

Таким образом, при нанесении покрытий методами порошкового напыления природа напыляемой детали (Ст-3, латунь) также, как подложки из кристаллических полимеров (фторопласт-4, полиамид АК-80/15), опре-

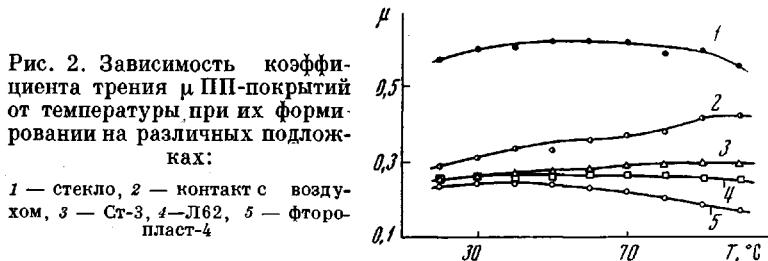


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения μ ПП-покрытий от температуры при их формировании на различных подложках:

1 — стекло, 2 — контакт с воздухом, 3 — Ст-3, 4 — Л62, 5 — фторопласт-4

деляет характер надмолекулярных структур в поверхностном слое покрытия, что приводит к изменению их механических свойств.

Выводы

1. Установлено, что при нанесении полипропиленовых (ПП) покрытий на детали методами порошкового напыления природа напыляемой детали определяет характер структурной модификации поверхностного слоя сформированных покрытий.

2. Показано, что модифицированный поверхностный слой ПП-покрытий обладает повышенной твердостью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью по сравнению с немодифицированным покрытием.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut криогенного машиностроения

Поступила в редакцию
18 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.
2. А. П. Макушкин, С. Д. Осипова, Вест. машиностроения, 1969, № 7, 45.
3. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А10, 786, 1968.
4. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., Б9, 500, 1967.

УДК 541.64 : 678.13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 С БУТАДИЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ *транс*-СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск

Использование π -аллил-(кротил)никельиодида и окисно-хромового катализатора позволяет осуществлять стереоспецифическую полимеризацию линейных диенов с образованием кристаллических *транс*-полимеров [1, 2, 11]. Проведение совместной полимеризации линейных диенов на окиснохромовых системах приводит в случае значительного содержания обоих компонентов к взаимному нарушению кристалличности и образованию аморфных *транс*-сополимеров [3, 4].

Данное сообщение посвящено изучению процесса сополимеризации циклического диена — циклогексадиена-1,3 (ЦГД-1,3) с бутадиеном (БД) на *транс*-стереорегулирующих системах: π -аллилникельиодиде и окисно-хромовом катализаторе.

Экспериментальная часть

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°, была свободна от примесей по данным хроматографического анализа. Непосредственно перед полимеризацией ЦГД-1,3 сушили над гидридом кальция. БД (содержащий 99,7% основного продукта) сушили над свежепрокаленной окисью алюминия. Бензол был очищен по стандартной методике.

π -Аллилникельиодид был получен по методике [5]. Концентрация бензольного раствора π -аллилникельиодида была определена трилонометрическим титрованием [6].

Окиснохромовый катализатор готовили по методике [7].

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в ампулах после тщательной дегазации мономера (10^{-4} мм). Полимер осаждали и промывали метанолом, содержащим 1% стабилизатора (неозон Д), сушили в вакууме до постоянного веса и хранили в атмосфере аргона.

Хроматографический анализ исходного ЦГД-1,3 и реакционной смеси проводили на хроматографе «Цвет» (жидкая фаза — сквалан). ИК-спектры снимали на спектрографе UR-10. Спектры ЯМР были получены на приборе «Varian-100» и «JEOL-3H-60».

Температуры стеклования определяли на приборе Марея для образцов, стекающихся при $T_c < 20^\circ$. Для образцов с $T_c > 20^\circ$ использовали прибор Лазуркина.

Результаты и их обсуждение

При проведении полимеризации ЦГД-1,3 на π -аллилникельиодиде в среде бензола при 50° нами был получен кристаллический стереорегулярный полициклогексадиен (ПЦГД), состоящий, по данным ЯМР, из 1,4-звеньев.

