типа КЭ фрагментов в цепи КИПУ. Примечательно, что для всех образцов КИПУ значения  $T_{g^1}$  значительно превышают температуру среднеинтервального температурного перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние чистого ОТМГ-1000 ( $T_g^0=185\text{ K}$ ), тогда как изменение удельной теплоемкости при этом переходе ( $\Delta C_p$ ) для исследуемых образцов КИПУ являются меньше, чем чистого ОТМГ-1000 ( $\Delta C_p^0=0,78\text{ кДж/(кг·К)}$ ) [22]. Это указывает на разную, судя по величине  $T_{g^1}$ , обособленность гибких блоков от жесткоцепных в макроцепях КИПУ: наибольшую – при содержании фрагментов ДГДСДБ18К6, а наименьшую – фрагментов бис-ДГДСДБ18К6, т. е. различную величину микрофазовой сегрегации гибких и жестких блоков в объеме исследуемых КИПУ.

По данным ДМА на температурных зависимостях тангенса механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) для исходного ИПУ и всех КИПУ отмечается наличие двух релаксационных областей (рис. 3). Максимум механических потерь соответствует релаксационному переходу гибкого олигоэфирного (ОЭ) блока ( $\alpha$ -переход), а

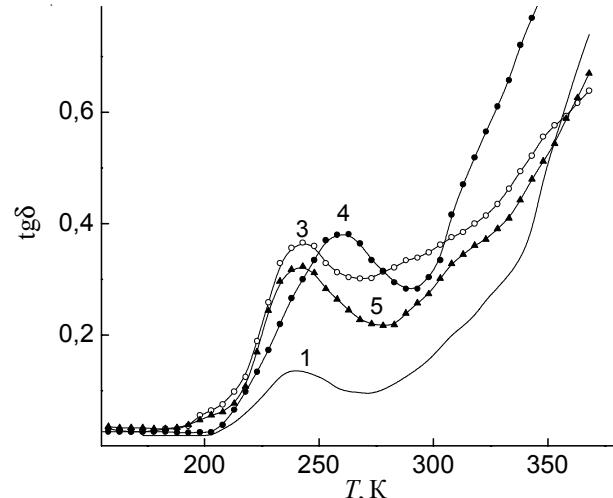


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для ИПУ (1) и КИПУ: ДАДБ18К6 (3); ДГДСДБ18К6 (4) и бис-ДГДСДБ18К6 (5)

релаксационная область жесткого блока проявляется в виде повышения механических потерь, обусловленного сегментальным движением в микрообластях жестких блоков и их разрушением. Такое релаксационное поведение характерно для сегментированных полиуретанов и является следствием сегрегации гибких и жестких фрагментов цепи [23]. Для исследуемых полимеров в табл. 3 приведены значения температуры стеклования ( $T_\alpha$ ), соответствующие релаксационному переходу гибкого блока. Включение КЭ фрагмента ДАДБ-18-К6 в структуру ИПУ (образец 3) практически не изменяет  $T_\alpha$  (табл. 3) и температуру, при которой начинается релаксационный переход, соответствующий жесткому блоку (рис. 3, кривая 3). Однако, пологий характер восходящей ветви  $\text{tg}\delta$  выше температуры  $270\text{ K}$  может свидетельствовать о неоднородности структуры жесткого блока. Для КИПУ с КЭ фрагментом большей молекулярной массы (ДГДСДБ18К6) на зависимостях  $\text{tg}\delta-T$  отмечается смещение релаксационных переходов как для гибкого, так и для жесткого блоков в сторону более высоких температур (кривая 4), что указывает на ограничение сегментальной подвижности как в ОЭ составляющей, так и в жесткоцепных фрагментах. Резкое повышение механических потерь выше температуры  $290\text{ K}$  (кривая 4) свидетельствует о хорошей однородности жесткого блока, а также о высокой степени микрофазового разделения между гибкими и жесткими

Таблица 3. Параметры вязкоупругих характеристик для ИПУ и КИПУ

№ образца	КЭ	$T_\alpha$ , К (при $T=298\text{ K}$ )	$E'$ , МПа
1	-	240	23,0
3	ДАДБ18К6	243	8,5
4	ДГДСДБ18К6	258	11,7
5	бис-ДГДСДБ18К6	243	12,5

