

приводит к появлению заметных рефлексов в области больших углов рас-
сения, что свидетельствует о существенной разупорядоченности кри-
сталлов углеводорода внутри отдельных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

- Чердабаев А. Ш., Цванин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 76.
- Чердабаев А. Ш., Цванин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2523.
- Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1266.
- Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1456.
- Schröder E., Arndt K. F., Zander P., Schulze N. JUPAK Macro'83. Bucharest, 1983, p. 257.
- Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 64, 70.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

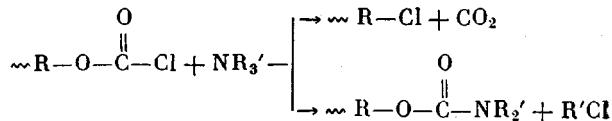
Поступила в редакцию
4.VII.1985

УДК 541.64 : 547(553+415)

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ *бис*-ХЛОРФОРМИАТОВ ДИОЛОВ С N,N-*бис*-ТРИМЕТИЛСИЛИЛИРОВАННЫМИ ДИАМИНАМИ

Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М.

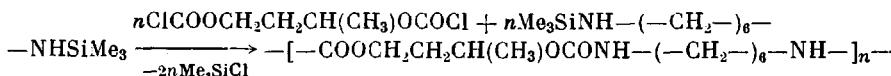
Один из основных методов синтеза ПУ — поликонденсация *бис*-хлор-формиатов диолов с диаминами [1]. Реакцию обычно проводят на границе раздела вода — органический растворитель, используя в качестве акцептора HCl гидроксиды щелочных металлов. Процесс этот очень чувствителен к различного рода факторам (рН водной среды, коэффициент распределения диамина между фазами и т. д.) и подбор оптимальных условий с целью получения высокомолекулярных ПУ часто составляет довольно сложную задачу [1]. Поликонденсация указанных мономеров в среде органических растворителей требует использования высокоосновных третичных аминов в качестве акцептора HCl в особенности при синтезе ПУ на основе алифатических диаминов, так как последние образуют соли с выделяющимся хлористым водородом, что приводит к полной потере реакционной способности аминогрупп. Третичные же амины энергично взаимодействуют с хлорформиатами, приводя к гибели функциональных групп [1].



Поэтому получение высокомолекулярных ПУ поликонденсацией *бис*-хлорформиатов с алифатическими диаминами в растворе сопряжено со значительными трудностями [1].

Аналогичная проблема возникает и при поликонденсации алифатических диаминов с дихлорангидридами [1] и циклическими диангидридами [2]. Образование аммонийных солей тормозит поликонденсацию и препятствует образованию высокомолекулярных полиамидов. В этих случаях проблема, однако, успешно решается использованием N,N'-*бис*-trimетилсилилированных диаминов, которые все еще сохраняют высокую нуклеофильную реакционную способность, а выделяющийся trimетилсилилиро-

ванный побочный продукт реакции (Me_3SiCl или Me_3SiOCOR) не блокирует аминогруппы. Это позволяет осуществить синтез высокомолекулярных полиамидов [3] и полиамидокислот [2, 4] в растворе в мягких условиях. Исходя из этих данных, нам представлялось интересным использовать $\text{N,N}'$ -бис-триметилсиллированные диамины в качестве мономеров при поликонденсации с бис-хлорформиатами для синтеза ПУ. Возможность синтеза ПУ по новой схеме изучали на примере взаимодействия бис-хлорформиата бутандиола-1,3 (БХФБ) и $\text{N,N}'$ -бис-триметилсилгексаметилендиамина (ТМС).



Реакцию проводили при эквимольном соотношении исходных мономеров в среде органических растворителей. Условия синтеза и полученные результаты приведены в таблице. Как следует из приведенных дан-

Поликонденсация бис-хлорформиата бутандиола-1,3 с ТМС

Реакционная среда	Акцептор	T°	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г
ГМФА	—	20	80	0,48
ГМФА	ТЭА *	20	81	0,42
ГМФА	ТЭА **	20 ***	27	0,06
ДМАА	—	20 ***	82	0,42
Диоксан	—	20	78	0,27
ГМФА ****	—	20	Муть	—
ГМФА ****	ТЭА **	20 ***	47	0,06

* ТЭА (2,1 моля на 1 моль диамина) вводили на следующий день и раствор перемешивали еще 4 ч.

