

занное с разупорядочением и плавлением кристаллических областей, и его смешение к высоким температурам для образца 1 есть следствие повышения температуры плавления с увеличением размера кристаллита, а также с уменьшением дефектности кристаллитов в образце 1 по сравнению с образцом 2.

### Выводы

Вторые моменты спектров ЯМР  $\Delta H_2^2$  образцов полипропилена (ПП) с различной надмолекулярной структурой существенно отличаются. Характер температурной зависимости  $\Delta H_2^2$  зависит от степени дефектности и несовершенства надмолекулярных образований. Сегментальная подвижность межкламеллярной части цепей в образце ПП с более дефектной структурой проявляется при более высокой температуре (наличие перенапряжений в этой части цепи), а подвижность, связанная с процессом предплавления, при более низкой температуре, чем в менее дефектном образце.

Московский государственный педагогический  
институт им. В. И. Ленина  
Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
28 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
2. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
3. P. H. Lindermeier, J. Polymer Sci., C1, 5, 1963.
4. N. Saito, Phys. Solid, 14, 197, 1964.
5. S. Matsuoka, J. Appl. Phys., 32, 2334, 1961.
6. F. A. Bettelheim, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 31, 523, 1958.
7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Труды 4-й конференции по релаксационным явлениям в твердых телах, Металлургиздат, 1968, стр. 267.
8. F. P. Reding, J. Polymer Sci., 21, 548, 1958.
9. Г. А. Ермилова, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Пласт. массы, 1964, № 11, 28.
10. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Appl. Phys., 29, 1438, 1958.
11. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
12. J. A. Sauer, A. E. Woodward, N. Fushillo, J. Appl. Phys., 30, 1488, 1959.
13. G. Natta, SPE Journal, 15, 3686, 1959.
14. A. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 162, 1950.

---

УДК 541.64:678.7

### ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 И ИЗОПРЕНА НА $\alpha$ -АЛЛИЛНИКЕЛЬЮОДИДЕ

Л. М. Варданян, Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак,  
Б. А. Долгоплоск

В ряде работ была показана высокая стереоспецифичность действия  $\alpha$ -аллилгалогенидов никеля при полимеризации бутадиена [1—3].

Применение  $\alpha$ -аллилникельюида приводило к получению стереорегулярного полибутадиена, содержащего  $\sim 97\%$  звеньев в транс-конфигурации [3].

В настоящей работе описано получение стереорегулярных полимеров циклогексадиена-1,3 (ЦГД-1,3) и изопрена (ИЗ) и их совместная полимеризация на  $\alpha$ -аллилникельюида.

## Экспериментальная часть

Перегнанный ЦГД-1,3 пропускали через колонку с хроматографической окисью алюминия и дважды перегоняли над натрием в токе аргона. Фракция, кипящая в интервале 79,8–80,8°, по данным хроматографического анализа, была свободна от примесей. Изопрен, содержащий 99,5% основного продукта, очищали от перекисей насыщенным раствором NaOH, сушили над твердым KOH и прокаленными  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и дважды перегоняли в токе аргона над  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для работы использовали фракцию, кипящую при 34,5°.  $\pi$ -Аллилниельиод был получен взаимодействием иодистого аллила с тетракарбонилом никеля по методике [4]. Концентрация бензольного раствора  $\pi$ -аллилниельиода была определена трилонометрическим титрованием [5].

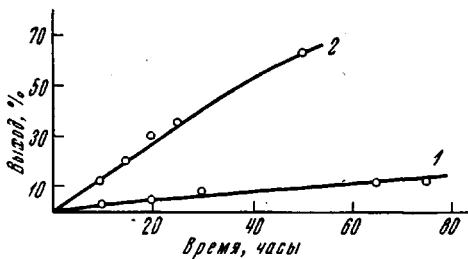


Рис. 1

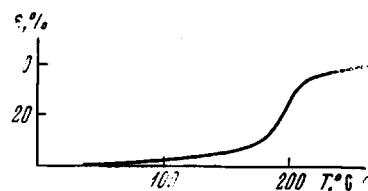


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полициклогексадиена (1) и полизопрена (2) от времени; среда — бензол; 50°;  $[(\pi(\text{C}_3\text{H}_5\text{NiI})_2)] = 1,92 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[\text{МОН}] = 5$  моль/л

