

В качестве растворителя использовали смесь, состоящую из диметилформамида и бензола (3 : 1), фоном служил 0,05 н. раствор иодистого тетраэтиламмония.

Из рис. 3 следует, что при восстановлении диметилвинилэтинилметилтретбутилперекиси (кривая 2) наблюдаются две полуволны: —1,54 и —1,96 е. Можно предположить, что вначале происходит восстановление поляризованной $>\text{C}=\text{C}<$, а затем —O:O—связей. Эти наблюдения подтверждаются тем, что перекисностирольный сополимер (кривая 4) образует только одну полуволну — $E_{1/2} = 1,92$ е, очевидно, вследствие восстановления —O—O—связей, находящихся в боковых цепях макромолекул; характер этой кривой отличается от кривой 3, отвечающей полистиролу.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение, что процесс самоинициированной сополимеризации алкен-алкинных пермономеров протекает селективно по винильной группе без участия ацетиленовой связи.

Кроме того, показано, что при сополимеризации пермономеров со стиролом образуются активные сополимеры, и их можно в дальнейшем использовать для синтеза привитых и структурированных полимеров.

Выводы

1. Исследована сополимеризация алкеналкинных перекисных мономеров со стиролом в конденсированной фазе.
2. Показано, что самоинициирующая сополимеризация пермономеров протекает селективно по винильной группе без участия ацетиленовой связи.
3. С помощью ИК-спектров и полярографии выяснена структура перекиснофункциональных сополимеров.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
5 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрченко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, Докл. АН СССР, 164, 1335, 1965.
2. В. А. Пучин, Т. И. Юрченко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., Б9, 831, 1967.
3. В. А. Пучин, Т. И. Юрченко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., Б10, 530, 1968.
4. В. А. Пучин, Т. И. Юрченко, А. И. Кожарский, Н. Н. Кукарина, Высокомолек. соед., А11, 789, 1969.
5. L. S. Silb ergt, D. Sw e g n, Analyt. Chem., 30, 258, 1958.
6. В. А. Пучин, Диссертация, 1970.
7. В. А. Пучин, Т. И. Юрченко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. химич. ж., 33, 478, 1967.
8. И. А. Мартина, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 32, 127, 1962.
9. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Режека, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед., А10, 2366, 1968.
10. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, Высокомолек. соед., Б10, 895, 1968.
11. J. H. W o t z, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.

УДК 541.64:620.183

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин

Изучение структуры полимеров с длинными боковыми ответвлениями (полиалкилакрилаты, поли- α -олефины, простые и сложные поливинилалкиловые эфиры и т. п.) показало, что их кристаллизация осуществляется за счет упаковки боковых метиленовых ответвлений с образованием слоевых структур по типу смектической формы жидкких кристаллов [1—3].

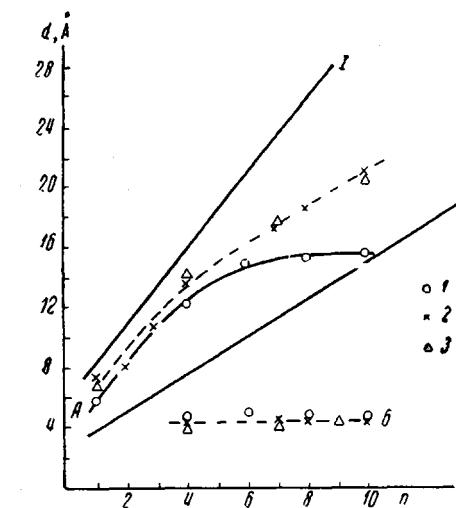
Высокая степень совершенства таких образований у полимеров с длинными боковыми ответвлениями (16 и более атомов углерода) в пределах кристаллического состояния давала основание ожидать появления определенного порядка для некристаллизующихся полимеров, имеющих более короткие боковые цепи в пределах их высокоэластического состояния.

В настоящей работе излагаются данные по рентгенографическому исследованию полиалкилакрилатов (ПА), полиалкилметакрилатов (ПМА) и сложных поливинилалкиловых эфиров (ПВЭ) атактического строения с длиной боковых ответвлений от 1 до 10 атомов углерода.

