

чистых пиридина и хинолина, так и мономеров с добавками иодистого этила (комнатная температура, мощность дозы облучения 7,56 Мрад / час, продолжительность облучения 22 часа). ИК-спектры твердых темноокрашенных продуктов в основном идентичны спектрам полихинолинов, полученных ранее. По предварительной оценке отдельные фракции характеризуются молекулярным весом  $\sim 1000$  или несколько выше.

Обобщая известные к настоящему времени данные, можно заключить, что инициирование полимеризации хинолина осуществляется молекулами мономера, структура электронного облака которых изменена под влиянием комплексообразователя или заместителя. Образовавшиеся активные центры способны при определенных условиях вести процесс полимеризации чистого хинолина.

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

Поступило в редакцию  
30 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

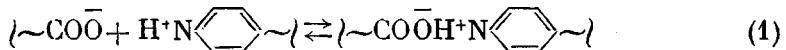
1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1760, 1966.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polym Sci. A2, 1009, 1964.
3. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 620, 1964.
4. Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов, А. И. Якубчик, Авт. свид., № 287301, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 35, 108.
5. Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., Б11, 638, 1969.

УДК 541.64:542.952/954

### РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОМ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ — НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПРИРОДОЙ ОБОИХ РЕАГЕНТОВ

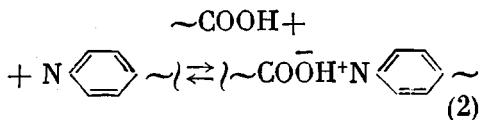
*Глубокоуважаемый редактор!*

Мы изучили реакцию между поли-4-винилпиридином (ПВП) и поликарболовой кислотой (ПАК) в водно-спиртовых растворах (1 : 1) методом калориметрии. Полимерные компоненты смешивали в эквимолярном соотношении, концентрация каждого компонента составляла 0,01M. Ввиду того что вклад реакции образования собственно солевой связи по схеме



в области нейтральных растворов мал (кроме того, теплоты аналогичных реакций менее 3 ккал / моль [1]) и теплота диссоциации ПАК близка к нулю [2], исследование сводилось к измерению теплот протонирования ПВП в присутствии ПАК и в ее отсутствие (например при взаимодействии с HCl). Из сопоставления кривых 1 и 2 (рисунок) видно, что в области нейтральных растворов теплоты протонирования ПВП в присутствии ПАК превышают теплоты протонирования ПВП соляной кислотой в отсутствие ПАК, т. е. в этой области значительная доля пиридиновых колец протонирована (около 50%). Следует отметить, что в этой же области pH

наблюдается образование полиэлектролитного комплекса, сопровождаемое выделением его в осадок. Такое увеличение доли протонированных пиридиновых колец в области нейтральных растворов может быть вызвано только переносом протонов с карбоксильных групп ПАК на пиридиновое кольцо ПВП по схеме



Таким образом, основной вклад в реакцию между ПВП и ПАК дает реакция (2), сопровождаемая переносом протона с карбоксильной группы ПАК на пиридиновое кольцо ПВП. Подобные реакции не могут быть осуществлены в случае низкомолекулярных модельных соединений, а также в случае, если только один компонент имеет полимерную природу, и их специфика обусловлена полимерной природой обоих реагентов.

*Б. В. Луценко, А. Б. Зезин, А. Р. Рудман*

Поступило в редакцию  
2 II 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **10**, 765, 1969.
2. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, изд-во «Мир», 1964.

УДК 541.64:542.952/954.547'128

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ, НИЦИИРОВАННАЯ АМИНАМИ

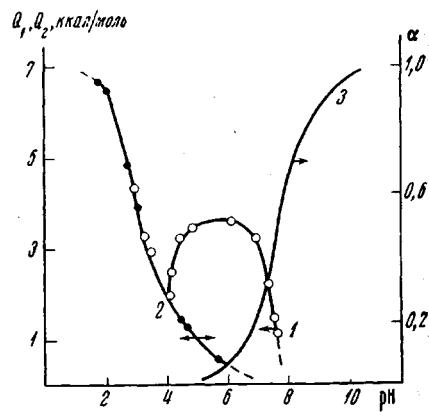
*Глубокоуважаемый редактор!*

Нами обнаружено, что при нагревании триметилтрифенилциклотрисилоксана (*цикло*-изомер) и гексаметилциклотрисилоксана с диэтиламином, триэтиламином, пиперидином, их водными растворами и аминами со следами воды при 130° и выше образуются полимерные продукты с удельной вязкостью до 0,36 дL/g, охарактеризованные по ИК- и ЯМР-Н<sup>1</sup>-спектрам.

Изучение спектров ЯМР-Н<sup>1</sup> системы триметилтрифенилциклотрисилоксан-диэтиламин показало, что при увеличении концентрации триметилтрифенилциклотрисилоксана в диэтиламине происходит сдвиг сигнала протона >NH-группы в сторону слабых полей (рисунок), в то время как разбавление (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH инертными растворителями (бензол, CCl<sub>4</sub>) смешает этот сигнал в противоположную сторону. В растворе триметилтрифенилциклотрисилоксана (9 мол. %) в диэтиламине имеет место паарамагнитный сдвиг сигнала протона >NH-группы на ~ 0,4 м.д. при понижении температуры от 50 до -50°. Эти изменения спектральных параметров, вероятно, обусловлены специфическими взаимодействиями между реагентами, которые могут оказывать существенное влияние на механизм начальной стадии полимеризации. Природа этих взаимодействий в настоящее время изучается.

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин,  
А. М. Евдокимов*

Поступило в редакцию  
12 II 1971



Зависимость теплоты реакции  $Q$  и степени ионизации  $\alpha$  от pH:

1 — теплота реакции ПВП и ПАК; 2 — теплота реакции ПВП и HCl и степень ионизации ПВП; 3 — степень ионизации ПАК