

УДК 541.64:547.234

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2006 г. Ю. В. Савельев, В. Я. Веселов, В. К. Харитонова, В. И. Штомпель

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

Поступила в редакцию 25.08.2005 г.

Принята в печать 13.01.2006 г.

Синтезированы новые полиуретаны с участием несимметричного диметилгидразина при нарушенном стехиометрическом соотношении исходных реагентов. Комплексный подход с применением различных химических и физических методов позволил оценить среднечисленную ММ полимеров и сделать выводы относительно их возможной структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Несимметричный диметилгидразин (**НДМГ**) до недавнего времени широко использовался в ракетно-космической технике в качестве топлива [1]. Однако в связи с сокращением стратегических вооружений в мире накопились значительные количества НДМГ, хранение которых связано с экологической угрозой ввиду сильной токсичности [2, 3]. Проблема утилизации НДМГ в настоящее время чрезвычайно актуальна, поскольку имеется довольно ограниченный выбор соответствующих технологий: введение его в качестве высококалорийной добавки в углеводородные топлива, перевод в малотоксичные соединения [4]. Из НДМГ можно получать ПАВ, ингибиторы коррозии, анионообменные смолы, биоциды, добавки в асфальто-битумные смеси [5]. Предлагаются варианты переработки НДМГ в безопасные производные многоцелевого назначения, которые могут быть применены как исходные соединения (прекурсоры, синтоны) в различных физико-химических технологиях [6–8]. По мнению авторов работы [9], неплохой вариант переработки НДМГ – перевод его в малотоксичные кремнийорганические производные, которые могут служить сырьем для производства как линейных, так и гетероциклических соединений. Довольно перспективными являются сильные производные НДМГ – реагенты при получении композитных слоев кремния, используемых в полупроводниковых технологиях [10].

E-mail: yusav@i.kiev.ua (Савельев Юрий Васильевич).

С нашей точки зрения весьма перспективен способ утилизации НДМГ путем использования его в синтезе высокомолекулярных соединений. До настоящего времени попытки использования НДМГ в химии макромолекул были направлены главным образом на применение последнего для модификации полимеров [6]. Однако высокая реакционная способность третичного атома азота НДМГ приводила к образованию гидразиний-соединений, и лишь при возникновении стерических затруднений для кватернизации третичного атома азота возможно проведение реакции через атом азота аминной группы [11]; таким образом, использование НДМГ в процессах полиуретанообразования считалось проблематичным.

Цель настоящей работы – изучение характера полиуретанообразования с участием НДМГ и влияния на процесс условий проведения реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Промышленный НДМГ перед использованием дистиллировали над щелочью в токе азота. Для сравнения НДМГ получали также из диметиламина [12] с последующей дистилляцией над щелочью. Полиокситетраметиленгликоль с $M = 1000$ (**ПОТМГ-1000**) предварительно подвергали осушке. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат (**ДФМДИ**), толуилидендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров) (**ТДИ**), 1,6-гексаметилендиизоцианат (**ГМДИ**) очищали перегонкой в вакууме. ДМФА как растворитель очищали по традиционным методикам.

Таблица 1. Состав и некоторые свойства ПУ

ПУ	НДМГ	МДИ : НДМГ	[η], дл/г	ρ, г/см ³	σ, МПа	ε, %
ПУ-1Д	б	1 : 1	0.34	1.0866	—	—
ПУ-1.5Г	в	1.5 : 1	0.52	1.0853	44.3	717
ПУ-2Д	б	2 : 1	0.72	1.1235	24.5	630
ПУ-2Г	в	2 : 1	—	1.1050	33.3	700
ПУ-2Д/к*	б	2 : 1	—	1.1190	4.0	32
ПУ-2Т/к*	в	2 : 1	—	1.1250	1.2	442
ПУ-2Т	в	2 : 1	0.54	1.1119	22.8	775
ПУ-3Д	б	3 : 1	0.68	1.1227	24.1	650
ПУ-4Г	в	4 : 1	0.56	1.1157	23.7	700
ПУ-5Д	б	5 : 1	0.57	1.1126	23.3	725
ПУ-5Т	а	5 : 1	0.50	1.1112	22.4	790
ПУ-5Т/1	б	5 : 1	0.49	1.1115	22.5	780
ПУ-6Д	б	6 : 1	0.55	1.1124	23.1	765
ПУ-7Т	б	7 : 1	0.54	1.1119	22.8	775
ПУ-8Д	б	8 : 1	0.49	1.1115	22.5	780
ПУ-9Д	б	9 : 1	0.50	1.1112	22.4	790
ПУ-10Д	б	10 : 1	0.51	1.1111	22.2	800
ПУ-10Д/к*	б	10 : 1	—	1.1041	9.0	83
ПУ-10Д/1**	б	—	—	1.0750	36.8	575
ПУ-10Д/2***	б	10 : 1	—	1.1099	33.0	542
ПУ-10Д/3****	б	10 : 1	—	1.1166	43.1	692
ПУ-20Д	б	20 : 1	0.66	1.1017	26.1	960

Примечание. Макродиизоцианаты для синтеза полимеров синтезированы на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата – Д, толуилендиизоцианата (смесь 2,4- и 2,6-изомеров) – Т и 1,6-гексаметилендиизоцианата – Г. Использованы различные образцы НДМГ: а – промышленный, без предварительной обработки; б – промышленный, дистиллированный над щелочью; в – синтезированный из диметиламина, дистиллированный над щелочью.

* Образцы полимера, кватернизированные посредством НС1 (100% к концевым гидразидным группам).

** МДИ, отверженный влагой воздуха.

*** Полимер синтезирован в аргоне, отверждение в аргоне.

**** Полимер синтезирован в аргоне, отверждение на воздухе.

Полиуретаны нарабатывали в две стадии. На первой стадии взаимодействием ПОТМГ-1000 и диизоцианатов в мольном отношении 1 : 2 синтезировали макродиизоцианат (МДИ). На второй стадии в МДИ вводили НДМГ, соотношение НДМГ : МДИ = (1–10, 20) : 1 [13]. Далее раствор ПУ в ДМФА дегазировали в вакууме и выливали на стеклянные подложки, сушили при комнатной температуре, а затем при 60°C. Состав ПУ и свойства приведены в табл. 1. При соотношении МДИ : НДМГ = 1 : (6–1) образовывались олигомеры, во всех остальных случаях – пленкообра-

зующие, растворимые в органических растворителях полимеры [13]. Для получения кватернизированных образцов полимеров раствор обрабатывали эквимольным количеством соляной кислоты.

Для оценки M_n полимеров использовали метод анализа концевых групп [14]. Потенциометрическим титрованием образцов полимеров уксусно-кислым раствором хлорной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты определяли количество присоединенных групп $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}$ [15], а титро-

ванием KOH в метаноле – количество замещенных N-амидных групп [16]. Регистрацию данных титрования и построение графических зависимостей осуществляли с помощью компьютера Pentium-IV.

Количество атомов азота в макроцепи полимера оценивали по Къельдалю [17]. ММ некоторых образцов олигомеров и полимеров находили с помощью эбулиографа ЭП-68.