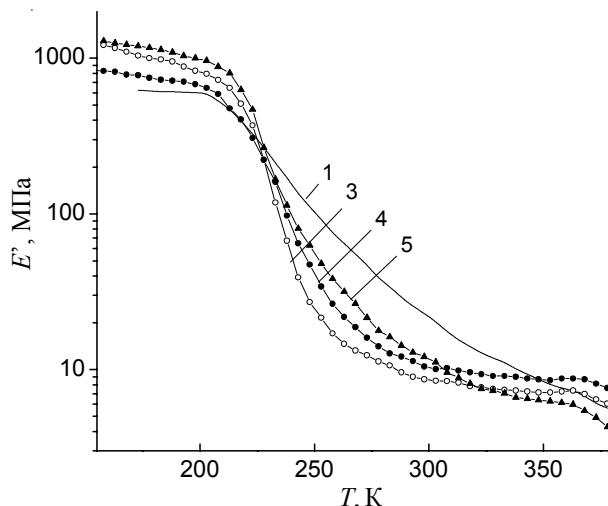


Рис. 4. Температурные зависимости  $E'$  для ИПУ (1) и КИПУ: ДАДБ18К6 (3); ДГДСДБ18К6 (4) и бис-ДГДСДБ18К6 (5)

областями в КИПУ - ДГДСДБ18К6 (образец 4), что подтверждается данными ИК-спектроскопии и ДСК.

Обнаружено, что замена ДГДСДБ18К6 (образец 4) на бис-(ДГДСДБ18К6) (образец 5) приводит к снижению температуры  $\alpha$ -перехода (рис. 3, кривая 5, табл. 3). Это означает, что увеличение молекулярной массы КЭ фрагмента может способствовать разрыванию ОЭ блока. При этом релаксационный переход, соответствующий жесткому блоку, также смещается в сторону низких температур и характеризуется нерезким возрастанием  $\text{tg}\delta$ , а в области температур от 270 до 320 К отмечается четко выделяющаяся область перехода (кривая 5). Такой характер поведения механических потерь указывает на неоднородность жестких фрагментов в КИПУ на основе бис-ДГДСДБ18К6 (образец 5).

Анализ температурных зависимостей модуля упругости ( $E'$ ) (рис. 4) показал, что в стеклообразном состоянии (ниже температуры 210 К) значения  $E'$  для КИПУ (кривые 3–5) выше, чем для ИПУ (кривая 1). По всей вероятности, введение КЭ фрагментов способствует образованию дополнительных межмолекулярных

взаимодействий в полимерной системе, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Эти взаимодействия, по-видимому, разрушаются в процессе расстекловывания олигоэфирной составляющей, и при комнатной температуре значения  $E'$  для КИПУ становятся значительно ниже, чем для ИПУ (табл. 3). Однако, следует отметить, что с увеличением молекулярной массы КЭ фрагментов  $E'$  в КИПУ возрастает.

#### Выводы.

Использование КЭ содержащих соединений в качестве удлинителей цепи позволило получить новые стабильные во времени экологически чистые водные дисперсии пленкообразующих анионоактивных полиуретанов с КЭ фрагментами в жестких блоках. Показано, что структура КЭ фрагмента оказывает влияние на физико-химические, релаксационные и тепло-физические свойства полиуретановых иономеров, а также на степень их микрофазового разделения. Так, введение сульфосодержащих КЭ позволяет снизить водопоглощение ИПУ более, чем в 2 раза, в то время как присутствие диамино- и диазосодержащих КЭ фрагментов снижает водопоглощение в 10 раз. Размер частиц КИПУ растет с увеличением длины функциональных групп КЭ, однако остается в рамках устойчивости дисперсий. Методами ИК-спектроскопии, ДСК и ДМА показано, что наиболее выраженную микрофазовую структуру имеет КИПУ на основе ДГДСДБ-18К6. Увеличение молекулярной массы КЭ фрагментов цепи приводит к снижению скачков теплоемкости при стекловании и к смещению релаксационных переходов как для гибкого, так и для жесткого блоков в сторону более высоких температур в результате иммобилизации части ОЭ составляющей ИПУ жесткими фрагментами КЭ. Таким образом, структура применяемых в качестве удлинителей цепи КЭ фрагментов оказывает существенное влияние на комплекс макропроприйств получаемых полимеров, что дает возможность их направленного регулирования, открывая тем самым новые перспективы применения данных материалов.