Рис. 2. Термомеханическая кривая кристаллического ПЦГД

Изопрен и ЦГД-1,3 переконденсировали в вакууме ( $10^{-3}$  мм) в ампулу, затем добавляли в атмосфере аргона бензольный раствор ( $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}$ )<sub>2</sub>. Сополимеризацию ЦГД-1,3 и ИЗ проводили в бензole при 50°, концентрация катализатора составляла  $1,68 \cdot 10^{-2}$  моль/л, для определения  $r_1$  и  $r_2$  использовали степень конверсии 4–10%.

Полимеры осаждали подкисленным HCl метанолом, содержащим 1% стабилизатора (неозон Д), сушили в вакууме и хранили в атмосфере аргона.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Спектры ЯМР растворов образцов в о-дихлорбензole получены на приборе JEOL-3Н-60. В качестве эталона брали гексаметилдисилоксан (ГМДС).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кривая 1) приведена зависимость выхода полициклогексадиена (ПЦГД) от времени при проведении полимеризации в бензole при 50°. Образцы ПЦГД представляли собой белый кристаллический порошок с т. пл. 180° (рис. 2), растворимый в о-дихлорбензole при нагревании выше 100°. На рис. 3, а представлена рентгенограмма кристаллического ПЦГД.

В спектре ЯМР (60 Мгц) раствора ПЦГД в о-дихлорбензole (рис. 4, а) представлены пики с химическим сдвигом 1,50 и 1,98 м.д. (стандарт ГМДС), относящиеся соответственно к протонам в  $\beta$ - и  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи. Пик с химическим сдвигом 5,75 м.д. обусловлен протонами винильной группы. Отношение площадей пиков  $\beta$ - и  $\alpha$ -протонов составляет 1,76. Это значение было использовано для определения содержания 1,4-структуры по формуле

$$\frac{3(N-1)}{N+1} \cdot 100\%,$$

где  $N = S_\beta / S_\alpha$  — отношение площадей пиков  $\beta$ - и  $\alpha$ -протонов.

Оказалось, что содержание 1,4-структуры в образцах кристаллического ПЦГД составляет около 83%,

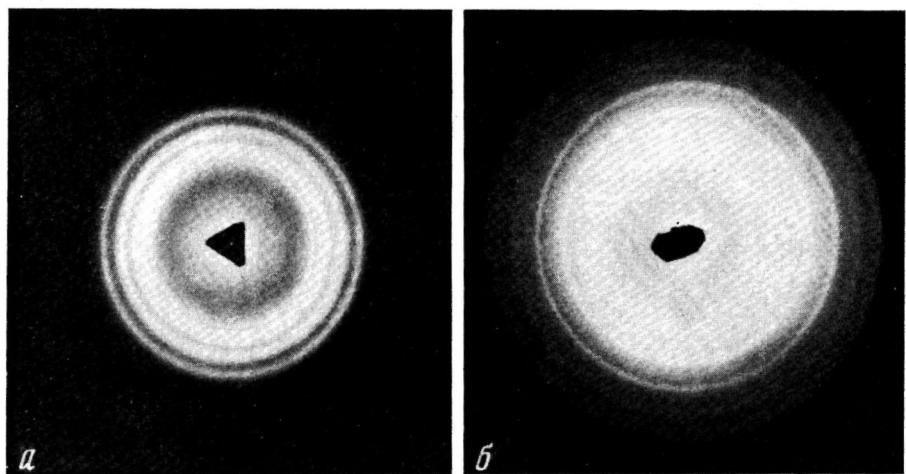


Рис. 3. Рентгенограмма ПЦГД (а) и полизопрена (б)

