

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 3

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОУРЕТАНМЕТАКРИЛАТОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Берлин А. А., Варламова Н. В., Коршунов М. А.,  
Кефели Т. Н., Михлин В. С., Абдусаламов В. А.**

Методом неравновесной низкотемпературной конденсационной теломеризации на основе 2-фениламиноэтилметакрилата и бисхлорформиатов ди-, три- и тетраэтиленгликолов синтезированы монодисперсные замещенные олигоуретанметакрилаты и изучены их свойства. Показано влияние структурных и физических особенностей синтезированных олигомеров на свойства пространственно-сетчатых полимеров на их основе. Отмечена высокая гидролитическая стойкость исследованных соединений.

Для образования полиуретанов наиболее широко используют процесс миграционной полимеризации, осуществляемый в результате реакции низкомолекулярных или олигомерных ди- или полизиоцианатов с алкиленгликолями, карбо- или гетероцепочечными диолами или полиолами различной структуры [1].

В последнее время большое внимание привлекает способ получения полиуретанов полимеризацией по радикальному механизму олигомерных соединений, содержащих в молекуле уретановые группы и способные к полимеризации ненасыщенные группы винилового типа.

Развитие работ в области синтеза и переработки таких олигомерных соединений привело к созданию новых типов полиуретанов пространственно-сетчатой структуры со свойствами, изменяющимися в широких пределах, а также расширило возможности модификации полиуретанов сополимеризацией с виниловыми мономерами и олигомерами.

Известные в литературе способы получения олигомеров акрилового типа, содержащих уретановые группы, основываются на проведении реакции между дизиоцианатами и олигоэфиргликолями [2–4] или олигодиендиолами [5] с последующим взаимодействием образовавшегося макродизиоцианата с монометакриловым эфиrom этиленгликоля.

Описаны также уретанодержащие олигомерные соединения, отваждаемые по радикальному механизму – олигооксиэтиленуретанметакрилаты, образующиеся в результате взаимодействия олигоэтиленгликолов с акриловыми мономерами, содержащими концевую изоцианатную группу [6].

Общий для всех изложенных выше способов получения полимерных и олигомерных соединений является использование изоцианатов для образования уретановых связей.

Однако известно, что уретанообразование с применением изоцианатов обычно сопровождается протеканием побочных реакций, приводящих к образованию иных типов связей и групп, например аллофанатных, биуретовых, ацилмочевинных, обладающих низкой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкциям, действию напряжений, и значительно ухудшающих свойства полиуретанов.

Кроме того, большинство алифатических и ароматических изоцианатов обладают повышенной летучестью и являются токсичными соединениями. Способы получения изоцианатов, имеющих практическое значение, многостадийны и трудоемки. Большшим недостатком изоцианатов является высокая чувствительность их к влаге воздуха.

В связи с этим весьма актуальной задачей являлся поиск путей синтеза полиуретанов, в том числе и на основе олигомерных соединений, содержащих уретановые группы и способных к трехмерной полимеризации по радикальному механизму, без применения изоцианатов. Для синтеза указанного типа олигомеров нам представлялось целесообразным использовать метод неравновесной конденсационной теломеризации между бисхлоругольными эфирами гликолов или бисфенолов и телогеном –

соединением, содержащим в молекуле первичную или вторичную аминогруппу, участвующую в уретанообразовании, и ненасыщенную группу акрилового типа. Наибольший интерес как телогены представляют аминоалкиловые эфиры  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот, являющиеся в настоящее время новым технически перспективным классом мономеров с функциональными аминогруппами



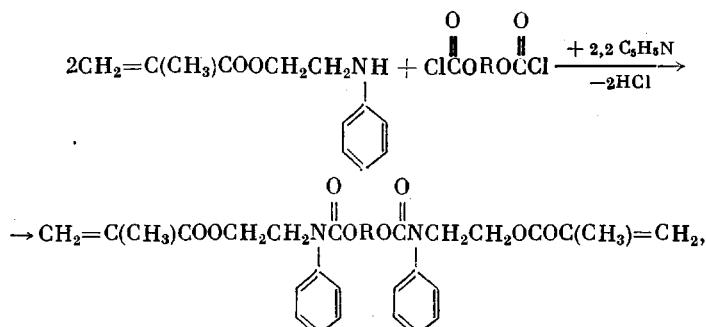
где  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}=\text{H}$ , алкильный или арильный остаток.