Сополимеризация ЦГД-1,3 с БД на (π -C₃H₅NiI)₂ была проведена в среде бензола при 50° (таблица). В спектре ЯМР (рис. 1) имеются пики

Сополимеризация ЦГД-1,3 с бутадиеном на (π -C₃H₅NiI)₂ при 50° в среде бензола

(Суммарная концентрация мономеров 5 моль/л)

Мольная доля ЦГД-1,3 в исходной смеси M ₁	Мольная доля БД в исходной смеси M ₂	Концентрация катализатора, мол. %	Время, часы	Выход, %	Мольная доля ЦГД-1,3 в сополимере m ₁ *	(100 [η] м.д./г)	T _c , °C
1,00	0	0,5	30	9,0	—	—	125 ***
0	1,00	0,5	8	50,5	—	0,32	-110 [3]
0,1	0,90	0,3	18	12,0	0,18	0,17	-70
0,25	0,75	0,3	25	6,0	0,26 **	0,08	-48
0,50	0,50	0,3	30	6,0	0,54	0,10	10
0,60	0,40	0,3	37	10,0	0,67	—	—
0,75	0,25	0,3	20	6,1	0,73	—	68
0,90	0,10	0,3	34	8,5	0,9	—	—

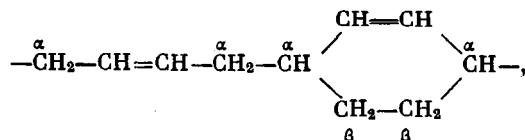
* По данным ЯМР.

** По данным T_c.

*** Определена экстраполяцией зависимости T_c сополимеров от их состава.

с химическими сдвигами 1,50 и 1,98 м.д., характерные для протонов, находящихся в β - и α -положении по отношению к двойной связи C=C. Пики при 5,65 и 5,36 м.д. относятся к винильным протонам циклогексадиеновых и бутадиеновых звеньев.

Если рассмотреть структурное звено сополимера ЦГД-1,3 и БД, соединенных в 1,4-положении



то можно заметить, что β -протоны характерны лишь для циклогексадиенового звена, тогда как α -протоны присутствуют в звеньях обоих типов.

Отсюда можно сделать вывод, что пик в спектре ЯМР с химическим сдвигом 1,98 м.д. является суммой α -протонов бутадиеновых и циклогексадиеновых звеньев.

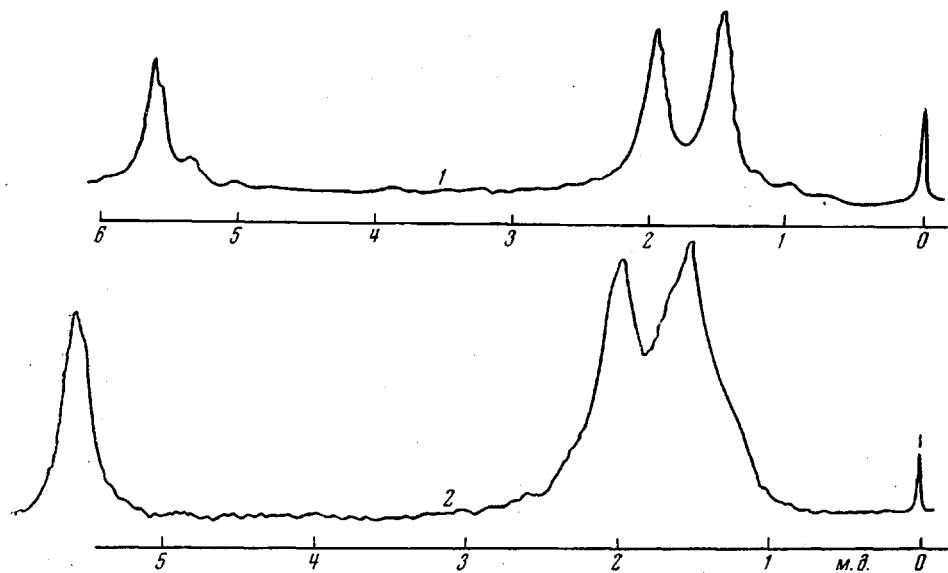


Рис. 1. Спектры ЯМР сополимера ЦГД-1,3 с БД и ПЦГД:

