

более интенсивно протекает побочная реакция (5), приводя систему к разветвлению и структурированию.

Синтезированные нами полимеры представляют собой резиноподобные или твердые продукты, растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, ацетоне и др. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при комнатной температуре они находятся в аморфном состоянии. Полученные полимеры обладают также относительно высокой гидролитической стабильностью в гетерогенных условиях. Так, при выдержке полимера на основе V в парах кипящей воды в течение 20–25 час. оказалось, что он гидролизуется лишь на 15% по выделившемуся аммиаку, при этом характеристическая вязкость его падает до 0,5 дL/g и полимер сохраняет эластические свойства. На рис. 2 приведены термомеханические кривые полимеров, из которых видно, что температуры стеклования и интервал высокоэластического состояния зависят от структуры элементарного звена макромолекулы и, в частности, от наличия фенильных и NH-групп, а также от длины кремнийорганического фрагмента между оксиацетиленовыми участками. Было установлено, что потери веса при термоокислительной деструкции в интервале температур 350–400° незначительны и не превышают 4–6%, а при термической деструкции такая же потеря веса наблюдается выше 400° (рис. 3).

Органоциклюсилазаны получали по методике [3]. Реакции их с 1,5-дигидрокси-нафталином и α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами проводили в атмосфере аргона при перемешивании при 150°. Выделявшийся аммиак поглощали водой и оттитровывали 0,1 н. H_2SO_4 . После полного выделения аммиака полимеры вакуумировали при температуре реакции. Молекулярные веса полученных полимеров, определенные методом светорассеяния, находились в пределах $(10-20) \cdot 10^4$. Термомеханические кривые снимали при нагрузке 30 г на пулансон диаметром 4 мм и скорости нагревания 60 град/час. Термическую устойчивость изучали на дериватографе, скорость нагревания 4,5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию
7 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. B. L. Elliott, L. W. Breed, *Polymer Preprints*, 5, 2, 1964.
2. К. А. Андрианов, Н. Г. Лекишвили, А. И. Ногайдели, Г. В. Комрелев, Р. Ш. Ткешелашвили, Высокомолек. соед., B15, 497, 1974.
3. I. G. Murray, R. K. Griffith, J. Organ. Chem., 29, 1215, 1964.

УДК 541.64 : 539.107 : 547.I'128

О НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВАХ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИФЕНИЛИЗОБУТИЛСИЛОКСАНА

B. Е. Эскин, О. З. Короткина, А. И. Григорьев

В работах [1, 2] были сообщены результаты исследования циклолинейного (лестничного) полифенилсилоксана (ЦЛФС) методами рассеяния видимого и рентгеновского излучений. В настоящем сообщении мы приводим данные по исследованию теми же методами гибкости и особенностей поведения в растворе макромолекул лестничного полифенилизобутилсилоксана (ПФБС), отличающегося от ЦЛФС тем, что половина фенильных заместителей при атомах кремния в двухтяжевой цепи заменена на изобутильные.

Результаты измерений для фракций ПФБС в диоксане и циклогексане

Фракция, №	В диоксане ($A_2 = 0$)				В циклогексане			В бутил-ацетате [3]
	[η], д.л/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}^2)_z^{1/2}$, Å	a_3 , Å	[η], д.л/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	
1	1,67	12,0	1400	—	—	6,2	0,6	—
2	1,69	2,4	540	—	2,10	2,3	1,0	2,92
3	1,40	1,2	380	—	1,65	1,2	1,5	2,40
4	1,12	0,95	380	—	—	—	—	—
5	1,04	0,60	320	—	—	0,60	1,3	1,45
6	1,00	0,52	340	—	—	—	—	1,35
7	0,90	0,33	260	—	—	—	—	1,05
8	0,78	0,22	220	70	0,80	—	—	0,78
9	0,66	0,16	150	44	—	—	—	—
10	0,57	0,13	140	48	—	—	—	—
11	0,51	0,11	120	42	—	0,41	2,8	0,47
12	0,38	0,076	—	—	0,37	—	—	—
13	0,34	0,068	—	—	—	—	—	0,32
14	0,27	0,053	85	50	—	—	—	0,26
15	0,17	0,036	78	85	—	0,038	4,0	0,16

