сополимеризации, так как при устранении нестабильной фракции кипячением этих сополимеров с водноспиртовой щелочью зависимость конформационной и кристаллической упорядоченности полиоксиметиленовых сегментов от химической структуры сомономерных звеньев исчезает. Сохраняется лишь их зависимость от концентрации сомономерных звеньев в полимере.

Выводы

1. Исследован состав триоксановых сополимеров с диоксоланом, глицидиловыми эфирами, бутилвиниловым эфиром и стиролом, полученных в расплаве в присутствии катализатора BF_3 — эфирата. Установлено, что содержание оксиметиленовых звеньев и молекулярный вес устойчивой к щелочи фракции сополимера, как и степень завершенности сополимеризации, возрастают с уменьшением основности сомономера.

2. Химическая структура сомономеров дает чувствительное и специфическое отражение на конформацию полиоксиметиленовых цепей и на их взаимное упорядочение в процессе сополимеризации. Последующее гетерофазное отстранение нестабильной фракции стирает зависимость конформационной и кристаллической упорядоченности полиоксиметиленовых сегментов от химической структуры сомономерных звеньев. Сохраняется единственно или преимущественно их зависимость только от концентрации сомономерных звеньев.

Институт органической химии
Болгарской АН
София

Поступила в редакцию
16 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Михайлов, Л. Терлемезян, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 267, 1970.
2. М. Михайлов, Л. Терлемезян, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 749, 1970.
3. M. Mihajlov, L. Terlemezjan, Makromolek. Chem., 129, 267, 1969.
4. Губен-Вейль, Методы органической химии, 2, 458, 1963.
5. H. Kakiuchi, W. Fukuda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 964, 1963.

УДК 541.64:542.954:547.1'128

СИНТЕЗ ПОЛИГИДРАЗИДА С *n*-ФЕНИЛЕНДИСИЛОКСАНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ

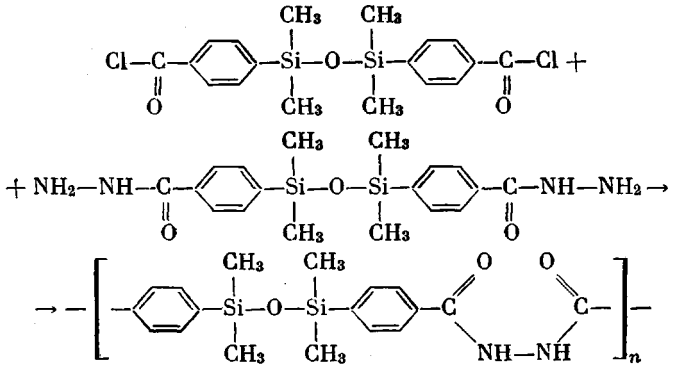
Н. Я. Цукерман, А. Л. Клебанский, Т. Н. Пшеницына, Н. А. Боровикова, Г. А. Алексейчук, Н. В. Козлова

Известен способ получения кремнийсодержащих полигидразидов на основе *бис*-(*n*-бензоилхлорид)дифенилсилана [1]. Полигидразиды, содержащие силоксановые звенья в основной цепи, в литературе не описаны. Такие полигидразиды могут представить интерес для получения 1,3,4-оксадиазольных полимеров с гибкой цепью.

Нами синтезирован дигидразид взаимодействием хлорангидрида указанной кислоты [2] с гидразингидратом. Реакцию проводили в растворе в диэтиловом эфире при 0—5°. Выход продукта количественный; т. пл. 188°.

Реакция дигидразида с 1,3-*бис*-(*n*-хлоркарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в растворе в гексаметилфосфортриамиде при 0° при-

водит к образованию полигидразида по схеме



Выход продукта количественный; т. пл. 123—124°.

Найдено, %: C 58,0, H 5,8, Si 14,5, N 7,5. $C_{18}H_{22}N_2O_3Si_2$. Вычислено, %: C 58,4, H 5,9, Si 15,0, N 7,5.

Характеристическая вязкость полигидразида в растворе в гексаметилфосфортриамиде 0,15.

Полигидразид подвергали циклодегидратации нагреванием в вакууме 2 *мм* при 200° в течение 6 час. и 25 час. при этой же температуре и вакууме 10^{-2} *мм*.

Образование поли-1,3,4-оксадиазола подтверждается ИК-спектрами. В процессе циклизации в ИК-спектре сильно уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1650 $см^{-1}$ и исчезает полоса поглощения 3200 $см^{-1}$. Одновременно с этим появляются новые полосы при 1570 и 970 $см^{-1}$. Полосы поглощения валентного колебания $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ (1050 $см^{-1}$) и деформационного колебания $\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_3$ (1260 и 800 $см^{-1}$) не изменяются при переходе от полигидразида к поли-1,3,4-оксадиазолу.

Выводы

1. При взаимодействии 1,3-*бис*-(*n*-хлоркарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с гидразингидратом получен соответствующий дигидразид, при конденсации которого с хлорангидридом указанной кислоты образуется полигидразид с *n*-фенилендисилоксановыми звеньями в основной цепи.

2. Термическая дегидроциклизация в вакууме приводит к образованию поли-1,3,4-оксадиазола.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. N. N. Kovacs, A. D. Delman, B. B. Simms, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2103, 1968.
2. D. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2931, 1952.