Величину M_n рассчитывали по формуле

$$M_n = 1000(L/100)m/M_{\text{HClO}_4}V,$$

где L – сухой остаток, %; m – масса навески раствора полимера, взятой для анализа, г; M_{HClO_4} – молярность раствора HClO_4 , моль/л; V – объем титранта, пошедший на титрование, мл.

Число присоединенных групп $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}$ определяли по результатам потенциометрического титрования хлорной кислотой. Содержание групп ДМГ (в %) рассчитывали по формуле

$$X_{\text{ДМГ}} = 59.1 M_{\text{HClO}_4} V_{\text{HClO}_4} / 10m(L/100)$$

Здесь 59.1 – грамм-эквивалентная масса N,N-диметилгидразинной группы, г; M_{HClO_4} – молярность раствора HClO_4 , моль/л; V_{HClO_4} – объем титранта, пошедший на титрование, мл; m – масса навески раствора полимера, г.

Количество групп $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}$ в полимере рассчитывали по формуле

$$N_{\text{ДМГ}} = M_n X_{\text{ДМГ}} / 100 \times 59.1$$

Определение содержания и числа N-замещенных амидных групп ($>\text{NCO}-$) проводили по данным потенциометрического титрования метанольным раствором гидроксида калия в среде смешанного растворителя диоксан–ацетонитрил в соотношении 1 : 2. Содержание $>\text{NCO}$ (в %) определяли по формуле

$$X_{>\text{NCO}-} = 42M_{\text{КОН}}V_{\text{КОН}} / 10m(L/100),$$

где 42 – грамм-эквивалентная масса амидной группы, г; $M_{\text{КОН}}$ – молярность раствора KOH, моль/л; $V_{\text{КОН}}$ – объем титранта, пошедший на титрование, мл; m – масса навески раствора полимера, г.

Число амидных групп в полимере рассчитывали по формуле

$$N_{>\text{NCO}-} = M_n X_{>\text{NCO}-} / 100 \times 42$$

Для определения остаточного (не вступившего в реакцию полиуретанообразования) количества НДМГ поступали следующим образом. Реакционную массу по завершении реакции НДМГ с МДИ в заданных соотношениях (табл. 1) выливали в водно-диоксановую смесь (1 : 1) для потенциометрического определения содержания НДМГ титрованием HClO_4 в среде уксусной кислоты. Водно-диоксановую смесь с коагулированным полимером фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента”. Содержание исходного НДМГ ($X_{\text{исх}}$, %) находили из соотношения

$$X_{\text{исх}} = M_{\text{НДМГ}} \times 100 / M_{\text{в-д}}$$

Здесь $M_{\text{в-д}}$ – общая масса водно-диоксановой смеси и НДМГ, г; определена умножением объема водно-диоксановой смеси на плотность фильтрата; $M_{\text{НДМГ}}$ – масса НДМГ, г.

Для определения количества НДМГ в бюкс вносили 5 мл фильтрата, прибавляли 25 мл уксусной кислоты и титровали раствором HClO_4 в уксусной кислоте. На кривой титрования отмечался один скачок потенциала, соответствующий окончанию присоединения 1 моля титранта к 1 молю НДМГ.

По результатам титрования вначале оценивали остаточное (по окончании реакции) количество НДМГ ($X_{\text{ост}}$, г), содержащегося в фильтрате

$$X_{\text{ост}} = (60MV) / 10m,$$

где 60 – грамм-эквивалентная масса НДМГ, г; M – молярность раствора HClO_4 в уксусной кислоте; V – объем титранта, израсходованный на титрование до точки эквивалентности, мл; m – масса навески, г.

Содержание непрореагировавшего НДМГ (Y , %) в фильтрате вычисляли из соотношения

$$Y = (X_{\text{ост}} \times 100) / X_{\text{исх}}$$

Строение макроцепи ПУ и кинетические особенности синтеза полимеров исследовали мето-

дом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20 (фирмы "Carl Zeiss", Германия).

Кинетику реакции изучали на примере взаимодействия НДМГ с МДИ на основе ПОТМГ-1000 и ДФМДИ при мольном соотношении 2 : 1 (ПУ-2Д) в 35%-ном растворе ДМФА с использованием различных катализаторов (триэтиламина, ТЭА), ацетилацетоната олова дихлорида, $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$ и дигутилдилаурината олова (ДБДЛО). Изменение концентрации групп NCO в реакционной смеси определяли по интенсивности полосы поглощения 2270 cm^{-1} (валентные колебания NCO-групп), используя как внутренний стандарт интенсивность полосы бензола 2860 cm^{-1} .

Микрогетерогенную структуру ПУ исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей на малых углах с помощью рентгеновской камеры КРМ-1 (CuK_α -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром) (температура около 22°C). Щелевую коллимацию первичного рентгеновского луча осуществляли по Кратки [18]. Геометрические характеристики камеры удовлетворяли условиям бесконечной высоты первичного пучка [19]. Экспериментальные профили интенсивности рассеяния нормировали на величину рассеивающего объема образцов ПУ и фактора ослабления ими первичного пучка излучения с последующим вычитанием фонового рассеяния коллимационной системы. Процедуру приведения профилей интенсивностей к точечной коллимации выполняли по Шмидту [20]. Большой период D (среднее расстояние между центрами ближайших соседних доменов в пространственной макрорешетке) рассчитывали по уравнению Брегга [18]. Величину $\alpha_{\text{сегр}}$ гибких и жестких блоков ПУ определяли по Бонарту [21] из соотношения $\alpha_{\text{сегр}} = \langle \Delta\rho^2 \rangle / \langle \Delta\rho_c^2 \rangle$, где $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ и $\langle \Delta\rho_c^2 \rangle$ – экспериментальное и расчетное значение среднеквадратичной флуктуации электронной плотности в объеме ПУ с псевдодвухфазной морфологией. Толщину межфазного переходного слоя E для ПУ оценивали по "эмпирическому" методу [22], применение которого продемонстрировано в работе [23].

Фазовую морфологию полимеров изучали также с помощью метода ДСК. Удельную теплопроводность C_p полимерных пленок, которые хранили при комнатной температуре на протяжении длительного времени, изучали в температурном

интервале 130–500 К. Исследования проводили на калориметре с диатермической оболочкой [24] и на калориметре "Mettler DSC-30". Скорость нагревания 15 и 10 град/мин соответственно. Относительная погрешность измерений 3%.