Подробное изучение этих соединений показало [7], что эфиры акриловой и метакриловой кислот, содержащие в алcoxси-радикале первичную или вторичную аминогруппу с неразветвленным или малоразветвленным алкильным остатком при атоме азота, могут быть выделены (и являются устойчивыми) только в виде их солей, например хлоридратов. При выделении их в виде свободных оснований они претерпевают внутримолекулярную  $\text{O}-\text{N}$ -ацильную перегруппировку с образованием соответствующих оксиялкиламидов.

Как было установлено, устойчивыми к подобной изомеризации являются соединения, у которых заместитель в алcoxси-радикале при атоме азота представляет собой третичный алкил, арил или циклогексил. Из этой группы аминоалкиловых эфиров акриловых кислот перспективным в промышленном отношении является 2-фениламиноэтилметакрилат [8], который мы использовали в качестве телогена.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию некоторых представителей олигоуретанметакрилатов регулярного строения и изучению свойств пространственно-сетчатых полимеров на их основе.

Синтез олигоуретанметакрилатов осуществляли методом низкотемпературной, неравновесной конденсационной теломеризации в растворе в присутствии акцептора выделяющегося  $\text{HCl}$ . Реакцию неравновесной поликонденсации бисхлорформиатов гликолов с аминоалкиловыми эфирами метакриловой кислоты проводили в растворе метиленхлорида в присутствии пиридина по следующей схеме [9]:



где  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ;  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  или  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

**Исходные вещества.** Бисхлорформиаты диэтиленгликоля (I), триэтиленгликоля (II) и тетраэтиленгликоля (III) получены по известным методикам [10, 11] и очищены активированным углем марки УА-пылевидный. I: найдено, %: С 31, 41; Н 3, 49; Cl 30, 67.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: С 31, 19; Н 3, 49; Cl 30, 69;  $n_D^{20}$  1,4561. II: найдено, % С 35, 89; Н 4, 47; Cl 25, 28.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: С 34, 93; Н 4, 40; Cl 25, 77;  $n_D^{20}$  1,4585. III: найдено, %: С 38, 31; Н 5, 46; Cl 21, 59.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: С 37, 64; Н 5, 05; Cl 22, 22;  $n_D^{20}$  1,4610.

2-Фениламиноэтилметакрилат (IV) дважды перегоняли в вакууме и для синтеза использовали фракцию с т. кип. 118–120°/1 тор,  $n_D^{20}$  1,5482. Найдено, %: С 69, 95; Н 7, 25; N 7, 15.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 70, 22; Н 7, 37; N 6, 82.

Расход брома на 100 г вещества, определенный бромид-броматным методом [12], 312,1 г брома/100 г (вычислено – 311,0 г брома/100 г).

Метилен хлористый сушили и перегоняли над прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , т. кип. 42,2°. Храли над  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Пиридин сушили и перегоняли над твердой щелочью КОН, т. кип. 115,3°.

Азо-бис-изобутиронитрил использовали дважды перекристаллизованный из этилового спирта; т. пл. 101–102°, что соответствует лит. данным [13].

**Синтез  $\alpha,\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтиленфенилиминокарбонилокси) этиленоксиэтилена (ОУМ-2Ф)\*.**

К охлажденной до  $-10^\circ$  смеси 164,2 г (0,8 моля) 2-фениламиноэтилметакрилата, 69,6 г (0,88 моля) пиридина и 376 мл метиленхлорида, помещенной в четырехгорлую

\* Условное обозначение олигомера.

колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, приливали при перемешивании в течение 50 мин. раствор 92,42 г (0,4 моля) бисхлорформиата дистиленгликоля в 300 мл метиленхлорида так, чтобы температура реакционной среды не поднималась выше  $-10 - -5^\circ$ . По окончании прибавления раствора бисхлорформиата дистиленгликоля температуру реакционной смеси поднимали в течение 1 часа до  $43^\circ$  и выдерживали в этих условиях при перемешивании 3 часа. Охлажденное до комнатной температуры содержимое колбы обрабатывали водным раствором соляной кислоты (100%-ный избыток HCl в расчете на нейтрализацию избытка пиридина, взятого в реакцию). Органический слой промывали водой до нейтральной реакции и отсутствия ионов хлора, сушили прокаленным сульфатом натрия, фильтровали, после чего растворитель отгоняли при остаточном давлении 1–2 тор и комнатной температуре. Остаток после отгонки растворителя представляет собой вязкую жидкость светло-желтой окраски. Выход олигомера 96,8%. В аналогичных условиях при взаимодействии фениламиноэтилметакрилата с бисхлорформиатами три- и тетраэтиленгликоля были синтезированы соответственно  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(метакрилоилоксиглиленфенилиминокарбонилоксиглилен)-ди(оксиэтилен) (ОУМ-3Ф) и  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(метакрилоилоксиглиленфенилиминокарбонилоксиглилен)-три(оксиэтилен) (ОУМ-4Ф) с выходами 95,1 и 97,2%. При определении степени ненасыщенности соединения IV и олигоуретанметакрилатов использовали два независимых метода – бромид-броматный и видоизмененный метод Мак-Иллинея [14].

Молекулярные массы определяли измерением тепловых эффектов конденсации [15].

Плотность олигомеров определяли пикнометрическим методом, плотность пространственно-сетчатых полимеров – пикнометрическим методом и методом гидростатического взвешивания [16].

Вязкость измеряли на вискозиметре капиллярного типа ВПЖ-2 (ГОСТ 10028-62), диаметр капилляра 4,66 мм [16].

Олигоуретанметакрилаты отверждали в присутствии 0,5 вес. % азо-бис-изобутиронитрила при ступенчатом подъеме температуры: 2 часа при  $55 - 60^\circ$ , 3 часа при  $80 - 85^\circ$ . Образцы полимеров термообрабатывали в течение 24 час. при  $10^\circ$ . Определение степени остаточной ненасыщенности проводили в таблетках из KBr при концентрации полимера 1,1–1,2% на приборе UR-20 [17, 18]. Образцы для испытания на растяжение получали в металлических формах, внутренняя поверхность которых была покрыта пленкой из полизобутилена. Все испытуемые образцы имели форму и размеры в соответствии с ГОСТ 11262-65, тип У [19].

Термомеханические исследования проводили в условиях одноосного сжатия при постоянной нагрузке 40 кГ/см<sup>2</sup>. Толщина образцов 4 мм, скорость подъема температуры  $\sim 100$  град/час. Точность отсчета деформации 0,25% (0,01 мм).

Твердость по Бринеллю определяли на твердомере типа ТП-1 [20], удельную ударную вязкость – на приборе типа «Динстат» (ГОСТ 14235-69) [21].

Испытание полимеров на прочность проводили на машине фирмы «Instron» типа ТТ-ДМ-Л при комнатной температуре и постоянной скорости растяжения 0,05 см/мин.

О водостойкости и щелочестойкости полимеров олигоуретанметакрилатов судили по потере в весе после выдержки образцов в воде, 10- и 60%-ном водном растворе KOH при комнатной температуре. Для испытаний брали образцы полимеров в виде дисков диаметром 50 и толщиной 2 мм. Потерю в весе определяли весовым методом; точность взвешивания  $\pm 0,0001$  г; параллельно проводили измерения трех образцов.

Выбранные соотношения исходных реагентов, природа акцептора и растворителя обеспечивали высокий выход олигомеров (95–97%), а также полную растворимость исходных и целевых продуктов.

В процессе синтеза олигомеров варьировали время выдержки реакционной смеси при температуре кипения растворителя, количество последнего, а также условия обработки реакционной массы.

Установлено, что оптимальное время выдержки при нагревании реакционной смеси, обеспечивающее высокие выходы и требуемые свойства олигомеров, составляет 2–4 часа. С целью уменьшения потерь при обработке реакционной массы водным раствором HCl последний брали не более чем в двукратном количестве по отношению к избытку пиридина.

Синтезированные олигомеры представляют собой бесцветные или слабоокрашенные жидкости различной вязкости, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Исследование олигомеров методом тонкослойной хроматографии показало, что они являются практически монодисперсными соединениями.