К статье Д. Ф. Каган и др., к стр. 28

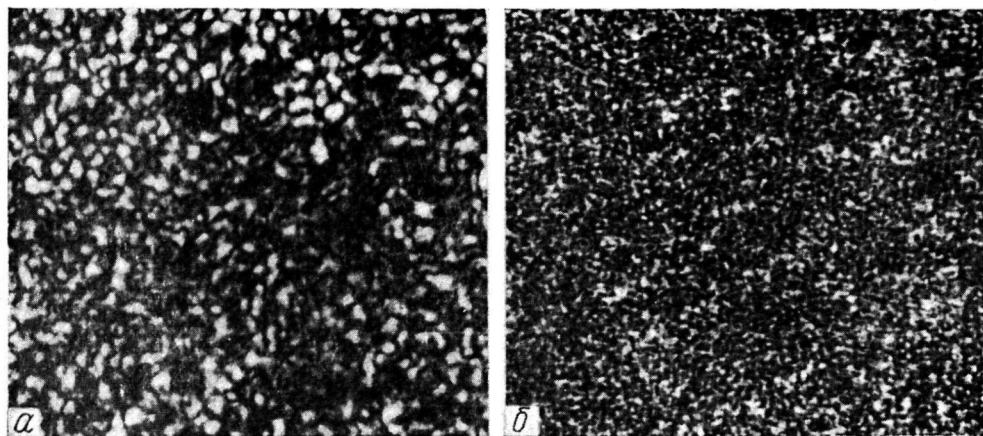


Рис. 2. Микрофотографии образцов полиэтилена (а) и полиэтилена + 10% SiO<sub>2</sub> (б)

Таким образом, применение  $\pi$ -аллилникельиодида позволяет осуществлять стереоспецифическую полимеризацию ЦГД-1,3 с реализацией преимущественно 1,4-структур в отличие от металлоорганических [6] и циглеровских систем [7, 8], приводящих к полимерам, содержащим смесь 1,2- и 1,4-структур.

Полимеризация изопрена под влиянием  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiI})_2$  протекает со значительно большей скоростью по сравнению с ЦГД-1,3 (рис. 1, кривая 2) и приводит к получению кристаллических (рис. 3, б) образцов с мол. весом от 4000 до 14 000.

В спектре ЯМР ( $60 \text{ Mc}$ ) раствора полиизопрена в *o*-дихлорбензоле (рис. 4, спектр б) наблюдаются три отчетливых пика с химическими сдвигами 1,57, 2,02 и 5,28 м.д. (стандарт ГМДС). Эти пики относятся соответственно к протонам *транс*-1,4-метильной группы,  $\alpha$ -протонам и протонам винильной группы.

В области 1,80 м.д. не наблюдается пика, характерного для протонов *цис*-1,4-метильной группы [9], что указывает на отсутствие *цис*-1,4-структур. Отношение площадей пиков с химическими сдвигами 1,57 и 2,02 м.д. составляет 0,73, что близко к теоретическому значению 0,75 для полностью 1,4-структур.

Слабо выраженные пики при 1,02 и 4,87 м.д. относятся к протонам метильной и винильной групп соответственно 1,2- и 3,4-структур [10]. Малая

интенсивность этих пиков не позволила количественно оценить этим методом содержание 1,2- и 3,4-структур в полиизопрене. Содержание 1,2- и 3,4-структур было определено с помощью ИК-спектроскопии образцов полиизо-

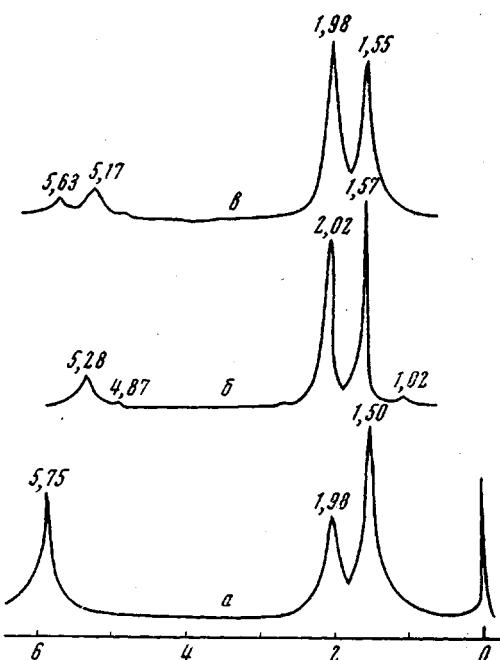


Рис. 4. Спектры ЯМР ( $60 \text{ Mc}$ ) в *o*-дихлорбензоле ПЦГД (а), полиизопрена (б) и их сополимера, содержащего 0,20 мол. доли ЦГД-1,3 (в)