## Литература

1. Pedersen C.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – **89**, № 26. – P. 7017 – 7036.
2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. - М.: Мир, 1986.
3. Blasius E., Jansen K.P. // Isr. J. Chem. – 1985. – **26**, N 1. – P. 25-34
4. Shirai M., Moriuma H., Tanaka M. // Eur. Polym. J. – 1990. – **26**, N 5. – P. 553-557.
5. Коригорский А.Р., Дубицкая М.А., Фотина С.А., Бессонова Н.П., Киреев В.В. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. - 2008. – **50**, № 4. – С. 743–747.
6. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахрапович Е.Р., Веселов В.Я. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1995. – **37**, № 12. – С. 2053–2057.
7. Anastas P., Warner J. Green Chemistry: Theory and Practice. - London: Oxford University Press, 1998.
8. Savelyev Yu. Polyurethane Thermoplastic Elastomers Comprising Hydrazine Derivatives: Chemical Aspects In Book: Condensation Thermoplastic Elastomers (Ed. by S.Fakirov)WILEY-VCH, 2005. - P. 355-380
9. Пат. 20281 Україна, МПК<sup>7</sup> C08G 18/16, C08G 18/34. Спосіб одержання аніонних поліуретанових іономерів, які вододиспергуються/ Савельєв Ю.В., Брикова О.М. – Опубл. 15.01.2007.

10. ISO 976: 1996 Каучук и пластмассы. Дисперсии полимеров и каучуковые латексы. Определение рН.
11. Щеголев С.А., Кленин В.И. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1971. – **13**, № 12. – С. 2809 – 2815.
12. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
13. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Метод определения водопоглощения
14. Ватулов В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 188 с.
15. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Метод определения плотности.
16. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. Физические методы исследования полимеров. - Киев: Наук. думка, 1981. - 82-91 с.
17. Levchenko N.I., Sukhorukova S.A., Travinskaya T.V. Aqueous Anionactive Polyurethanes for High-Quality Coatings //Partnership in Polymers: abstract book of the Cambridge Polymer Conference (Cambridge, 30 September – 2 October 1996).- Churchill College, University of Cambridge, UK, 1996.-P.195-200.
18. Храновский В.А., Савельев Ю.В., Ахранович Е.Р., Греков А.П. // Укр. хим. журн. -2004. - **70**, № 4. - С. 117-121.
19. Якишин В.В., Царенко Н.А., Жукова Н.Г., Ласкорин В.Н. // Докл.Акад Наук, 1992. - **325**, № 1. - С. 77.
20. Савельев Ю.В., Ахранович Е.Р., Штомпель В.И., Веселов В.Я. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1999. – **41**, № 3. – С. 534–538.
21. Savelyev Yu.V., Akhranovich E.R., Grekov A.P., Privalko E.G., Korskanov V.V., Shtompel V.I., Privalko V.P., Pissis P., Kanapitsas A. // Polymer. – 1998. – **39**, № 15. – P. 3425–3429.
22. Camberlin Y., Pascault J.P. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1983. – **21**, № 2. – P. 415–423.
23. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – К.: Наук. думка, 1979. - 224 с.

Поступила в редакцию 21 июня 2012 г.

## Вододиспергуючі іономерні поліуретани з краун – ефірними фрагментами в ланцюзі

**T.B. Травінська, О.М. Брикова, Н.В. Баїкіна, Ю.В. Савельєв**

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

*Синтезовано нові плівкоутвірні водні дисперсії аніоноактивних поліуретанів з краун-ефірними фрагментами в макроланцюзі (КІПУ). За допомогою комплексу методів досліджено вплив будови краун-ефірних фрагментів на властивості дисперсій і плівок, їхню релаксаційну поведінку, теплофізичні параметри і ступінь мікрофазового розділення.*

**Ключові слова:** іономерні поліуретани, краун-ефірні фрагменти, мікрофазове розділення.

## Water dispersing ionic polyurethanes with crown – ether fragments in the chain

**T.V. Travinskaya, A.N. Brykova, N.V. Babkina, Yu.V. Savelyev**

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

*New film – forming aqueous dispersions of anionic polyurethanes with crown ether fragments in macrochain (CIPU) have been synthesized. The effect of the structure of the crown ether fragments (CE) on the properties of dispersions and films, their relaxation behavior, thermal physical parameters and the degree of microphase separation has been studied using complex of methods.*

**Key words:** ionic polyurethanes, crown-ether fragments, microphase separation.