Свойства синтезированных олигомеров приведены в табл. 1. Результаты элементного анализа и молекулярные массы, определенные методом измерения тепловых эффектов конденсации, хорошо совпадают с вычисленными значениями. Из данных таблицы видно, что по мере увеличения длины олигомерного блока значения вязкости уменьшаются в ряду ОУМ-2Ф > ОУМ-3Ф > ОУМ-4Ф. Наблюдаемые отклонения от нормальных законо-

Таблица 1

## Элементный состав и физико-химические свойства олигоуретанметакрилатов

Олигомер	Элементный состав, % *			$d_{20}^4$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Молекулярная масса			$\eta$ при 20°, спусы			
	С	Н	N			найдено						
						вычислено	бромированием	ИТЭК **				
ОУМ-2Ф	64,35/63,37	6,71/6,38	4,99/4,93	1,1806	1,5300	568,7	573	561	5200			
ОУМ-3Ф	62,43/62,72	6,47/6,58	4,20/4,57	1,1777	1,5270	612,6	627	632	3350			
ОУМ-4Ф	62,05/62,18	7,11/6,75	4,28/4,27	1,1736	1,5228	656,7	664	647	1830			

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

\*\* Измерением теплового эффекта конденсации.

Таблица 2

## Сравнительные результаты процесса бромирования олигоуретанметакрилатов методом Мак-Иллинея и бромид-броматным методом

Олигомер	Количество брома, присоединившегося по двойной связи, г/100 г вещества		Суммарное количество брома, вступающего в реакции замещения и присоединения, г/100 г вещества		
	метод Мак-Иллинея	вычислено	метод Мак-Иллинея	бромид-броматный метод	вычислено
ОУМ-2Ф	56,67	56,21	111,80	112,20	112,42
ОУМ-3Ф	53,49	52,23	106,01	107,70	104,46
ОУМ-4Ф	49,28	48,73	99,31	100,10	97,45

мерностей, по-видимому, обусловлены конформационными особенностями исследуемых соединений.

Строение синтезированных олигоуретанметакрилатов подтверждено также данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах обнаруживаются положения поглощения, характерные для групп  $C-O-C$  ( $1075-1140\text{ cm}^{-1}$ ),  $CH_3$  ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ),  $C=C$  ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ), бензольного кольца ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ),  $C=O$  ( $1710-1740\text{ cm}^{-1}$ ) и  $C-N$  ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ).

Известно, что весьма ответственной характеристикой полимеризационноспособных олигомеров акрилового ряда является степень ненасыщенности. Обычно для этого типа олигомеров химическое определение количества двойных связей винильного типа основано на присоединении брома или иода. Оказалось, что при определении степени ненасыщенности исследуемых олигомеров и исходного фениламиноэтилметакрилата расход галогенирующего агента по сравнению с теоретическим количеством значительно больше. Это обстоятельство привело к необходимости использования метода, учитывающего расход, например, брома на реакцию присоединения по двойной связи и возможную реакцию замещения в фенильном кольце. Был применен принцип метода Мак-Иллиней [14], позволяющий охарактеризовать каждый из этих типов реакций, доработанный нами применительно к исследуемым соединениям. В частности, варьировали навески олигомера, количество бромирующего агента и время бромирования. Кинетика бромирования ОУМ-ЗФ представлена на рис. 1.

Как следует из рис. 1, реакция присоединения брома по двойной связи заканчивается через 2 часа, а реакция замещения — через 24 часа, после чего расход брома практически прекращается. Общий расход брома на реакции присоединения и замещения, определенный в разработанных условиях, для олигоуретанметакрилатов хорошо совпадает с суммарным количеством брома, определяемым бромид-броматным методом (табл. 2). Учитывая хорошо воспроизводимое количество брома, участвующего в реакции замещения и соответствующее двум атомам брома на два фенильных кольца исследуемого олигомера, а также ориентирующую способность амино-группы, можно считать, что реакция замещения, наиболее вероятно, протекает в *пара*-положении, как наименее стерически затрудненном [22]. В случае фениламиноэтилметакрилата стерический фактор не препятствует протеканию реакции замещения в *ортого*- и *пара*-положениях, что количественно подтверждается расходом брома при бромировании мономера в найденных нами условиях. Корреляция значений общего расхода брома, определенного рассмотренными методами, позволила выбрать для характеристики указанного типа соединений в качестве экспресс-анализа бромид-броматный метод, более удобный для технического выполнения.