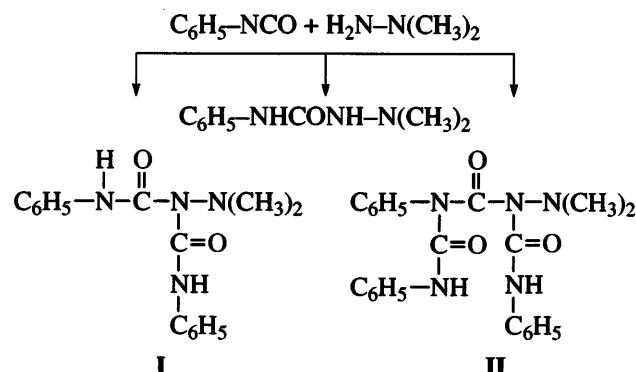
Физико-механические характеристики плетенных образцов получали с помощью разрывной машины РМ-30-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование состава макроцепи

Нарушение стехиометрического соотношения преполимер–удлинитель макроцепи может привести к образованию сшивочных структур [25]. Нами исследованы различные соотношения МДИ: НДМГ, равные 1 : (6–1) и (2–10, 20) : 1. При соотношениях 1 : (6–1) получены олигомеры или пленкообразующие низкомолекулярные полимеры, во всех остальных случаях – пленкообразующие, растворимые в органических растворителях полимеры с высокими физико-механическими показателями (табл. 1).

Ранее нами проведены исследования модельных реакций уретанообразования с участием фенилизоцианата и НДМГ [26]. Было установлено, что реакция не прекращается на стадии образования мочевины (как это имеет место в случае взаимодействия фенилизоцианата с анилином), а изоцианатная группа взаимодействует далее с атомом водорода мочевины, что приводит к появлению структур биуретового типа:



Как и в случае модельных реакций [26], для синтезированных полимерных систем можно предположить образование двух типов структур,

Таблица 2. Возможные структуры ПУ на основе НДМГ и их M_n , исходя из структуры

ПУ	M_n		Число концевых ДМГ-групп	Число концевых N-амидных групп	Число атомов азота в цепи	Возможные структуры	M_n (расчет)
	по данным потенциометрии	по данным эбуллиоскопии					
ПУ-1/6Д	2700	2755	2	—	11	(A) ₂	2800
ПУ-1/4Д	2640	2735	2	—	9	(A) ₂	2800
ПУ-1Д	3446	3785	1	1	10	(A) ₃	4200
ПУ-2Д	7563		1	1	15	(Б) ₂	7150
ПУ-2Д*	8549		1	5	15	(Б) ₃	8900
ПУ-2Д**	3461	3810	1	1	10	(A) ₃	4200
ПУ-2Д***	5790		1	1	17	(Б) ₂	5800
ПУ-5Д	9808		1	5	24	(Б) ₂	9050
ПУ-10Д	23981		1	5	52	(Б) ₅	22400
ПУ-20Д	35834		2	17	96	(Б) ₉	40250

Примечание. Для ПУ-1/6Д соотношение МДИ : НДМГ = 1 : 6, для ПУ-1/4Д – 1 : 4.

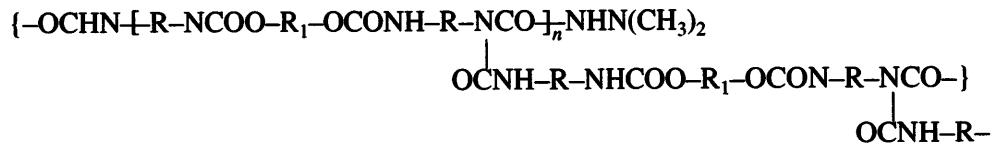
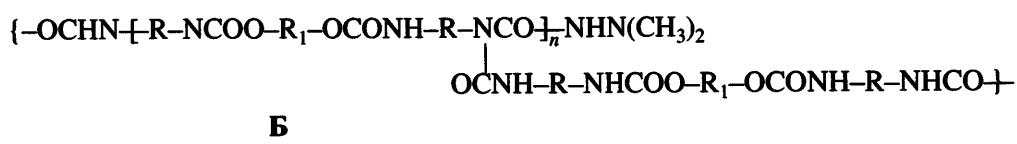
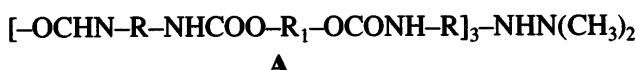
* Полимер синтезирован и отверждён в аргоне.

** Добавка $(SnAcAc)_2Cl_2$.

*** Добавка H_3PO_4 .

аналогичных I, II. Анализ данных потенциометрического определения количества $(CH_3)_2NNH$ - и N-замещенных амидных групп и атомов азота, а также основанный на этих данных расчет M_n полимеров (табл. 2) позволяет заключить, что только в случае соотношения МДИ : НДМГ = 1 : 1,

1 : 4, 1 : 6 образуются олигомеры, при соотношении 2 : 1 (катализическая реакция) – низкомолекулярные ПУ линейной структуры (A); во всех остальных случаях – полимеры слабо разветвленной (гребнеобразной) структуры через образование биуретовых структур Б и В):



B

Строение макроцепи ПУ на основе НДМГ подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 1

приведены ИК-спектры поглощения МДИ и полимерных пленок, полученных при различных

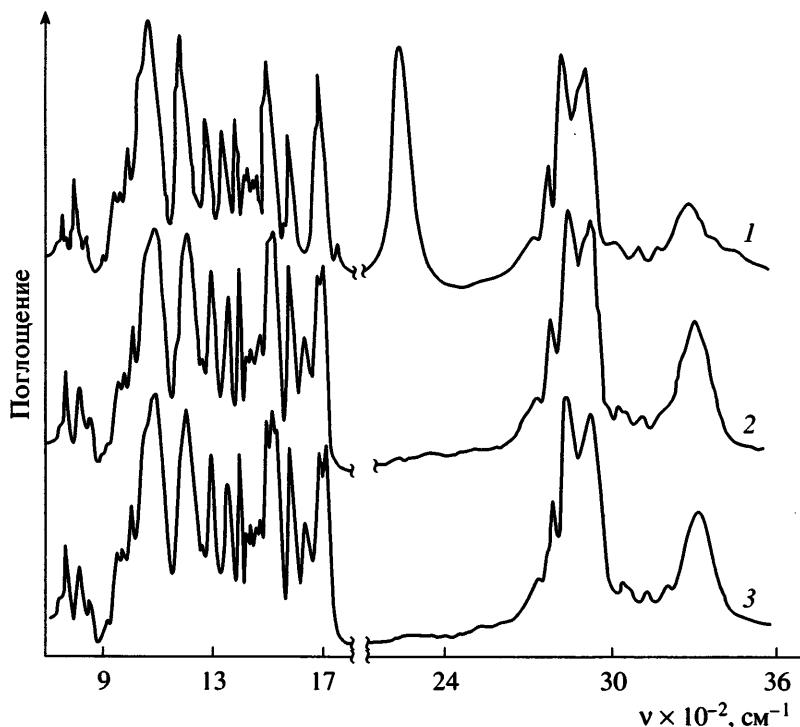


Рис. 1. ИК-спектры МДИ (1), ПУ-1Д (2) и ПУ-5Д (3).