Все полимеры были получены по методике, указанной в работах [1, 2] и изучены рентгенографическим методом на приборе УРС-55а*. Съемку проводили в камере РКВ-86 на плоскую кассету, использовали $Ni - CuK\alpha$ -излучение.

Выбранные нами для исследования полимеры имели различную гибкость основной цепи (ПМА и ПА) и различный способ соединения основной и боковой цепей (ПА и ПВЭ).

При рентгенографическом исследовании аморфных полимеров, снятых при комнатной температуре, было обнаружено наличие нескольких диффузных гало. Величина максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию $4,6 - 4,7 \text{ \AA}$ ПА и ПВЭ и $4,8 - 5,0 \text{ \AA}$ для ПМА, практически не зависит от длины боковой цепи полимера, если последняя превышает четыре атома углерода (рисунок). Этот максимум аналогичен максимуму, имеющемуся на рентгенограммах жидких n -парафинов [4], и может быть отнесен к расстоянию между боковыми n -алифатическими цепями. Несколько большее значение этого межплоскостного расстояния для ПМА можно объяснить наличием метильной группы в основной цепи. Для ПМА, кроме того, имеется размытый максимум в области 3 \AA , отсутствующий у ПА и ПВЭ.



Зависимость большого периода d от числа атомов углерода n в боковой цепи полимера А — дальний и Б — ближний порядок в расположении макромолекул; I и II — рассчитанные значения большого периода для двухслойной и однослойной упаковки макромолекул соответственно; 1 — ПМА, 2 — ПА, 3 — ПВЭ

длины боковой цепи для всех классов изученных полимеров. Такое изменение межплоскостных расстояний, очевидно, связано с существованием определенного порядка в расположении основных цепей, образующих совместно с боковыми цепями слоевые структуры. В работе [1] для кристаллических полимеров такого строения были предложены схемы слоевых структур, образующих двухслойную упаковку макромолекул (с периодом, равным сумме длин двух вытянутых боковых цепей плюс ширина основной цепи) или их однослойную упаковку (с вдвое меньшим периодом).

Сравнение экспериментально полученных данных для каждого полимера в аморфном состоянии с межплоскостными расстояниями, рассчи-

* В экспериментальной части работы принимала участие М. Реньо.

танными, исходя из двухслойной или однослойной упаковки макромолекул (рисунок), показало, что большие периоды для всех классов полимеров имеют промежуточные значения, т. е. в аморфном состоянии наблюдается сворачивание боковых ответвлений. Степень их свернутости больше для полимеров с жесткой основной цепью. При длине бокового ответвления от одного до четырех атомов углерода для ПА, ПМА и ПВЭ увеличение большого периода пропорционально увеличению числа атомов углерода в боковой цепи, однако при большей длине боковой цепи наблюдается отклонение от прямолинейности, которое больше для полимеров с жесткой основной цепью (ПМА). Для ПА и ПВЭ, имеющих одинаковое строение и гибкость основной цепи, зависимость большого периода от числа углеродных атомов в боковом ответвлении практически одинакова.

Выводы

Рентгенографически изучена структура полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов и сложных поливинилалкиловых эфиров с боковыми ответвлениями длиной от одного до десяти атомов углерода в высокоэластическом состоянии; показано, что у полимеров такого строения имеется ряд дифракционных максимумов, соответствующих наличию определенной периодичности за счет образования слоевых структур и наличия ближнего порядка в боковых ответвлениях.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
3. А. Тиглер-Допес, Makromolek. Chem., 71, 1, 1964.
4. В. Е. Ваген, Phys. Rev., 44, 969, 1933.

УДК 541.64:547.313

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ 2-МЕТИЛПЕНТЕНА-2

О. П. Яблонский, В. В. Вороненков, С. И. Крюков

При исследовании механизма окисления натурального каучука (НК) Бевилакуа [1—3], Болланд и Хьюджес [4] допускали перемещение двойной связи в фрагменте молекулы НК с образованием третичной перекиси по схеме