Исходный образец ПФБС (его синтез и гидродинамические свойства описаны в [3]*) фракционировали на 15 фракций методом дробного осаждения метанолом из растворов полимера в бензole. Путем изучения температурной зависимости второго вириального коэффициента растворов A_2 был подобран растворитель с $A_2 = 0$ (диоксан, 20°), в котором измеряли \bar{M}_w всех фракций и z -средние радиусы инерции макромолекул $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ для фракций с $\bar{M}_w > 1 \cdot 10^5$ методом светорассеяния (двойной экстраполяцией данных на фотогениодиффузометре «Sofica»; инкремент показателя преломления растворов в диоксане $dn/dc = 0,086$, в циклогексане $dn/dc = 0,083$), $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ для фракций с $\bar{M}_w < 6 \cdot 10^4$ методом диффузного рассеяния рентгеновых лучей (из графиков Гинье на дифрактометре ДРОН-1 с рамочной камерой Кратки при использовании CuK_{α} -излучения с $\lambda = 1,54$ Å), а также характеристические вязкости (вискозиметр Оствальда, время течения растворителя 120 сек.). Результаты измерений приведены в таблице.

Поскольку в плохом растворителе возможна ассоциация макромолекул, были также измерены \bar{M}_w для ряда фракций ПФБС в хорошем растворителе ($A_2 > 0$) — циклогексане (таблица). Сравнение данных, полученных в диоксане и циклогексане, показало, что растворы фракций ПФБС с $\bar{M}_w < 3 \cdot 10^6$ в диоксане молекулярно-дисперсны.

Для фракции 2 в диоксане [η] не зависит от градиента скорости течения растворов.

Хотя наиболее непосредственно конфигурационные свойства молекулярных цепей отражаются в зависимости их статистических размеров от M , однако разное усреднение величин $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ и \bar{M}_w , получаемых из данных рассеяния электромагнитного излучения, не позволяет надежно интерпретировать зависимость $(\bar{R}^2)_z^{1/2} = f(\bar{M}_w)$.

Зависимость [η] от \bar{M}_w для фракций ПФБС в диоксане (рис. 1) имеет вид

$$[\eta] = 1,32 \cdot 10^{-2} \bar{M}_w^{0,33}, \text{ д.л/г } 2 \cdot 10^5 < \bar{M}_w < 2,5 \cdot 10^6 \quad (1)$$

$$[\eta] = 2,82 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,84}, \text{ д.л/г } 4 \cdot 10^4 < \bar{M}_w < 2 \cdot 10^5 \quad (2)$$

Низкое значение экспоненты в уравнении (1) связано, по-видимому, с особенностями термодинамического взаимодействия в растворах ПФБС в диоксане, приводящего к отрицательным эффектам в условиях $A_2 = 0$. С уменьшением M влияние объемных эффектов ослабевает, и для фракций с $\bar{M}_w < 2 \cdot 10^5$ ими можно пренебречь, что видно из сравнения значений [η] в диоксане, циклогексане, а также бутилацетате, в котором, по данным [3], [η] $\sim M^{0,57}$ при $M > 2 \cdot 10^5$ (таблица). Высокое значение экспоненты в

* ПФБС-2 в [3].

уравнении (2) в условиях практического отсутствия объемных эффектов связано с заметной протекаемостью растворителем макромолекул ПФБС в этой области молекулярных весов.

По соотношению между молекулярным весом и радиусами инерции макромолекул ($6R^2/M = f(M)$) в диоксане для фракций с $\bar{M}_w < 2 \cdot 10^5$ (образцы 8–15) с использованием персистентной модели [4–6] определяли значение персистентной длины a_0 (без учета полидисперсности) для ПФБС

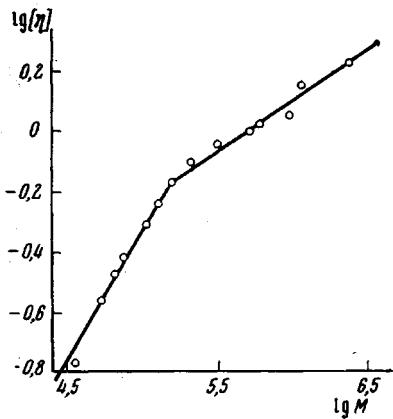


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса для фракций ПФБС в диоксане при 20°

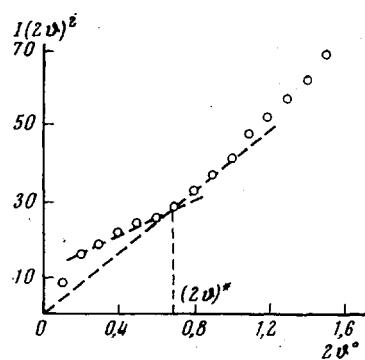


Рис. 2

Рис. 2. Кривая рассеяния рентгеновых лучей ПФБС в бензole в координатах $I(2\theta)^\circ$ от 2θ при $a_0 = 45 \text{ \AA}$

Рис. 3. Зависимость второго вириального коэффициента растворов ПФБС в циклогексане (1) и ЦЛФС в бензole (2) от молекулярного веса [1] (2) от молекулярного веса