мольных соотношениях МДИ : НДМГ. ИК-спектр МДИ (спектр 1) является типичным для продукта взаимодействия дизоцианата с олигоэфиргликолем. Так, метиленовая группа проявляется интенсивными полосами поглощения валентных колебаний CH_2 при 2865 и 2950 см^{-1} и характерными полосами деформационных колебаний в области 1400 – 1500 см^{-1} . Интенсивная полоса при 1115 см^{-1} относится к валентным колебаниям С–О–С гликолового фрагмента цепи. Присутствие уретановых групп подтверждается наличием в ИК-спектре характеристических полос 1230 , 1540 , 1730 и 3300 см^{-1} , а бензольных колец – полосой 1600 см^{-1} . Очень интенсивная полоса 2270 см^{-1} обусловлена колебаниями концевых NCO-групп. В ИК-спектре полимеров полоса 2270 см^{-1} отсутствует, что указывает на полное исчезновение NCO-групп в МДИ, что является следствием взаимодействия последних с НДМГ, мочевинными (или уретановыми группами макрополиэтиленов). Появляется полоса мочевинных групп CO, связанных водородными связями (1650 см^{-1}) и свободных от водородных связей (1710 см^{-1}). В ИК-спектрах исследованных ПУ, как и следовало ожидать, значительно усиливается интенсивность полосы валентных колебаний NH-группы, а мак-

симум ее смещается к 3320 см^{-1} . Следует отметить появление полосы 1670 см^{-1} , что может быть обусловлено колебаниями группы NCO биуретового фрагмента. ИК-спектры образцов всех ПУ являются идентичными.

Характеристическая вязкость синтезированных ПУ падает по мере возрастания доли МДИ (табл. 1). Как правило, понижение вязкости полимеров при той же ММ или незначительных ее изменениях свидетельствует о разветвленности макромолекулы, если только длина боковых ответвлений несопоставима с длиной основной цепи или макромолекула не принимает форму звезды [25].

Следует отметить, что мочевины принадлежат к умеренно реакционноспособным азотсодержащим соединениям. Реакции биуретообразования мочевин с изоцианатами, которые не подвержены катализу, проходят лишь при 100°C и выше. Уретаны являются еще менее активными в таких реакциях – образование аллофанатов, когда этот процесс также не катализируется, проходит с достаточной скоростью лишь при 120 – 140°C . Иная картина наблюдается в нашем случае. Анализ структуры полученных ПУ указывает на образо-

Таблица 3. Исходное и остаточное (по окончании реакции) содержание НДМГ в реакционной смеси

ПУ	МДИ : НДМГ	Содержание исходного НДМГ $X_{\text{исх}}$, %	Содержание остаточного НДМГ (по окончании реакции) $X_{\text{ост}}$, %	Содержание непрореагировавшего НДМГ Y , %
ПУ-1Д	1 : 1	0.93	0.14	14.8
ПУ-2Д	1 : 2	0.45	0.07	14.7
ПУ-5Д	1 : 5	0.15	0.03	17.4
ПУ-5Д/1	1 : 5	0.61	0.08	12.9
ПУ-6Д	1 : 6	0.100	—	—
ПУ-10Д	1 : 10	0.04	—	—

вание полимеров разветвленного строения при 60°C. Подтверждением биуретообразования также является тот факт, что введение в реакционную систему фосфорной кислоты приводит к изменению ММ полимеров (табл. 2), а известно [27], что кислота препятствует образованию биуретовых связей. Формирование пленки полимера ПУ-2Д в аргоне (образец ПУ-2Д/1) способствует ветвлению макромолекулы, что проявляется в увеличении ее ММ с 7150 до 8900 (табл. 2).

Изучение кинетики реакции полиуретанообразования с применением катализаторов ТЭА, ДБДЛО и $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$ для всех изученных образцов показали, что для образца ПУ-2Д при использовании $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$ содержание групп NCO уменьшается до 0% за 20 мин при комнатной температуре. При введении в реакционную систему ДБДЛО содержание групп NCO при 60°C за 30 мин достигает 0%. При использовании ТЭА в реакции полиуретанообразования содержание групп NCO уменьшается до 0% при 80°C за 10 мин. Таким образом, в реакции полиуретанообразования исследованные катализаторы по своей активности располагаются в ряд $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2 > \text{ДБДЛО} \geq \text{ТЭА}$.

Установлено, что в процессе получения ПУ с участием производных гидразина и ацетилацетонатов металлов образуется промежуточный комплекс катализатор · дигидразид, который является ответственным за ускорение реакции [28]. Поэтому наиболее высокую активность $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$ можно было бы объяснить образованием аналогичного комплекса. Согласно существующим представлениям [29], β -дикетонаты металлов в реакциях полиуретано-

образования занимают промежуточное место по каталитической активности между оловосодержащими соединениями и третичными аминами. Это означает, что нельзя интерпретировать наиболее высокую активность $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$ исключительно за счет образования интермедиата катализатор · гидразид.

О роли НДМГ в процессах полиуретанообразования

Способность НДМГ к образованию гидразиний-катионов [11] позволяет предположить, что синтез ПУ с участием НДМГ проходит через возникновение реакционных центров ионной природы (аналогично реакции Риттера, где синтезу N-замещенных амидов карбоновых кислот предшествует стадия генерирования иона карбония) [30]. Подтверждением этого может быть также тот факт, что наибольшую активность в изученных реакциях обнаружил ацетилацетонат олова, существующий в форме дихлорида, т.е. возможно образование гидразиний-катаиона – гидразиний-хлорида [31]. Наиболее весомым доказательством этого является процесс полиуретанообразования в присутствии хлористоводородной кислоты: реакция заканчивается (конверсия групп NCO достигает 100%) при комнатной температуре за 70 мин при добавлении кислоты (из расчета НДМГ : HCl = 1 : 1), а при 60°C – за 15 мин, тогда как реакция в обычных условиях при комнатной температуре проходит за 120–180 мин.

Определение содержания НДМГ в реакционной смеси по окончании процесса полиуретанообразования методом потенциометрического титрования показывает, что при соотношении

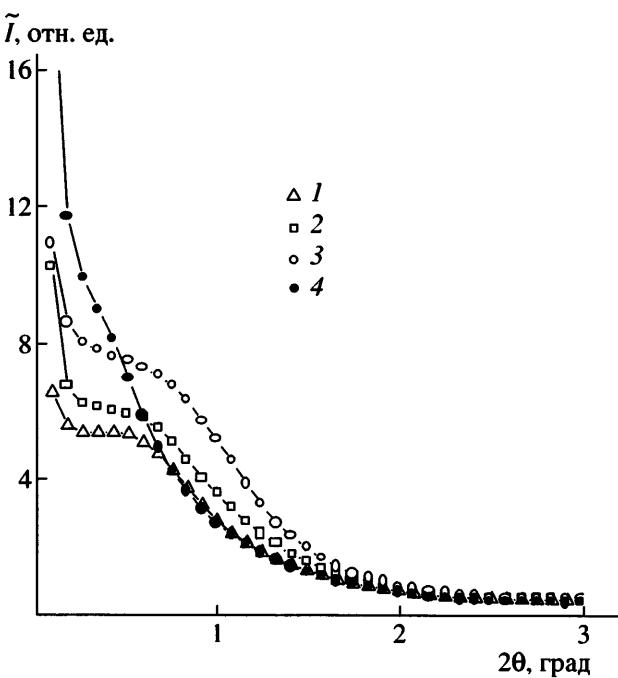


Рис. 2. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУ-2Д (1), ПУ-5Д (2), ПУ-10Д (3) и ПУ-1Д (4) на основе НДМГ, синтезированных при различных соотношениях МДИ : НДМГ.

