

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

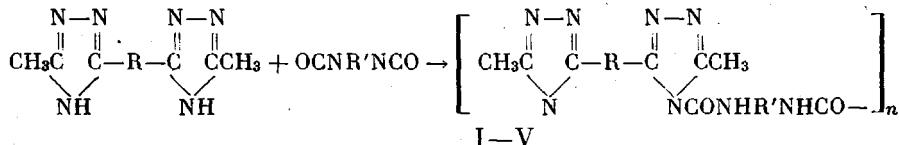
СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБАМИДОТРИАЗОЛОВ

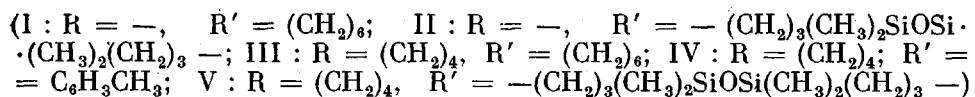
Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. Н. Колыцова

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





Синтез полимеров проводили при эквимольном соотношении исходных компонентов в пиридине при нагревании.

Состав и строение полученных полимеров подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектров (таблица). В ИК-спектрах полимеров появляется полоса поглощения в области 1730 cm^{-1} , характерная для связи $\text{C}=\text{O}$.

Поликарбамидотриазолы

Полимер	Т. размгч.*, °C	$\eta_{\text{пр.}}$ $\delta/2$ **	Выход попыт- ки, %	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Si	C	H	N	Si
I	240	0,09	75	50,03	7,16	34,02	—	50,60	6,03	33,73	—
II	110	0,1	82	46,49	7,14	24,04	12,44	46,55	6,89	24,14	12,07
III	140	0,2	78	56,45	7,82	27,48	—	55,68	7,21	28,88	—
IV	160	—	76	57,81	6,94	30,26	—	57,87	5,58	28,43	—
V	70	0,09	83	50,60	7,36	21,57	10,74	50,77	7,69	21,55	10,76

* Температуру размягчения определяли в капилляре.

** Вязкость 0,5%-ного раствора — в ДМФА при 20°.

Синтезированные нами органические и кремнийорганические поликарбамидотриазолы — твердые продукты. Следует отметить, что при введении в полимеры силоксанового фрагмента температура течения полимеров понижается. Растворимость в органических растворителях кремнийорганических поликарбамидотриазолов выше, чем полимеров, не содержащих кремния. Так, если органический поликарбамидотриазол IV с трудом растворим лишь в концентрированной серной кислоте, то кремнийорганические поликарбамидотриазолы хорошо растворяются в ДМФА, пиридине, спирте, ацетоне.

По данным динамического ТГА, температура начала разложения полимеров составляет 280°.

5,5-Диметил-3,3'-бис-1,2,4-триазол с т. пл. 347° (с разл.) и 1,4-бис-(5-метил-1,2,4-триазол-3)-бутан с т. пл. 176° были получены взаимодействием ацетиминоэтилового эфира с дигидразидами щавелевой и адипиновой кислот соответственно [2].

Дизоцианаты использовали свежеперегнанными. Гексаметилендиизоцианат — т. кип. 127/10 tor, n_D^{20} 1,4530; толуилендиизоцианат — т. кип. 121/10 tor, n_D^{20} 1,5678; 1,3-бис-(γ -изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан — т. кип. 115—116/1,5 tor, n_D^{20} 1,4489 — был получен по методике [3].

Синтез поликарбамидотриазолов I—V. К горячему раствору 0,02 моля бистриазола в 100 мл пиридина добавляли 0,02 моля дизоцианата в 25 мл пиридина. Реакционную смесь нагревали и выдерживали при 80° в течение 10 час. В результате полимеры I, IV выпадали в осадок. Растворимый в пиридине полимер III переосаждали циклогексаном, а II, V — гексаном. Полученные осадки промывали гексаном и сушили в вакууме при 80°/1 tor до постоянного веса.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в таблетках с КBr.

Поступила в редакцию
26 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Dehn, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2297, 1949.
2. Г. С. Гольдин, М. В. Максакова, В. Г. Поддубный, А. Н. Кольцова, А. В. Кисин, В. Н. Торочешников, А. А. Симонова, Ж. общ. химии, 44, 115, 1974.
3. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 38, 1179, 1968.