** ТЭА вводили в начале реакции.

*** БХФБ вводили при 0°.

**** Вместо ТМС использовали свободный ГМДА.

ных, лучшие результаты были получены в среде высокополярных растворителей амидного типа, обеспечивающих гомогенное течение поликонденсаций (гексаметилфосфортиамиде (ГМФА), ДМАА); при этом образуются высокомолекулярные ПУ, обладающие пленкообразующими свойствами ($\sigma=4-4,5 \cdot 10^7$ Па, $\epsilon=200\%$). Следует отметить, что реакция БХФБ с гексаметилендиамином (ГМДА) и ТМС сильно экзотермична, поэтому в ряде опытов реакционный раствор на начальной стадии охлаждали до 0°. Введение на начальной стадии в реакционную среду триэтиламина (ТЭА) приводит к значительному ухудшению результатов, в то время как его добавление после завершения поликонденсации практически не оказывает на них никакого влияния. Это подтверждает интенсивную гибель хлорформиатных групп при их взаимодействии с ТЭА, причем понижение температуры реакции в данном случае не способствует образованию высокомолекулярных ПУ. Аналогично, взаимодействие БХФБ со свободным ГМДА в среде «хороших» растворителей, в том числе и в присутствии ТЭА в качестве акцептора HCl, независимо от соблюдаемых предосторожностей (низкая температура реакции, дозированная подача бис-хлорформиата), привело к образованию лишь низкомолекулярных продуктов (таблица).

Полученные ПУ были идентифицированы по ИК-спектрам, в которых наблюдали полосы в области 1700 и 3300 cm^{-1} , ответственные за группировки CO и NH соответственно. В целом, спектры полученных ПУ полностью совпадают (в том числе и в области «отпечатка пальцев») со спектром ПУ, синтезированного взаимодействием бутандиола-1,3 с гексаметилендиизоцианатом в расплаве.

Таким образом, полученные данные показывают, что взаимодействие бис-хлорформиатов диолов с N,N'-бис-триметилсилированными диаминами в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе — перспективный метод синтеза высокомолекулярных ПУ.

Все растворители и реагенты очищали по стандартным методикам. БХФБ получали согласно работе [5] взаимодействием диола с избытком фосгена в среде ТГФ. Продукт дважды перегоняли в вакууме (70–72°/133 Па). ТМС синтезировали согласно работе [6] взаимодействием ГМДА с триметилхлорсиланом в среде сухого бензола в присутствии триэтиламина. Продукт дважды перегоняли в вакууме (103–105/133 Па).

Поликонденсацию проводили под аргоном при эквимольном соотношении мономеров (по 0,6 моль/л). После добавления всего количества БХФБ перемешивание продолжали при 20° в течение 5–6 ч и реакционный раствор оставляли на ночь. Полимер выделяли выливанием реакционного раствора в холодную воду, где он выпадает в виде порошка, либо в виде каучукоподобной массы. Полимеры отфильтровывали, тщательно промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Пленки поливали из 10%-ных растворов в трифторэтаноле на гидрофобизированную диметилдихлорсиланом стеклянную поверхность и растворитель удаляли при комнатной температуре. Пленки окончательно досушивали при 140–150° в течение 2 ч.

ИК-спектры полимеров снимали в виде пленок, нанесенных на пластинки NaCl из растворов в трифторэтаноле. Вязкость ПУ определяли в M-крезоле при 25°, $c=0,5$ г/дл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морган Л. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Нагиев З. М., Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Слоним И. Я. Makromolek. Chem., 1983, v. 184, № 2, p. 235.
3. Катсарашвили Р. Д., Харадзе Д. Р., Япаридзе Н. Ш., Омидзе Т. Н., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Makromolek. Chem., 1985, v. 186, № 5, p. 939.
4. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. Р., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1984, т. 10, № 2, с. 156.
5. Стилл Дж. К., Кемпбелл Т. В. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976.
6. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. В кн.: Тр. по химии и хим. технологий. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1975, т. 44, № 1, с. 31.

Институт физиологии
АН ГССР

Поступила в редакцию
4.VII.1985

УДК 541.64 : 536.7

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА ПРИ ОТЖИГЕ

Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В.

Известно, что в ПТФЭ между стеклованием (при ~200 К) [1] и плавлением (при 600 К) [2] имеется несколько вторичных релаксационных переходов, которые связаны с изменением характера молекулярного движения. С помощью диэлектрических измерений, механических динамических испытаний и метода ЯМР при комнатной температуре был выявлен релаксационный переход, который в литературе часто называют β -релаксацией, а в области 393–403 К — α -переход [3–7]. Кроме того, в области предплавления при 560–590 К обнаружено увеличение внутреннего трения и падение динамического модуля [4, 6], что также свидетельствует о релаксационном процессе.

Все авторы однозначно связывают β -переход с движением макромолекул в кристаллической фазе. Прямые структурные и теплофизические измерения указывают на то, что β -релаксация накладывается на фазовые превращения первого рода, которые происходят при 292 и 303 К [8, 9].