

торых электрофильность кремния повышена вследствие наличия электроноакцепторных заместителей.

Поликонденсацию силан- и силоксандиолов вызывают также другие катализитические системы указанного типа, например триэтиламин — фениловый эфир глицидола, диметилбензиламин — фениловый эфир глицидола и др. Однако при этом не удается получить высокомолекулярные полимеры.

Поступило в редакцию
8 XII 1969

С. Б. Долголоск, Е. Г. Каган,
А. Д. Скоморовская

УДК 678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАДИОЛИЗЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что электрические параметры, в частности, активное сопротивление R пьезоэлектрического излучателя ультразвуковых волн, возбуждаемого на резонансной частоте, сильно зависят от физико-механических свойств среды, в которой находится излучатель [1]. Это обстоятельство было использовано нами для исследования химических процессов, протекающих под действием γ -излучения при -196° в застеклованных растворах хлористого винила в парафиновом масле (смесь алифатических углеводородов со средним молекулярным весом 250). Методика измерений описана в работе [2]. Было показано, что R излучателя, расположенного в стекле, значительно увеличивается в ходе облучения, что соответствует увеличению волнового сопротивления r стекла, равного произведению плотности на скорость звука [1]. Характерно, что R не меняется после разогрева облученного стекла выше температуры стеклования (-90°) и последующего замораживания до -196° , а также после высвечивания облученной системы УФ-излучением. Таким образом, наблюдаемое увеличение R связано с образованием устойчивых химических соединений. Поскольку, как показано нами, введение низкомолекулярных веществ в парафиновое масло приводит к уменьшению R , эти соединения не могут быть продуктами радиационной деструкции. Увеличение R , по-видимому, обусловлено полимеризацией хлористого винила в стекле под облучением при -196° , в результате которой возрастает жесткость системы и соответственно r . Аналогичное явление наблюдалось ранее при растворении полиизобутилена в парафиновом масле [3]. Характерно, что R в стеклах из парафинового масла и хлористого этила не меняется при γ -облучении. Кроме того, R в стекле со следами бутадиена — эффективного ингибитора полимеризации хлористого винила — практически не меняется в ходе облучения. Облучение при -196° стекол из 2,2-диметилбутана и изопентана с хлористым винилом не приводит к увеличению R . В этих стеклах реакция полимеризации не протекает [4]. Все эти данные указывают на то, что наблюдаемое увеличение жесткости застеклованного раствора хлористого винила в парафиновом масле после γ -облучения при -196° связано с полимеризацией хлористого винила. Механизм этого процесса выясняется.

Поступило в редакцию
31 I 1969

Г. Н. Герасимов, А. Д. Смирнов,
Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, Изд-во иностр. лит., 1957.
 2. Н. Е. Р. Вескег, Ann. Phys., 25, 359, 1936.
 3. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова, Докл. АН СССР, 89, 829, 1953.
 4. Г. Н. Герасимов, Т. М. Сабирова, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 164, 365, 1960.
-

УДК 66.095.26:678.84

О ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

В литературе описаны методы получения полидиметилсилоксанов и полиметилфенилсилоксанов, основанные на реакциях анионной [1—3] и катионной [4] полимеризации в жидкой фазе и, как правило, при повышенной температуре. Твердофазная полимеризация органоциклосилоксанов была осуществлена лишь для гексаметилциклотрисилоксана действием ионизирующего излучения [5] в присутствии катализатора катионного типа (SnCl_4) [6].

Наши опыты показали возможность реакции анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана и триметилтрифенилциклотрисилоксанов при комнатной или при повышенной температуре в твердой кристаллической фазе. В таблице приведены результаты некоторых опытов.

Полимеризация диметил- и метилфенилцикlosилоксанов

| Органоцикlosилоксан | Инициатор | Количе- ство инициа- тора, вес. % | Темпе- ратура полиме- ризации, °C | Продол- житель- ность полиме- ризации, часы | η_{ud} полимера в толуоле (1%-ный раствор) |
|---|---|---|---|--|---|
| Гексаметилцикло- тристилоксан | Триметилсиланолят калия | 0,01* | 50 | 11,5 | 0,95 |
| Триметилтрифенил- циклотристилоксан, <i>цис</i> -изомер | То же | 0,06* | 70 | 19,0 | 0,68 |
| То же | α,ω -бис-(Калийокси) метилфенилполисило- ксан | 0,04* | 60 | 6,0 | 0,69 |
| Триметилтрифенил- циклотристилоксан, смесь изомеров | α,ω -бис-(Тетраметил- аммонийокси) метилфенилполи- силоксана | 0,0025** | 23 | 400 | 0,29 |

* В пересчете на КОН. ** В пересчете на $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$.

Инициатор — триметилсиланолят калия — вводили в мономер в виде порошка, а α,ω -бис-(калийокси) метилфенилполисилоксан или α,ω -бис-(тетраметиламмонийокси) метилфенилполисилоксан — в виде бензольного раствора, полимеризационную массу перемешивали и помещали в термостат при температуре опыта, предварительно удалив бензол вакуумированием.