1 — сополимер, содержащий 0,73 мол. долей ЦГД-1,3 (60 Мгц); 2 — полициклогексадиен, полученный на окиснохромовом катализаторе (100 Мгц)

Для количественной оценки содержания ЦГД-1,3 в сополимере сравнивали площади пиков β - и α -протонов и из соотношения $S_\beta/S_\alpha = N$ рассчитывали мольную долю ЦГД-1,3 по формуле

$$m_1 = \frac{2N}{2 + N}$$

Найденные этим методом значения m_1 приведены в таблице, где приведены также T_c для некоторых образцов сополимеров. Было показано, что зависимость T_c сополимеров от их состава носит линейный характер (рис. 2). T_c полибутадиена и полициклогексадиена (ПЦГД-1,3), определенные путем экстраполяции, оказались равными -110 (-110° [3]) и 125° соответственно.

Близкое совпадение данных, полученных методами ЯМР и T_c (рис. 3), позволяет с достаточной достоверностью рассчитать относительные активности. Для определения относительных активностей ЦГД-1,3 (r_1) и БД (r_2) был использован метод Файнемана — Росса [8]. Найденные значения оказались равными $r_1 = 1,10$, а $r_2 = 0,80$.

При сополимеризации смесей мономеров на окиснохромовом катализаторе образуется *транс*-полибутадиен, содержащий по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии лишь незначительные количества циклогексадиеновых звеньев. Падение молекулярного веса полибутадиена более чем в десять раз по сравнению с исходным полимером указывает на то, что в присутствии ЦГД-1,3 увеличивается вероятность обрыва цепи.

При гомополимеризации ЦГД-1,3 на окиснохромовом катализаторе при температуре до 80° процесс практически прекращается при малой глубине конверсии (2,5%) с образованием низкомолекулярного продукта (молекулярный вес ~ 800).

Природа протекающих побочных реакций была установлена путем изучения состава продуктов, образующихся под влиянием Cr^{6+} , взятым в количестве 10 мол.% от циклогексадиена. После прогревания в течение 10 час. при 100° жидкую фазу была отогнана в вакууме, и ее состав был исследован хроматографически. Основными компонентами реакционной смеси оказались бензол (52,5%), циклогексен (20,9%) и циклогексадиен

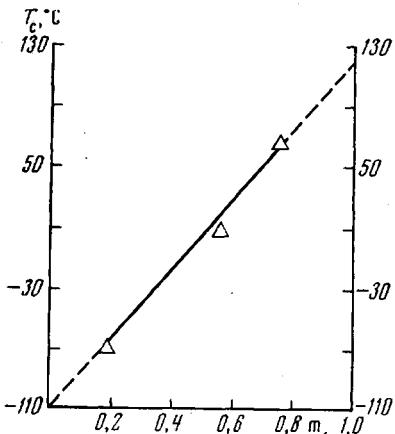


Рис. 2. Зависимость между составом сополимеров ЦГД-1,3 с БД и температурами стеклования

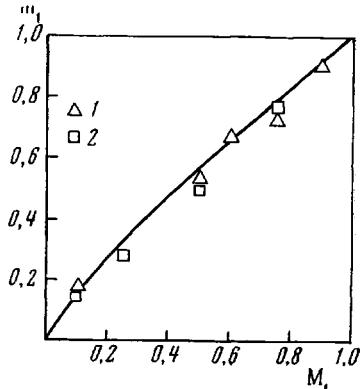
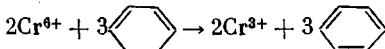


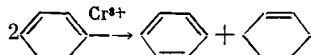
Рис. 3. Зависимость состава сополимеров ЦГД-1,3 и БД от содержания ЦГД-1,3 в исходной смеси M_1 по данным ЯМР (1) и T_c (2)

(10,9%). Другими продуктами реакции были олигомеры (11,5%) и полимер (5,1%).