МДИ : НДМГ = 1 : (1–5) характер реакции приближается к обратимой (равновесной), а при соотношении 1 : (6–10) – необратимой (неравновесной) поликонденсации. Об этом свидетельствует наличие непрореагировавшего НДМГ. Его содержание остается приблизительно постоянным

(12.9–17.4%) в первом случае и НДМГ отсутствует во втором случае (табл. 3). Если бы НДМГ в исследованных реакциях играл роль катализатора процесса полиуретанообразования, его количество оставалось бы постоянным и практически соответствовало бы исходному. ММ полимеров при обратимой поликонденсации возрастает с повышением температуры реакционной системы [32]. Полимеры ПУ-2Д, синтезированные при 60 и 80°C характеризуются $M_n = 3410$ и 6850 соответственно. Использование катализаторов при обратимой поликонденсации не влияет на рост ММ [32], в исследованном нами процессе синтеза полимера ПУ-2Д введение в систему катализатора $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$ приводит даже к некоторому снижению ММ полимера (табл. 2).

Исследование структурных особенностей методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Влияние состава жестких блоков на формирование гетерогенной структуры ПУ

В начале проведения исследований нами предполагалось, что введение в реакционную смесь стехиометрического количества НДМГ будет оказывать содействие формированию оптимальной длины макроцепи и регулярности ее строения. Это должно было инициировать формирование хорошо выраженной доменной структуры жестких блоков, однородной по размеру жестких доменов и упорядоченного их расположения в

Таблица 4. Параметры микрогетерогенной структуры ПУ, синтезированных при различных соотношениях МДИ : НДМГ

ПУ	МДИ : НДМГ	$2\theta_{\max}$, угл. мин	D , нм	$\langle \Delta r^2 \rangle \times 10^{-3}$, (эл/нм ³) ²	$\alpha_{\text{сегр}}$	E , нм
ПУ-1Д	1 : 1	25	21	0.121	0.23	1.4
ПУ-1Д/к	1 : 1	27	19.5	0.154	0.37	1.6
ПУ-2Д	2 : 1	30	17.5	0.115	0.17	1.7
ПУ-2Д/к	2 : 1	32	16	0.128	0.26	1.6
ПУ-2Т	2 : 1	–	–	0.086	0.07	1.2
ПУ-2Т/к	2 : 1	70	7.6	0.091	0.11	1.5
ПУ-5Д	5 : 1	32	16	0.130	0.29	1.6
ПУ-5Д/к	5 : 1	35	14.5	0.158	0.41	1.5
ПУ-10Д/2	10 : 1	42	12.5	0.173	0.54	2.5
ПУ-10Д/3к	10 : 1	32	16.5	0.166	0.51	1.8

объеме (ПУ-1Д). По мере нарушения стехиометрии (введение в реакцию смеси меньшего количества НДМГ, недостаточного для завершения реакции с изоцианатными группами) процесс удлинения макроцепи будет сопровождаться появлением боковых ответвлений за счет реакций с амидными и(или) уретановыми группами макроцепи или же при взаимодействии с аминогруппами, образующимися в результате реакции группы NCO с влагой воздуха. Как следствие этого, будет иметь место возрастание дефектности жестких доменов, обусловленное неоднородностью строения и длины жестких блоков в ПУ (ПУ-2Д, ПУ-5Д, ПУ-10Д).

Согласно данным малоугловой рентгенографии (рис. 2), образец ПУ, для синтеза которого использовано стехиометрическое количество НДМГ (ПУ-1Д), хотя и характеризуется гетерогенностью структуры, однако пространственное расположение областей гетерогенности (жестких и гибких доменов) имеет лишь слабое проявление периодичности, величина брэгговского периода $D \approx 21$ нм. Об этом свидетельствует изменение интенсивности рассеяния в угловой области $2\theta = 5-60'$ и проявление малозаметного перегиба ($2\theta_{\max} \approx 25'$), что характеризует наличие на профиле рассеяния слабо выраженного интерференционного максимума (рис. 2, кривая 4).

В то же время использование вдвое меньшего стехиометрического количества НДМГ (образец ПУ-2Д) способствует частичному уменьшению уровня сегрегации $\alpha_{\text{сегр}}$ гибких и жестких блоков ПУ (табл. 4) и, вопреки нашим представлениям, приводит к возрастанию упорядоченности в пространственном расположении ее жестких и гибких доменов с уменьшением брэгговского периода ($D \approx 17.5$ нм), по сравнению с таковым для исходного ПУ (ПУ-1Д).

На это указывает частичное уменьшение интенсивности интерференционного максимума и более выраженный характер его проявления при $2\theta_{\max} \approx 30'$ на профиле рассеяния образца ПУ-2Д (рис. 2, кривая 1), чем соответствующие характеристики профиля рассеяния образца (ПУ-1Д). Как свидетельствует изменение характера малоуглового рассеяния, последовательное уменьшение доли НДМГ в 5 и 10 раз (ПУ-5Д и ПУ-10Д соответственно) способствует последовательному

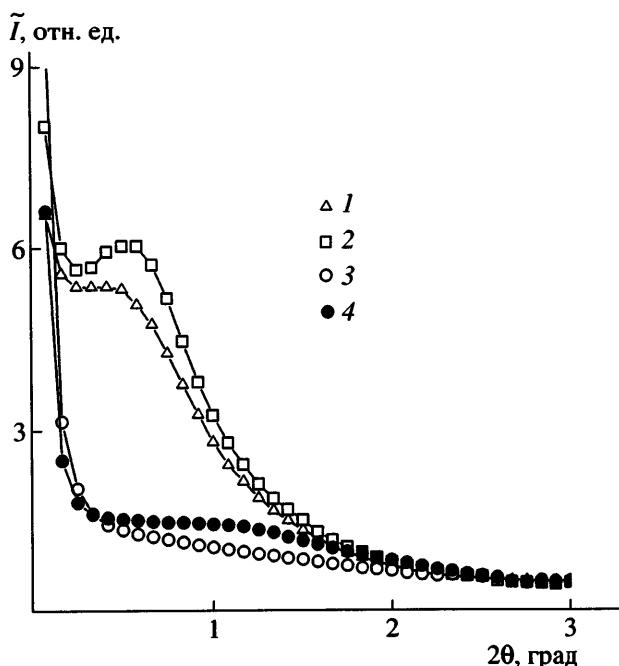


Рис. 3. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУ-2Д (1), ПУ-2Дк (2), ПУ-2Т (3) и ПУ-2Тк (4) на основе НДМГ и различных диизоцианатов.

увеличению уровня микрофазового разделения $\alpha_{\text{сегр}}$ гибких и жестких блоков в указанных ПУ и дальнейшему уменьшению величины брэгговского расстояния D между ближайшими центрами однотипных по величине электронной плотности доменов (табл. 4) по сравнению с таковым в объеме полимеров ПУ-1Д и ПУ-2Д.

