

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСИЛАНОВ В ПРИСУТСТВИИ  
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ**

Уважаемый редактор!

Нами установлено, что металлический литий инициирует полимеризацию винилалкил(фенил)силанов. Реакция осуществляется в массе или в соответствующем растворителе (толуол, гептап). Количество катализатора и температура могут меняться в широком диапазоне. Полученные на основе винилсиланов высокомолекулярные соединения представляют собой растворимые порошкообразные вещества с температурой размягчения от 100 до 400°. ИК-спектры полимеров и элементарный состав показывают, что полимеризация протекает по кратной связи винильной группы, находящейся у атома кремния. Результаты некоторых опытов по полимеризации винилсиланов приведены в таблице.

**Полимеризация винилтриметилсилана и винилдиметилфенилсилана**

Соединение	Мономер, об. %	Растворитель (толуол), об. %	Количество лития, вес. % от мономера	Температура, °C	Время, часы	Выход, %
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	100	—	0,8	25	24	63
	50	50	1	25	24	93 *
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}=\text{CH}_2$	100	—	1	25	24	83 **
	50	50	1	25	24	100

\* Т. размгч. 350°,  $[\eta] = 0,2 \text{ дл/г}$ .

\*\* Т. размгч. 150°,  $[\eta] = 0,05 \text{ дл/г}$ .

Полученные данные позволяют надеяться, что указанная выше возможность полимеризации винилалкил(фенил)силанов может быть использована как эффективный метод получения полимеров, наряду с ранее предложенной полимеризацией этих соединений, инициируемой литийалкилами [1].

Поступило в редакцию  
28 VIII 1964

*H. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян,  
В. С. Хотимский*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Цю Сю-пэй, С. Г. Дургарьян, Н. А. Кузьмина. Авт. свид. СССР, № 162581, 1962; Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян, J. Polymer Sci., 4, 1053, 1964.

**POLYMERIZATION OF VINYL SILICON DERIVATIVES IN THE PRESENCE  
OF METALLIC LITHIUM**

*N. S. Nametkin, S. G. Dourgarian, V. S. Khotimskii*

Summary

It has been shown that trimethylvinyl and dimethylphenylvinylsilanes polymerize in the presence of metallic lithium. The polymers are solid soluble powders with high glass transition points

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ  
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Глубокоуважаемый редактор!

По литературным данным полимеризация акрилонитрила под влиянием реактивов Гриньяра приводит к получению полимеров с высоким выходом, но с молекулярным весом не более 8000 [1, 2]. Имеются патентные указания об образовании в системах акрилонитрил — RMgX — диметилформамид (ДМФА) полимера с молекулярным весом до 150 000 [3] и о синтезе стереорегулярного полиакрилонитрила под

влиянием органических производных магния и других металлов [4]; в последнем случае данные о молекулярном весе полимеров не приводятся.

Как нами установлено, высокомолекулярный полиакрилонитрил может быть получен под действием магнийорганических соединений при низкой температуре в углеводородной среде [5]. По сравнению с полимеризацией в ДМФА процесс протекает при этом с меньшей скоростью. Для возбуждения полимеризации были использованы различные эфирыты бутилмагнийхлорида, дибутилмагний и смешанный катализатор  $C_4H_9MgJ - (C_4H_9)_2Mg$ . Результаты типичных опытов приведены в таблице.

#### Полимеризация акрилонитрила под влиянием дибутилмагния

(Концентрация катализатора 0,01 моль/л, продолжительность реакции 10 мин.)

Растворитель	Концентрация мономера, моль/л	Температура полимеризации, °С	Конверсия, %	[η]	Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$
Толуол	1,5	-75	37	2,85	280
ДМФА	1,0	-60	100	1,97	170

Вязкость полимеров измеряли в ДМФА при 30°, молекулярный вес рассчитывали по Клиленду и Стокмайеру [6]. Полимеры, образующиеся в указанных условиях, бесцветны, полностью растворимы в ДМФА и дают ИК-спектры, не имеющие существенных отличий от таковых для обычного полиакрилонитрила. Для полимера с молекулярным весом  $2,5 \cdot 10^6$  прочность в волокне превышает 40 разрывных км [5].

Поступило в редакцию  
5 IX 1964

*B. L. Ерусалимский, И. В. Кулевская*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Beaman, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3115, 1948.
2. С. Д. Савранская, М. А. Аскarov, Т. Х. Азизханов, Физика и химия природных и синтетических полимеров, Ташкент, 1962, вып. 1, стр. 183.
3. Япон. пат., 13445, 1961; Chem. Abstrs., **56**, 472, 1962.
4. Англ. пат. 934469, 1963; Organometallic Compounds, 1963, № 9.
5. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель. Авт. свид. 838936/23, 1963.
6. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., **17**, 473, 1955.

#### POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

*B. L. Erusalimskii, I. V. Kulevskaia*

#### Summary

The polymerization of acrylonitrile in hydrocarbon and dimethylformamide solutions in the presence of various organomagnesium compounds is reported. Under comparable conditions the reaction is slower in the hydrocarbon medium and yields higher molecular polymers. For a monomer concentration of 1,5 mole/l and dibutylmagnesium 0,01 mole/l in toluene the molecular weight of the polymer formed at -75° is  $2,8 \cdot 10^6$ .

УДК 678.01:54

#### О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время газовая хроматография широко применяется для изучения полимерных соединений по спектру продуктов контролируемого пиролиза [1—3]. Однако интерпретация результатов в этом косвенном методе не всегда может быть однозначной. По-видимому, в некоторых случаях для характеристики полимерных соединений более перспективным является применение метода хроматографических спектров стандартных соединений, в котором исследуемое вещество (полимер) является неподвижной жидкостью.