При отверждении исследованных олигоуретанметакрилатов были получены неплавкие нерастворимые прозрачные полимеры пространственно-сетчатой структуры. Степень превращения, определенная методом ИК-спектроскопии, составляла  $\sim 95\%$ .

В табл. 3 приведены некоторые характеристики и физико-механические свойства пространственно-сетчатых полимеров на основе олигоуретанметакрилатов. Как видно из таблицы, в этих полимерах с увеличением длины олигомерного блока наблюдается закономерное уменьшение температуры стеклования, твердости и модуля упругости, а также возрастание предельной деформации и удельной ударной вязкости. Наблюданная

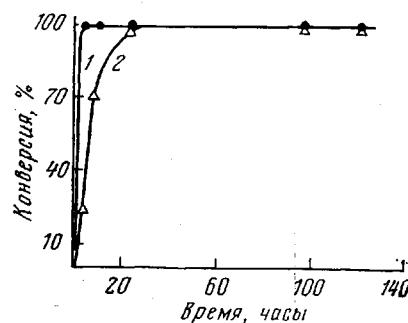


Рис. 1. Кинетика бромирования олигоуретанметакрилата ОУМ-2Ф: 1 — присоединение брома, 2 — реакция замещения

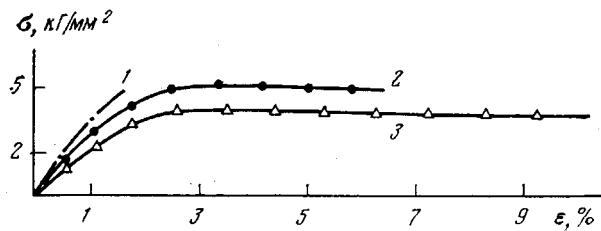


Рис. 2. Диаграммы растяжения полимеров олигоуретанметакрилатов: 1 – ОУМ-2Ф, 2 – ОУМ-3Ф, 3 – ОУМ-4Ф

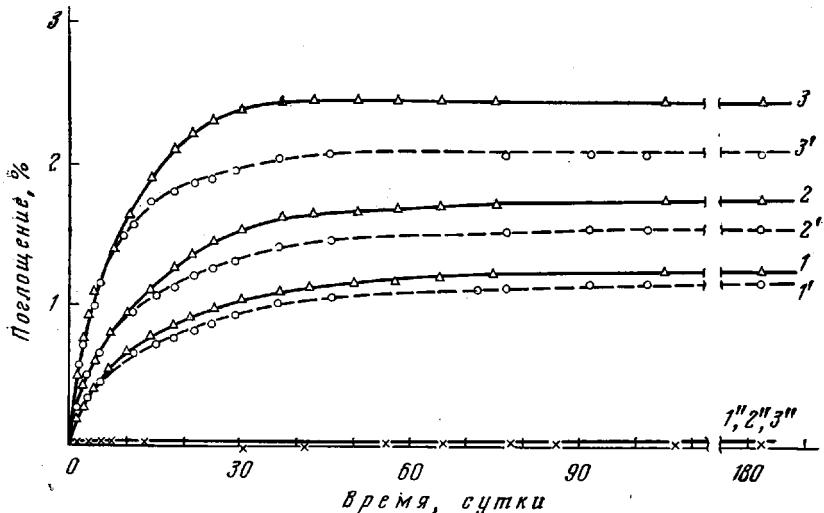


Рис. 3. Кривые водопоглощения и щелочестойкости полимеров ОУМ-2Ф (1, 1'', 1'''), ОУМ-3Ф (2, 2'', 2'''), ОУМ-4Ф (3, 3'', 3'''). 1–3 – вода, 1''–3'' – 10%-ный КОН, 1'''', 2'''', 3''' – 60%-ный КОН

зависимость обусловлена уменьшением числа поперечных спивков в единице объема, и следовательно, понижением концентрации более жестких полиметакрилатных цепей в этих рядах. Полученные данные коррелируют с данными исследования полимеров олигоэфиракрилатов и олигокарбонатакрилатов.