Образование бензола в реакционной смеси в первую очередь связано с реакцией окисления за счет перехода Cr^{6+} в Cr^{3+}



Известно, что ионы трехвалентного хрома (Cr^{3+}) в свою очередь являются катализаторами реакции диспропорционирования ЦГД-1,3, приводящей к получению бензола и циклогексена [9]



Присутствие циклогексена в реакционной смеси указывает на существенную роль процесса диспропорционирования ЦГД-1,3 на окиснохромовом катализаторе. Установленный нами факт протекания указанных побочных реакций является, по-видимому, основной причиной дезактивации катализатора.

Гомополимеризация ЦГД-1,3 может приводить в общем случае, так же как и для БД, к реализации 1,4- и 1,2-структур.

По данным ЯМР (100 МГц) соотношение площадей пиков β - и α -протонов составляло для данного образца ПЦГД-1,3 величину, равную 3 : 2. Это указывает на то, что ПЦГД-1,3, полученный на окиснохромовом катализаторе, состоит из смеси 1,4- и 1,2-звеньев. Аналогичные данные были получены при изучении с помощью ЯМР структуры ПЦГД-1,3, полученного на бутиллитии в неполярных средах [10].

Выводы

Проведена сополимеризация циклогексадиена-1,3 (ЦГД-1,3) с бутадиеном (БД) под влиянием π -аллилникельиодида и определены относительные активности мономеров $r_1 = 1,10$ (ЦГД-1,3), $r_2 = 0,80$ (БД).

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

Поступила в редакцию
1 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. C. Gallazzi, L. Roggy, G. Natta, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
2. Е. И. Тилякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшuler, Докл. АН СССР, 124, 595, 1959.
3. Е. И. Тилякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Докл. АН СССР, 129, 1306, 1959.
4. В. Л. Шмонина, Ф. Е. Куперман, Е. В. Сахарова, Е. И. Тилякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A9, 1602, 1967.
5. E. O. Fischer, C. Bürgel, Z. Naturforsch., 16b, 77, 1961.
6. M. Honda, J. Körbl, V. Vazant, K. Grüber, Chem. listy, 51, 2259, 1957.
7. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Переильман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1079.
8. M. Fineiman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 529, 1950.
9. S. Goldwasser, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1766, 1939.
10. G. Lefebvre, F. Dawans, J. Polymer Sci., A2, 3277, 1964.
11. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.

УДК 541. 64:124/.128

НОВЫЙ ИНИЦИATOR РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Т. М. Фрунзе, А. А. Сахарова, Э. Ч. Тевдорадзе,
М. Е. Вольпин*

Недавно было показано, что металлическая ртуть в присутствии нуклеофильных реагентов (например иодистого натрия) реагирует при комнатной температуре с галоидными алкилами с образованием ртутьорганических соединений [1]. В случае бензильных галогенидов, кроме ртутьорганических соединений, образуются продукты сдвоивания соответствующих радикалов [2]; это можно объяснить следующей схемой реакции:



включающей стадию образования свободных бензильных радикалов.

В настоящей работе мы исследовали возможность использования такой системы (галоидалкил + ртуть + иодистый натрий) для инициирования радикальной полимеризации. В качестве мономера был выбран метилметакрилат (ММА). Проведение полимеризации при комнатной температуре исключает возможность протекания термической полимеризации MMA. Мы исследовали влияние галоидного алкила и растворителя на инициирующую способность системы (табл. 1).

Действительно, оказалось, что полимеризация MMA инициируется галоидным алкилом в присутствии ртути и NaI. Способность системы инициировать полимеризацию зависит от стабильности радикалов, образующихся в качестве промежуточных продуктов в этой реакции. Так, наиболее активными инициаторами являются бензилгалогениды. В системе с их участием образуется полиметилметакрилат (ПММА) с наибольшими выходами и молекулярными весами (для данных систем).

Наличие всех компонентов системы является необходимым условием для проявления инициирующего действия. В тех же условиях, но при исключении одного из компонентов инициирующей системы, полимериза-