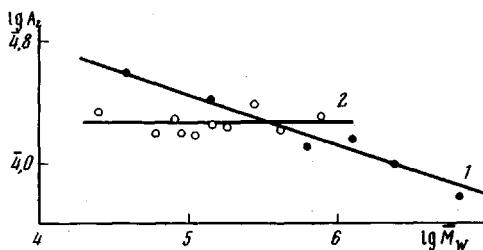


Рис. 3

(таблица). Для фракции 9 на основе седиментационного анализа получено $\bar{M}_z/\bar{M}_w < 1,1^*$. Полагая $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1,1$ и $1,0$, можно получить $a_0 = 40$ и 45 \AA соответственно (для проекции мономерного звена на направление полимерной цепи использовано значение $2,5 \text{ \AA}$ [3]). Большое отличие a_0 от значения (40 – 45) \AA для фракций 8 и 15 связано, по-видимому, с их повышенной полидисперсностью.

Из данных рассеяния рентгеновых лучей для нефракционированного образца ПФБС в бензole методом Кратки – Порода [7] по положению точки перегиба на кривой $I(2\theta)^\circ = f(2\theta)$ (I – интенсивность рассеяния рентгеновых лучей под углом 2θ) (рис. 2) непосредственно определяли $a_0 = 45 \text{ \AA}$. Таким образом, по данным рассеяния видимого и рентгеновского излучения для ПФБС $a_0 = (45 \pm 5) \text{ \AA}$ в хорошем согласии с гидродинамическими данными [3].

Для растворов ПФБС в циклогексане $A_2 \sim M^{-0,3}$ ($4 \cdot 10^4 < \bar{M}_w < 6 \cdot 10^6$, рис. 3, прямая 1), как и для обычных гибкоцепных полимеров [9], в отличие от ЦЛФС в бензole (рис. 3, прямая 2; по данным [1], $a_0 = 70 \text{ \AA}$), для которого зависимость A_2 от M отсутствует или очень слаба, так что в пределах экспериментальной ошибки в исследованном интервале M ($2,5 \cdot 10^4 < \bar{M}_w < 7,5 \cdot 10^6$) A_2 сохраняет постоянное значение. Хотя теория [10] предсказывает ослабление зависимости A_2 от молекулярного

* Авторы благодарят П. Н. Лавренко (ИВС АН СССР) за седиментационный анализ фракций.

веса полимера с увеличением жесткости его цепей, однако для количественной интерпретации наблюдаемого различия в термодинамическом поведении ЦЛФС и ПФБС необходимо знать термодинамические параметры взаимодействия полимер — растворитель.

Полученная нами для ПФБС величина $a_0 = 45\text{\AA}$ близка к $a_0 = (40-70)\text{\AA}$ для различных образцов ЦЛФС [1, 8]. Отличие значений a_0 для разных образцов ЦЛФС может быть связано с вероятным влиянием дефектности лестничной структуры на гибкость его цепей [8]. Поэтому истинный характер влияния боковых заместителей на равновесную гибкость циклонинейных полифенилсилесквиоксанов можно выявить лишь путем сравнения образцов с одинаковой степенью дефектности структуры. Во всяком случае различие в равновесной гибкости цепей ЦЛФС и ПФБС не очень заметно.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., A15, 2110, 1973.
2. А. И. Григорьев, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., B16, 712, 1974.
3. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямчиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 2549, 1973.
4. G. Porod, Monatsch. Chem., 80, 251, 1949.
5. H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., 57, 958, 1953.
6. T. M. Бирштейн, Высокомолек. соед., A16, 54, 1974.
7. H. Darchschlag, G. Puchwein, O. Kratky, J. W. Breitenbach, J. Polymer Sci., C31, 311, 1970.
8. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970.
9. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
10. H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2843, 1972.

УДК 541.64 : 547.1'128

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБАМИДОТРИАЗОЛОВ

Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. Н. Колыцова

В литературе известен способ получения карбамидотриазолов, но отсутствуют сведения о синтезе органических и кремнийорганических поликарбамидотриазолов [1]. В связи с этим настоящая работа посвящена синтезу кремнийорганических и органических поликарбамидотриазолов.

В качестве исходных соединений для синтеза поликарбамидотриазолов использованы 5,5'-диметил-3,3'-бис-1,2,4-триазол и 1,4-бис-(5-метил-1,2,4-триазолил-3)-бутан и гексаметилен- и толуилендиизоцианаты, а также 1,3-бис-(γ -изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан.

Взаимодействием бистриазолов с диизоцианатами получены органические и кремнийорганические поликарбамидотриазолы