Диаграммы растяжения полимеров на основе ОУМ-2Ф, ОУМ-3Ф, ОУМ-4Ф приведены на рис. 2.

Необходимо отметить, что объемные усадки исследуемых полимеров мало зависят от величины олигомерного блока. При этом значения объемных усадок полимеров олигоуретанметакрилатов значительно меньше значений объемных усадок полимеров на основе олигоэфиракрилатов и олигокарбонатакрилатов.

Не очень существенное влияние величины олигомерного блока наблюдается также при рассмотрении данных ТГА полимеров олигоуретанметакрилатов на воздухе. Заметное выделение летучих в исследованных полимерах начинается при температуре выше 200°.

На рис. 3 приведены данные водопоглощения и щелочестойкости для полимеров олигоуретанметакрилатов, из которых следует, что величина сорбции воды возрастает закономерно с увеличением длины и гибкости исходных олигомерных молекул, образующих более рыхлые структуры сеток, и составляет соответственно 1,26, 1,80 и 2,46%. Та же закономерность наблюдается при изучении поведения полимеров ОУМ-2Ф, ОУМ-3Ф и ОУМ-4Ф в 10%-ном водном растворе КОН. Из сопоставления кривых поглощения следует, что величина сорбции 10%-ного раствора ед-

Таблица 3

## Некоторые физико-механические характеристики полимеров олигоуретанметакрилатов

Исходный олигомер	$\nu \cdot 10^{-3}$ , см <sup>-3</sup>	$T_c$ , °C*	Прелеп прочности при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	Удельная ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Объемная усадка, %	Температура 10%-ной потери веса
								гидростатический метод	никрометрический метод		
ОУМ-2Ф	1,26	80	4,8	1,6	382	21,8	3,2	1,2502	1,2493	5,53	300
ОУМ-3Ф	1,16	54	5,1	6,4	286	18,9	4,2	1,2481	1,2464	5,57	275
ОУМ-4Ф	1,07	36	4,0	10,2	192	11,5	5,2	1,2384	1,2335	5,05	285

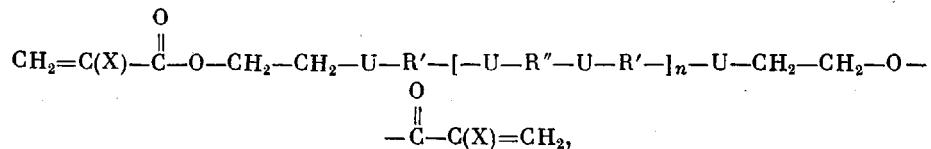
\* Температура стеклования определялась из термомеханических данных.

\*\* Из данных ТГА полимеров на воздухе.

кого калия растет по мере уменьшения степени сшивания и составляет соответственно 1,13, 1,53 и 2,08 %. Представляет интерес поведение исследуемых полимеров олигоуретанметакрилатов в 60%-ном водном растворе KOH. Как видно из рис. 3, для всех полимеров независимо от строения олигомерного блока практически не наблюдается поглощения гидролизующего агента. При этом образцы сохраняют в процессе испытания в течение более 200 суток не только свой первоначальный вес, но и внешний вид (прозрачность и гладкую блестящую поверхность).

Это обстоятельство указывает на высокую гидролитическую стойкость исследованных пространственно-сетчатых полимеров олигоуретанметакрилатов, что, по-видимому, может быть обусловлено экранированием наиболее уязвимой к гидролизу уретановой группы фенильным кольцом. Этот вывод подтверждается также приведенными в табл. 4 данными изменения удельной ударной вязкости образцов полимеров олигоуретанметакрилатов, выдержанных в течение 106 суток в водной и щелочных средах.

Синтезированные и исследованные соединения являются низшими представителями новой группы структурно-регулярных олигомеров, содержащих уретановые группы в олигомерном блоке общей формулы



где X=H, CH<sub>3</sub>; R' – остаток гликоля, полиола или бисфенола; R'' – остаток алифатического или ароматического ди- или полиамина; U – замещен-

$\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}$   
ная или незамещенная уретановая группа, имеющая строение N(Y)CO  
где Y=H, арил; n=0 или  $\geq 1$ . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что исследованные олигоуретанметакрилаты и полимеры на их основе представляют значительный научный и практический интерес.