О ходе процессов структурообразования позволяет судить последовательное возрастание интенсивности рассеяния в области интерференционного максимума и смещение его в область больших углов ($2\theta_{\max} \approx 25', 30', 35'$ и $42'$) при переходе от ПУ-1Д к ПУ-2Д, ПУ-5Д и ПУ-10Д, для синтеза которых использовали соответственно в 2, 5 и 10 раз меньшее, чем стехиометрическое, количество НДМГ (рис. 3). Наблюдаемое закономерное изменение доменной структуры жестких блоков ПУ при последовательном уменьшении мольной доли НДМГ указывает на различную природу факторов, которые инициируют протекание процессов структурообразования в образцах полимеров ПУ-1Д, ПУ-2Д, ПУ-5Д и ПУ-10Д. Выявленное изменение гетерогенной структуры в этих ПУ, по-видимому, можно интерпретировать следующим образом. Так, относительно низ-

кая степень сегрегации гибких и жестких блоков и слабое проявление пространственного упорядочения жестких и гибких доменов в объеме ПУ-1Д обусловлены наличием метильных групп, которые, как было показано ранее [33], создают стерические препятствия для реализации короткодействующих межмолекулярных водородных связей с участием полярных групп жестких блоков. При уменьшении стехиометрического количества НДМГ группы NCO макродиизоцианата взаимодействуют с амидными и(или) уретановыми группами макроцепи. При этом вследствие неоднородности строения жестких блоков наблюдается снижение уровня сегрегации в ПУ (ПУ-2Д), тогда как явления более выраженной упорядоченности в пространственном расположении его жестких доменов обусловлены уменьшением доли гидразиновых фрагментов, содержащих группы CH_3 . Такое уменьшение размера жестких доменов и брэгговского периода их пространственного чередования при переходе от ПУ-1Д к ПУ-2Д связано с уменьшением длины жестких доменов. По мере сокращения доли НДМГ в реакционной смеси однородность строения жестких блоков возрастает, с чем связано повышение $\alpha_{\text{сегр}}$ и уменьшение размера жестких доменов, пропорциональное величине D .

Следовательно, обнаруженные изменения процессов структурообразования в ПУ на основе НДМГ не зависят от природы межмолекулярных физических взаимодействий.

Влияние химического строения диизоцианатной составляющей ПУ на процессы ассоциации жестких блоков в домены

Известно, что на уровень сегрегации гибких и жестких блоков в сегментированных полиуретанах влияет и природа изоцианатной составляющей, и симметричность ее химического строения [34, 35]. Так, величина $\alpha_{\text{сегр}}$ изменялась для ПУ на основе диизоцианатов в ряду ГМДИ > ДФМДИ > 2,6-ТДИ > 2,4-ТДИ, при этом ПУ на основе 2,4-ТДИ (асимметричного строения) имел наиболее низкий уровень микрофазового разделения гибких и жестких блоков [20].

Аналогичное влияние строения диизоцианатной составляющей на формирование микрогетерогенной структуры реализуется и в случае ис-

следованных ПУ. Так, образец ПУ-2Д, синтезированный на основе ДФМДИ, характеризуется наличием на профиле интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей диффузного максимума значительной интенсивности при $2\theta_{\max} \approx 30'$ (рис. 3). Это свидетельствует о существовании в его объеме периодичности в пространственном расположении жестких и гибких доменов ($D \approx 17.5$ нм) в отличие от ПУ-2Т на основе ТДИ (смеси 2,4- и 2,6-изомеров), который имеет наиболее низкое значение уровня микрофазового разделения гибких и жестких блоков.

Влияние катионактивных групп на процессы сегрегации гибких и жестких блоков в ПУ

Известно, что введение ионных групп в жесткие блоки сегментированных ПУ способствует перестройке существующей в них физической сетки межмолекулярных Н-связей и возникновению дальнодействующих межмолекулярных взаимодействий электростатической природы (ион-молекулярных водородных связей, ион-ионных, ион-дипольных и других взаимодействий с участием ионных групп) [36, 37]. Последние вызывают усиление процессов сегрегации гибких и жестких блоков в слабо сегрегированных уретанах содержащих полимерных системах [37].

Как показал анализ рентгенографических данных, при появлении в жестких блоках ПУ катионактивных групп (трансформация третичных атомов азота в гидразиновых звеньях жестких блоков путем их кватернизации соляной кислотой) усиливается процесс микрофазовой сегрегации гибких и жестких блоков и возрастает упорядоченность в пространственном расположении жестких и гибких доменов в объеме ПУ независимо от состава их жестких блоков, определяемого мольным соотношением МДИ : НДМГ и химическим строением диизоцианатной составляющей (табл. 4, рис. 3). В частности, в ПУ, содержащих некватернизованные третичные атомы азота (образцы ПУ-2Д и ПУ-2Т), отличающихся периодичностью в пространственном расположении жестких и гибких доменов (табл. 4) введение катионактивных групп (образцы ПУ-2Д/к, ПУ-2Т/к) в одинаковой степени усиливает процессы ассоциации жестких блоков в домены, расположение которых в пространстве имеет периодический характер (рис. 3, табл. 4). При этом брэг-

говский период, а следовательно, и размер жестких доменов, определяется длиной жесткоцепных блоков. На это указывает повышение интенсивности рассеяния и проявление диффузного максимума интенсивности на профиле рассеяния этих ПУ в ионной форме – ПУ-1Д/к ($2\theta_{max} \approx 27'$) и ПУ-2Т/к ($2\theta_{max} \approx 70'$). Для образцов ПУ, которые проявляют в исходном состоянии пространственное упорядочение в расположение жестких доменов в их объеме (ПУ-2Д и ПУ-5Д), появление ионных групп вызывает, наряду с увеличением их α_{seg} (табл. 4), возрастание контраста электронной плотности, о чем свидетельствует увеличение интенсивности интерференционного максимума и более выраженный характер его проявления.

Важно отметить, что брэгговский период чередования жестких доменов при расположении их в объеме ПУ остается практически неизменным и при введении в жесткие блоки катионактивных ионных групп (табл. 4). Это свидетельствует о том, что размер жестких доменов и среднее значение междоменного расстояния D определяется длиной составляющих их жестких блоков и не зависит от типа межмолекулярных взаимодействий.

Как видно из табл. 4, кватернизация образцов заметно повышает величину экспериментальной среднеквадратичной флюктуации электронной плотности $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ в объеме ПУ. Толщина переходного слоя E при этом изменяется незначительно, за исключением образцов ПУ-10Д/2 и ПУ-10Д/3к, где соотношение МДИ : НДМГ составляет 10 : 1.

Влияние условий формирования ПУ на доменную структуру их жестких блоков

Как свидетельствуют различия в интенсивности и угловом положении ($2\theta_{max}$) интерференционных максимумов на профилях малоуглового рассеяния двумя образцами ПУ аналогичного химического состава (МДИ : НДМГ – 10 : 1), синтез которых проводили в одном случае на воздухе (ПУ-10Д), а во втором – в аргоне (ПУ-10Д/2), в их микрофазовой структуре существуют некоторые отличия.