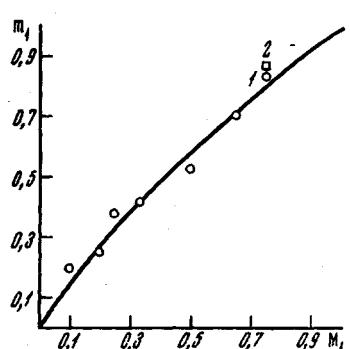


Рис. 5. Зависимость мольной доли ЦГД-1,3 в сополимере ( $m_1$ ) от состава исходной смеси ЦГД-1,3 ( $M_1$ ) и изопрена:

1 — определено из ЯМР-спектров; 2 — из данных хроматографического анализа мономерной смеси

прена, используя соотношение интенсивностей полос  $910 \text{ cm}^{-1}$  (1,2-) и  $888 \text{ cm}^{-1}$  (3,4-) с полосой при  $1380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ -группы) и составляло  $\sim 1$  и  $\sim 4\%$  соответственно. В спектре сополимера ЦГД-1,3 и изопрена (0,20 мол. доли ЦГД-1,3), представленном на рис. 4, в, пик с химическими сдвигами 1,55 м.д. (стандарт ГМДС) относится к протонам метильной группы изопренового звена и  $\beta$ -протонам циклогексенового звена. Пик с химическим сдвигом 1,98 м.д. обусловлен  $\alpha$ -протонами звеньев обоих типов. Мольную

долю ЦГД-1,3  $m_1$  в сополимерах определяли по формуле

$$m_1 = \frac{4N - 3}{2N + 1},$$

где  $N = S_{\text{CH}_3+\beta}/S_\alpha$  представляет отношение площадей пиков с химическим сдвигом 1,55 и 1,98 м.д.

Найденные этим методом значения  $m_1$  в сополимерах использовали для построения кривой состава сополимеров (рис. 5). Относительные активности ЦГД-1,3  $r_1$  и изопрена  $r_2$ , определенные по методу Файнемана — Росса [11], оказались равными  $r_1 = 1,64$  и  $r_2 = 0,50$ .

### Выводы

1. Показано, что полимеризация циклогексадиена-1,3 на  $\pi$ -аллилникельиодиде приводит к образованию кристаллического полимера, содержащего в основном 1,4-звенья.

2. При полимеризации изопрена под влиянием  $\pi$ -аллилникельиодида получен кристаллический 1,4-транс (95 %) полизопрен.

3. Изучена сополимеризация указанных мономеров на  $\pi$ -аллилникельиодиде и определены относительные активности мономеров, оказавшиеся равными  $r_1$  (ЦГД-1,3) = 1,64 и  $r_2$  (изопрен) = 0,50.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
2. В. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
3. M. C. Gallazzi, L. Rovetti, G. Natta, International Symposium Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
4. E. O. Fischer, C. Bürger, Z. Naturforsch., 166, 77, 1961.
5. M. Honda, J. Körbl, V. Bazant, K. Průby, Chem. listy, 51, 2259, 1957.
6. G. Lefebvre, F. Dawans, J. Polymer Sci., A2, 3277, 1964.
7. C. S. Marvel, C. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.
8. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 2059, 1963.
9. H. Y. Chen, Rubber Chem. and Technol., 38, 90, 1965.
10. H. Y. Chen, Analyt. Chem., 34, 1134, 1962.
11. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 529, 1950.

УДК 678.7:66.097.7

### ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НЕКОТОРЫМИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫМИ СИСТЕМАМИ

О. И. Яцко, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин,  
А. Г. Лиакумович, В. И. Комиссаров

Как известно из литературы, полимеры с сопряженными связями, обладая полупроводниковыми [1], фотоэлектрическими [2], катализитическими [3] свойствами, могут обладать также и ингибирующим действием в радикальных процессах [4]. Это свойство проявляется у них в связи с тем, что полимеры с сопряженными связями, обладая парамагнитными частицами (ПМЧ), способны находиться в бирадикальном состоянии [5].

Ранее [6] была показана возможность применения полимеров с системой сопряженных двойных связей в качестве ингибиторов полимеризации олефинов.