

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].

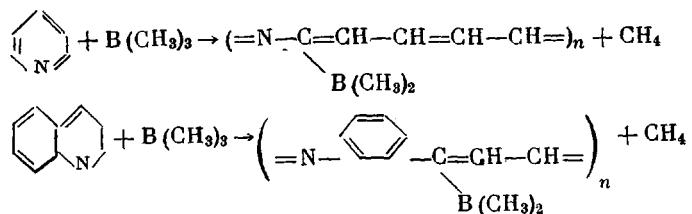
Ранее нами было показано, что полимеризация по нитрильной группе может быть осуществлена введением в молекулу мономера координационно-ненасыщенного заместителя, например, при реакциях алифатических и ароматических нитрилов с бортиалкилами [3, 4]. В данном письме мы сообщаем о том, что введение активирующего 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 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям полисопряженной системы. В спектрах полимеров хинолина полосы, соответствующие структуре хинолина, исчезают и появляется полоса при 1600 см^{-1} , характерная для полимеров с системой сопряжения. Кроме того, наблюдаются полосы при 825 и 755 см^{-1} , характерные соответственно для *пара*- и *ортодизамещенных производных бензола*. В спектрах обоих полимеров наблю-

даются также полосы 1320, 1370, 2930 и 2960 см^{-1} , характеризующие колебания метильных групп.

На основании полученных данных можно заключить, что полимеризация протекает с раскрытием гетероциклов и образованием полимеров с системой сопряженных кратных связей; последнее подтверждается и ЭПР-спектрами



Положение группы $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ указано условно.

В обычных условиях пиридин и хинолин образуют комплексы с trimethylбором. Можно было бы предположить, что образование метана в реакции благоприятно влияет на изменение свободной энергии при полимеризации. Однако, по-видимому, в условиях реакции комплексы существенно диссоциированы и, следовательно, определяющим все же является активирующее влияние координационно-ненасыщенного бордиметильного заместителя.

Поступило в редакцию
14 IV 1969

*Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов,
А. И. Якубчик*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Вестник АН СССР, 1968, № 1, стр. 41.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C4, 1009, 1964.
3. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, В. Я. Рогова, Л. Н. Михайлова, З. В. Королева, Авт. свид. СССР 250570; Бюлл. изобретений, 1967, № 2, 88.
4. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. Н. Михайлова, Р. Ф. Смирнов, Высокомолек. соед., Б10, 12, 1968.

УДК 66.095.26:678.01:54:678.745

О ЯВЛЕНИИ «ЗАСТИВАНИЯ» И «ОЖИВАНИЯ» ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО АКРИЛОНИТРИЛА

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно [1, 2], выход полимера при пост-полимеризации облученной γ -лучами Co^{60} низкотемпературной полиморфной модификации акрилонитрила — АН (П) растет во времени, достигая за несколько часов предельного значения, характерного для данной температуры.

АН запаивали в тонкостенные стеклянные капилляры и в специальном калориметре получали кристаллическую модификацию АН (П), свободную от метастабильных состояний [2]. Облученные при 77° К γ -лучами Co^{60} дозой в 5 $M\text{rad}$ образцы АН (П) выдерживали определенные промежутки времени в терmostатах при трех фиксированных температурах —