Взаимодействие изоцианатных групп с парами воды воздуха могло бы повысить регулярность формируемой молекулярной цепи и однород-

ность строения и длины жестких блоков в ПУ-10Д. В связи с этим, следовало ожидать, что в процессе ассоциации жестких блоков в домены в объеме последних будет происходить возрастание дефектности в расположении составляющих их жесткоцепных блоков. Проведение синтеза ПУ в аргоне (образец ПУ-10Д/2) исключает попадание влаги в реакцию, и как следствие, связанные с этим нарушения регулярности строения макроцепи, что предполагает формирование более совершенной микрофазовой (доменной) структуры жестких и гибких блоков в объеме ПУ. На профиле рассеяния образца ПУ-10Д отмечен перегиб, который характеризует проявление размытого интерференционного максимума ($2\theta_{max} \approx 42'$) и указывает на существование в объеме этого образца ПУ слабо выраженной периодичности в пространственном расположении жестких и гибких доменов. При этом брэгговский период чередования однотипных по величине электронной плотности доменов D составляет около 12.5 нм (табл. 4). В свою очередь на профиле рассеяния образца ПУ-10Д/2, синтезированного в аргоне, также имеется диффузный максимум интенсивности, но с другим, чем на кривой рассеяния ПУ-10Д, угловым положением ($2\theta_{max} \approx 32'$). Это свидетельствует о несколько большей величине междоменного расстояния в объеме ПУ-10Д/2 ($D = 16.5$ нм), чем в ПУ-10Д, синтезированного на воздухе. Как отмечалось выше, величина брэгговского периода пространственного чередования жестких доменов при расположении их в объеме ПУ может служить также характеристикой размера этих микрообластей гетерогенности, поскольку D является максимально возможной его величиной. Следует считать, что при синтезе ПУ-10Д/2 формируются жесткие домены большего размера и с большей величиной порядка при размещении в них жестких блоков, чем в ПУ-10Д. Проведенная оценка величины степени микрофазовой сегрегации гибких и жестких доменов показала, что образец ПУ-10Д/2 характеризуется несколько более высоким значением α_{seg} и меньшей толщиной межфазного переходного слоя E по сравнению с ПУ-10Д (табл. 4). Из этого следует, что определяющим фактором в процессах структурообразования в объеме рассмотренных ПУ является среда их формирования (отверждение

Таблица 5. Зависимость параметров температурных переходов от различных условий построения макроцепи ПУ (соотношения МДИ : НДМГ, строения диизоцианата, кватернизации N-атома, условий формирования пленки)

ПУ	МДИ : НДМГ	T_c , К	ΔC_p , Дж/г К	T'_c , К	T'_c , интенсивность
ПУ-1Д	1 : 1	226	0.57	405	Сильная
ПУ-1Д/к	1 : 1	216	0.53	405	Слабая
ПУ-2Д	2 : 1	222	0.29	345	Средняя
ПУ-2Д/к	2 : 1	220	0.55	385	Слабая
ПУ-2Т/к	2 : 1	220	0.69	373	Средняя
ПУ-4Г	4 : 1	210	0.29	290/338/375	Слабая/Средняя/Сильная
ПУ-5Д	5 : 1	215	0.55	415	Средняя
ПУ-5Д/к	5 : 1	215	0.63	-	-
ПУ-6Г	6 : 1	226	0.43	410	Слабая
ПУ-10Д	10 : 1	217	0.49	375	Слабая
ПУ-10Д/к	10 : 1	215	0.52	385	Средняя
ПУ-10Д/2	10 : 1	217	0.55	355	Средняя
ПУ-10Д/3	10 : 1	215	0.44	345	Средняя

ния), а не возможность участия групп NCO макро-диизоцианата в реакциях с влагой воздуха.

Исследование фазовой морфологии ПУ методом ДСК

На термограммах нагревания всех исследованных образцов наблюдаются резкие скачки ΔC_p при температуре стеклования T_c гибкой (олиго-эфирной) микрофазы и широкие эндотермические эффекты размягчения жесткой (диизоцинатной) микрофазы. Термограммы проходят через максимум в районе T_c (температура стеклования соответствует температуре, при которой скачок удельной теплоемкости достигает половины его высоты). Таким образом, величина этих параметров вместе с относительной интенсивностью максимума T'_c , квалифицированной как слабые, средние и сильные, могут служить количественными критериями фазовой морфологии изученных ПУ (табл. 5).

Изменение соотношения МДИ : НДМГ неоднозначно влияет на величину $\alpha_{сегр}$, которая является наиболее низкой для образца с соотношени-

ем 2 : 1 (ПУ-2Д) и более высокой для образцов с соотношением 10 : 1 и 5 : 1 (ПУ-10Д и ПУ-5Д). Кватернизация третичного атома азота в целом приводит к росту величины $\alpha_{сегр}$ (образцы ПУ-10Д и ПУ-10Д/к, ПУ-2Д и ПУ-2Д/к, ПУ-5Д и ПУ-5Д/к) (табл. 5).

ПУ на основе 2,4(2,6)-ТДИ (ПУ-2Т) характеризуется более высокой величиной $\alpha_{сегр}$ по сравнению с образцами на основе ДФМДИ и ГМДИ (ПУ-2Д и ПУ-4Г соответственно). Однако необходимо отметить, что жесткоцепные фрагменты ПУ-4Г, сегрегированные в небольшие домены, отличаются по составу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые ПУ с участием НДМГ при нарушенном стехиометрическом соотношении исходных реагентов. Возможность создания биуретовых структур объясняет образование ПУ при нарушении стехиометрического соотношения МДИ : НДМГ. Сшивания макроцепей при этом не происходит, как следовало ожидать согласно существующим представлениям. Анализ полученных данных позволяет предположить,

что реакция синтеза ПУ в этих условиях проходит с возникновением реакционных центров ионной природы. При использовании соотношений МДИ : НДМГ = 1 : (1–6) и 2 : 1 (катализическая реакция) получаются олигомеры или низкомолекулярные полимеры линейной структуры. При МДИ : НДМГ = (2–10, 20) : 1 синтезированы пленкообразующие, растворимые в органических растворителях полимеры слабо разветвленной (гребнеобразной) структуры. Физико-механические, реологические показатели и величины M_n исследованных ПУ изменяются в широких пределах, что не всегда коррелирует с данными о структуре полимеров.

ИК-спектральные и рентгенографические исследования не доказывают, но и не исключают участия влаги воздуха в полиуретанообразовании при нарушении стехиометрического соотношения МДИ : НДМГ. Установлено, что при соотношении МДИ : НДМГ от 1 : 1 до 5 : 1 в реакционной массе остается непрореагировавший НДМГ, а при соотношении 6 : 1, 10 : 1 и 20 : 1 он расходуется нацело. Следовательно, для процесса полиуретанообразования в этих условиях не обязательно наличие влаги. Однако нельзя исключить возможность образования на основе МДИ и НДМГ олигомеров или низкомолекулярных полимеров, для удлинения макроцепей которых необходимо небольшое количество влаги. Но здесь возникает вопрос, почему более реакционноспособный НДМГ не вступает в реакцию, в то время как вода реагирует с группами NCO, хотя и имеет на два порядка более низкую реакционную способность. Следует отметить также, что НДМГ не может выполнять роль катализатора. В таком случае в реакционной массе должен был остаться весь НДМГ, чего не было обнаружено.