Большие возможности реакции конденсационной теломеризации, использованной для получения указанных соединений и осуществленной в условиях неравновесной поликонденсации, позволяют синтезировать широкую гамму новых типов полимеризационноспособных олигомеров. Изучение влияния структурных и физических особенностей этих соединений на

Таблица 4

Изменение удельной ударной вязкости образцов полимеров на основе олигоуретанметакрилатов, выдержанных в течение 106 суток в воде, 10- и 60%-ном водном растворе КОН

Исходный олигомер	Удельная ударная вязкость *, кГ·см/см <sup>2</sup>			
	исходного полимера	после выдержки		
		в воде	в 10%-ном КОН	в 60%-ном КОН
ОУМ-2Ф	3,1	2,3 (74)	2,8 (90)	2,9 (94)
ОУМ-3Ф	4,2	2,8 (67)	3,2 (76)	3,1 (74)
ОУМ-4Ф	5,1	1,9 (37)	3,3 (65)	3,7 (73)

\* В скобках — удельная ударная вязкость, выраженная в процентах от исходной.

свойства пространственно-сетчатых полимеров на их основе является предметом наших дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Ю. М. Сивергину за испытания образцов полимеров на машине «Instron» и О. Г. Сельской за определение температуры стеклования и проведение ТГА полимеров.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
- Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Майдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А10, 2116, 1968.
- А. Ф. Маслюк, В. В. Майдинец, А. Р. Рудько, Н. И. Щепеткина, Ю. Л. Спирин, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1970, стр. 57.
- В. В. Майдинец, А. Ф. Маслюк, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирин, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 3, 81.
- Г. Н. Петров, Л. Я. Рапопорт, П. А. Савинский, Л. А. Монахова, Р. В. Молотков, О. М. Левицкая, В. Б. Голынкина, Г. Д. Калиновская, А. С. Виноградова, Авт. свид. 263877, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 8.
- З. Г. Земскова, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 724, 1973.
- М. А. Коршунов, В. С. Михлин, Ф. Н. Боднарюк, Ж. органич. химии, 5, 254, 1969.
- М. А. Коршунов, В. С. Михлин, Ж. органич. химии, 4, 1773, 1968.
- Брит. пат. 1428454, Франц. пат. 2173130, Итал. пат. 995039.
- M. Matzner, R. P. Kirkjy, R. Y. Cotter, Chem. Rev. 64, 645, 1964.
- High Polymer, ed. H. Mark, C. S. Marvel, H. W. Melville, New York – London – Sydney – Toronto, 27, 261, 1972.
- Методы анализа акрилатов и метакрилатов, (Практическое руководство), «Химия», 1972, стр. 170.
- А. И. Азгеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., А10, 2460, 1968.
- И. Л. Лосев, О. Д. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
- Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтилис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
- А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
- М. М. Могилевич, Кандидатская диссертация, Иваново, ИХТИ, 1963.
- А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
- ГОСТ 11262-65, Комитет стандартов, 1967, стр. 25.
- Ю. М. Сивергин, Е. К. Руссиан, П. В. Фролов, Ю. Е. Буколов, Заводск. лаб., 30, 1021, 1964.
- Ю. М. Сивергин, П. В. Фролов, Plaste und Kautshuk, 16, 453, 1969.
- Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 2, «Химия», 1970, стр. 146, 240.

**SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF  
OLIGOURETHANEMETHACRYLATES AND THEIR POLYMERS**  
**Berlin A. A., Varlamova N. V., Korshunov M. A., Kefeli T. Ya.,**  
**Mikhlin V. S., Abdusalamov V. A.**

S u m m a r y

The monodisperse substituted oligourethanemethacrylates have been synthesized from 2-phenylamine ethylmethacrylate and di-, tri- and tetraethyleneglycol bis-chloroformiates by the non-equilibrium low-temperature condensational telomerization and the properties of products have been studied. The influence of structural and physical features of oligomers synthesized on the properties of space network products was shown. The high hydrolytic stability of these compounds was found.