

## 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 ( $\text{SnCl}_4$ ) [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	$\eta_{ud}$ 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	$\alpha,\omega$ -бис-(Калийокси) метилфенилполисило- ксан	0,04*	60	6,0	0,69
Триметилтрифенил- циклотристилоксан, смесь изомеров	$\alpha,\omega$ -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  $\alpha,\omega$ -бис-(калийокси) метилфенилполисилоксан или  $\alpha,\omega$ -бис-(тетраметиламмонийокси) метилфенилполисилоксан — в виде бензольного раствора, полимеризационную массу перемешивали и помещали в термостат при температуре опыта, предварительно удалив бензол вакуумированием.

Из таблицы видна возможность получения полиалкил- и полиалкил-(арил) силоксанов анионной полимеризацией в твердой фазе, что может представлять значительный теоретический и практический интерес.

Поступило в редакцию  
28 III 1969

*К. А. Андрианов, В. А. Темниковский,  
Л. М. Хананашвили, Б. Г. Завин,  
А. Г. Кузнецова, С. А. Голубцов, В. И. Иванов*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. T. Grubb, G. R. Osthoff, J. Amer Chem. Soc., **77**, 1405, 1955.
2. К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **8**, 1252, 1966.
3. К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **A10**, 257, 1968.
4. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **1**, 613, 1959.
5. E. Lawton, W. Grubb, S. Balwitt, J. Polymer Sci., **19**, 455, 1956.
6. Э. В. Прут, Г. М. Трофимова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **6**, 2102, 1964.

УДК 66.095.26:678.7

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА ПРИ РЕАКЦИИ С ТРИМЕТИЛБОРОМ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Пиридин и хинолин относятся к числу трудно полимеризуемых соединений. Они были заполимеризованы лишь в комплексах с координационно-ненасыщенными соединениями [1, 2].

Ранее нами было показано, что полимеризация по нитрильной группе может быть осуществлена введением в молекулу мономера координационно-ненасыщенного заместителя, например, при реакциях алифатических и ароматических нитрилов с бортиалкилами [3, 4]. В данном письме мы сообщаем о том, что введение активирующего заместителя имеет достаточно общее значение и может быть распространено и на полимеризацию пиридина и хинолина.

При нагревании пиридина или хинолина с эквивалентным количеством триметилбора в запаянных ампулах при 280—360° в течение 10—70 час. образуются твердые темноокрашенные полимеры, с выходом более 90%, и метан. В отдельности пиридин, хинолин и триметилбор практически не изменяются в условиях полимеризации. Характеристическая вязкость полученных полимеров, измеренная в хинолине при 20°, лежит в пределах 0,05—0,07 дл./г. Элементарный состав полимеров близок к рассчитанному для звена пиридина или хинолина, в котором один атом водорода замещен на бордиметильную группу. О реакции замещения говорит и образование метана. При переосаждении в химически инертных системах содержание бора в полимере существенно не меняется, что подтверждает наличие химической связи бордиметильной группы со звеном полимера.

В ИК-спектрах полимеров, полученных из пиридина, исчезают полосы, характерные для ароматической структуры, и появляется полоса с максимумом при  $1610\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям полисопряженной системы. В спектрах полимеров хинолина полосы, соответствующие структуре хинолина, исчезают и появляется полоса при  $1600\text{ см}^{-1}$ , характерная для полимеров с системой сопряжения. Кроме того, наблюдаются полосы при  $825$  и  $755\text{ см}^{-1}$ , характерные соответственно для *пара*- и *ортодизамещенных производных бензола*. В спектрах обоих полимеров наблю-