Определение содержания НДМГ в реакционной смеси по окончании процесса полиуретанообразования методом потенциометрического титрования показывает, что при соотношениях МДИ : НДМГ = 1 : (1–5) характер процесса приближается к обратимой (равновесной), а при соотношениях 1 : (6–10, 20) – необратимой (неравновесной) поликонденсации.

Структура макроцепи ПУ на основе НДМГ почти не зависит от соотношений МДИ : НДМГ. В ИК-спектрах полоса, обусловленная колебани-

ями изоцианатных групп, отсутствует, т.е. все эти группы вступили в реакцию полиуретанообразования. Объяснить прохождение реакций при меньшем стехиометрическом соотношении лишь участием влаги воздуха невозможно.

Предположение о том, что нарушение стехиометрического соотношения МДИ : НДМГ приведет к возрастанию дефектности жестких доменов, ухудшению их упорядоченности в объеме полимеров, оказалось ошибочным. ПУ, полученный при стехиометрическом соотношении, хотя и характеризуется гетерогенностью структуры, но пространственное расположение его жестких доменов слабо упорядочено. Уменьшение стехиометрического количества НДМГ в 2–20 раз способствует содействию последовательному возрастанию уровня сегрегации и понижению размеров пространственной макрорешетки. Иными словами, изменение характера структурообразования не зависит от природы межмолекулярных физических взаимодействий.

На уровень сегрегации гибких и жестких блоков в исследованных ПУ влияет симметричность химического строения изоцианатной составляющей. ПУ-2Т на основе ТДИ (смеси 2,4- и 2,6-изомеров), характеризуется наиболее низким значением уровня микрофазового разделения.

Трансформация гидразидных групп, содержащих третичные атомы азота в катионактивные группы приводит к появлению физической сетки за счет ион-ионных и диполь-дипольных взаимодействий. Этот процесс проходит на фоне существующей сетки водородных связей. Появление в составе жестких блоков ПУ катионактивных групп способствует усилению процесса сегрегации гибких и жестких блоков и увеличению упорядоченности в пространственном расположении жестких доменов. Состав жестких блоков (соотношение МДИ : НДМГ) и химическое строение дизоцианатной составляющей при этом мало влияют на данный процесс. Размер жестких доменов и характер их расположения в объеме полимера не зависят от температуры реакции, но повышение последней приводит к частичному увеличению степени упорядочения ее жестких доменов.

Исследование фазовой морфологии ПУ методом ДСК показало, что эти полимеры представ-

ляют собой микрогетерогенные аморфные системы, глубина микрорасслоения в которых определяется совместимостью олигоэфирных и жестких фрагментов макроцепей. Изменение соотношения МДИ : НДМГ неоднозначно влияет на степень микрофазового разделения $\alpha_{\text{сегр.}}$.

Авторы выражают признательность за участие в работе В.А. Храновскому и Э.Г. Привалко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979.
2. Белов А.А. // Современные проблемы токсикологии. 2000. № 1. С. 25.
3. Белов А.А. // Современные проблемы токсикологии. 2000. № 2. С. 45.
4. Лазуткин Н.П., Первунина Р.И., Перловский Р.Ш., Позин А.А., Полехова Т.М., Судиловский М.Н., Суслин А.К., Сорокин В.П., Суслов Ю.Г., Шарыгин С.В., Юдаков А.Б. Пат. 2092205 Россия // Б.И. 1997. № 28. С. 194.
5. Лопырев В.А., Дошлов О.И., Антоник Л.М., Туянов М.П., Гуцалюк Б.Н., Кухарев Б.Ф. // Вестн. Иркутского гос.-техн. ун-та. 2004. № 2. С. 115.
6. Лопырев В.А., Долгушин Г.В., Воронков М.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1233.
7. Левковская Г.Г., Боженков Г.В., Ларина Л.И., Мирскова А.Н. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 10. С. 1554.
8. Рахлин В.И., Гостевский Б.А., Фомина А.И., Мирсков Р.Г., Макарова О.С., Лопырев В.А., Воронков В.Г. // Журн. орган. химии. 2004. Т. 40. № 1. С. 136.
9. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Сокова Н.Б., Пацкевич А.В., Чернышев Е.А. // Журн. общей химии. 2000. Т. 70. № 1. С. 51.
10. Воронков М.Г., Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Бадалян А.М., Лопырев В.А., Фомина А.Н., Рахлин В.И. // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной технологии. 2002. № 4. С. 57.
11. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1979.
12. Синтезы органических препаратов. Сб. 2. М.: Изд-во иностр. лит. 1949. С. 199.
13. Савельев Ю.В., Веселов В.Я., Греков А.П. Пат. 54533 Україна // Промислова власність. 2003. № 3. С. 3.182.
14. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Ч. 1. С. 108.
15. Савельев Ю.В., Харитонова В.К., Веселов В.Я. Пат. 54960 Україна // Промислова власність. 2005. № 5. С. 3.206.
16. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971.
17. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984.
18. Kratky O., Leopold H. // Makromolek. Chem. 1964. B. 75. S. 69.
19. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
20. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
21. Bonart R., Muller E.H. // J. Macromol. Sci. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
22. Koberstein J.T., Morra B., Stein R.S. // J. Appl. Cryst. 1980. V. 13. № 1. P. 34.
23. Koberstein J.T., Stein R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 3. P. 1439.
24. Титов Г.В., Хмеленко Г.И., Привалко В.П. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 103.
25. Саундерс Дж.Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
26. Савельев Ю.В., Храновский В.А., Веселов В.Я., Греков А.П., Савельева О.А. // Журн. орган. химии. 2003. Т. 39. № 1. С. 105.
27. Айзенштейн Э.М. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 56.
28. Греков А.П., Веселов В.Я., Савельев Ю.В. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 6. С. 1242.
29. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974. С. 207.
30. Lee L.T.C., Pearce E.M. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. № 2. P. 557.
31. Савельев Ю.В., Греков А.П., Веселов В.Я., Кузнецов С.В., Храновский В.А., Усенко А.А., Харитонова В.А. // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 12. С. 110.

32. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
33. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 11. С. 53.
34. Козлова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: ВНИИСС, 1977.
35. Koberstein J.T. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 1. P. 180.
36. Храновский В.А., Липатов Ю.С., Маслюк А.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 2. С. 406.
37. Yang C.Z., Hwang K.K.S., Cooper S.L. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 3. S. 651.

Polyurethanes Based on Asymmetric Dimethylhydrazine: Synthesis, Structure, and Properties

Yu. V. Savel'ev, V. Ya. Veselov, V. K. Kharitonova, and V. I. Shtompel'

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

e-mail: yusav@i.kiev.ua

Abstract—New polyurethanes have been synthesized from asymmetric dimethylhydrazine at a nonstoichiometric ratio of the starting reagents. With the use of various chemical and physical methods, the number-average molecular mass of the polymers has been estimated and conclusions concerning their possible structure have been made.