

**Ингибирующая активность различных фракций ПЭП  
([ПЭП] =  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л)**

$\bar{M}_n$	[ПМЦ] · $10^{-16}$ , спин/г	lg ε ( $\lambda = 620$ нм)	$\tau \cdot 10^{-3}$ , сек.	P
500	1,84	2,13	0,4	0,04
740	2,20	2,35	0,9	0,085
900	5,10	2,43	1,2	0,115
1040 *	9,55	—	1,25	0,12
1200	11,0	2,52	1,45	0,140

\* Нефракционированный образец.

Скорость расходования ПМЦ полимера значительно возрастает при взаимодействии с перекисными радикалами и намного превышает скорость расходования диамагнитных молекул ПЭП.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 276, 1971.
2. А. Н. Кост, П. Б. Терентьев, А. В. Машенцева, Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЭА, 1964.
3. Г. Дегерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
4. Б. Г. Беленький, Л. Э. Виленчик, Д. Д. Новиков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
5. Н. М. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, 9, 766, 1968.
6. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР, 124, 833, 1959.
7. C. U. Bamford, W. C. Bard, A. D. Jenkins, P. E. Onyon, The kinetics vinylpolymerisation by radical mechanisms, London, 1958.

УДК 541.64:547.1'128

#### КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ

**Л. Н. Олещенко, Л. Н. Максимова, В. И. Кошутин,  
В. А. Смирнов**

В настоящее время имеется большое число работ по получению полимеров и сополимеров на основе циклопентадиена и его алкильных аналогов в условиях катионной полимеризации на различных катализаторах, изучены их физико-химические свойства и предложены методы их переработки в изделия [1, 2].

Кремнийсодержащие производные циклопентадиена, имеющие атом кремния непосредственно у системы кратных связей циклического заместителя, в условиях катионной полимеризации не изучены, хотя есть все

основания ожидать особенностей их поведения в данных условиях и появления у полимеров специфических свойств, обусловленных наличием кремния в их структуре.

В данной работе изучена полимеризация триметилциклопентадиенилсилина в растворе в присутствии  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Условия проведения полимеризации на  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ : температура  $20^\circ$ , продолжительность 24 часа, весовое отношение мономер : катализатор : растворитель 1:1:2; в присутствии  $\text{SnCl}_4$ : температура  $0-5^\circ$ , время 1—1,5 часа, соотношение мономер : катализатор : растворитель — 1:0,1:2. Следует отметить, что полимеризация кремнийуглеводорода по сравнению с циклопентадиеном происходит в более концентрированных растворах.

Растворы полимера в аprotонных растворителях, полученного на  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , обладают электропроводностью и интенсивной синей окраской, что находится в согласии с данными их электронных спектров ( $\lambda_{\max} = 274, 380, 510, 545, 630 \text{ нм}$ ). Такую же окраску и аналогичный спектр имеют полимеры, полученные на  $\text{SnCl}_4$  после обработки их трихлоруксусной кислотой в тех же растворителях в течение 5—7 час., что, по-видимому, обусловлено образованием карбониевого иона с последующей изомеризацией, которая заключается в миграции двойной связи до образования сопряженной системы [3]. Кремнийсодержащие полицикlopентадиены имеют молекулярный вес от 2000 до 10 000, растворимы в большинстве органических растворителей, но теряют растворимость со временем вследствие высокой склонности их двойных связей к окислению.

В ИК-спектрах полученных полимеров присутствуют полосы при 1628 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1462 (колебания  $\text{CH}_2$ -группы в пятичленном цикле), 1265 ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ) и  $756 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания *цис*- $\text{CH}=\text{CH}-$ ). Спектр полимера, полученного на  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , содержит также полосы при 1765, 1248, 878, 840, 826, 680  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к поглощению  $\text{CCl}_3\text{COO}$ -группировки. В спектре ЭПР этого полимера имеется одиничный сигнал с интенсивностью  $7,26 \cdot 10^{17}$  спин/г и  $g$ -фактором 2,002, близким к  $g$ -фактору неспаренного электрона.

Полученные предварительные данные по кинетике полимеризации триметилциклопентадиенилсилина на  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (спектрофотометрически) указывают, что процесс подчиняется кинетическому уравнению  $w=k[\text{мономер}]^2[\text{катализатор}]$ .

Новочеркасский политехнический  
институт им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию  
9 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коча Ванару, Фудики Сюн, J. Japan Petrol Inst., 12, 861, 1969.
2. A. Steinhofer, H. Müller, Пат. ФРГ 1224044, 1967.
3. J. Murphu, L. Roubinek, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 1965, 1961.