

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

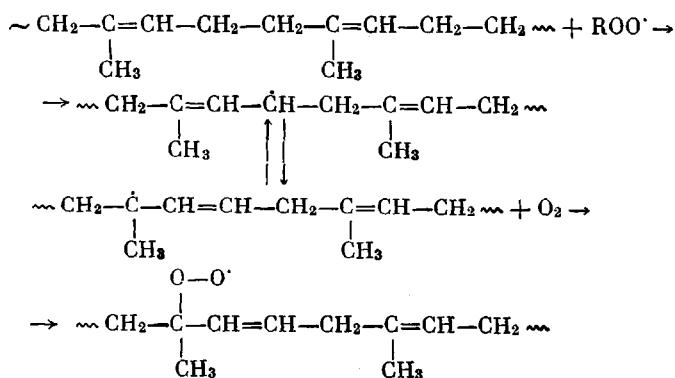
1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
3. А. Тиглер-Допес, Makromolek. Chem., 71, 1, 1964.
4. В. Е. Ваген, Phys. Rev., 44, 969, 1933.

УДК 541.64:547.313

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

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

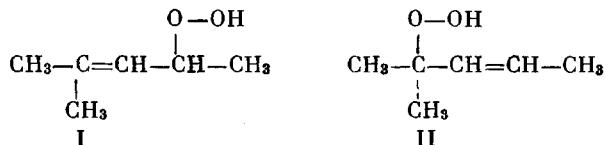
При исследовании механизма окисления натурального каучука (НК) Бевилакуа [1—3], Болланд и Хьюджес [4] допускали перемещение двойной связи в фрагменте молекулы НК с образованием третичной перекиси по схеме



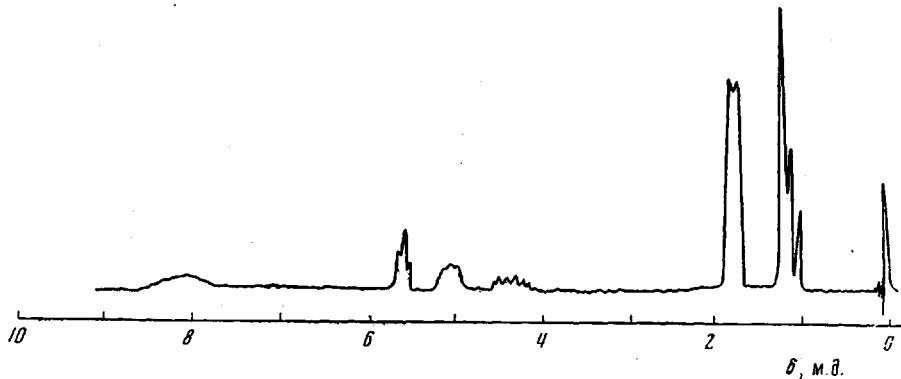
Эти представления позволили предложить механизм [5], объясняющий разрыв цепей НК при его окислении. Вместе с тем экспериментального доказательства образования третичной перекиси в НК не проведено.

С этой целью мы предприняли исследование методами ПМР, ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии продуктов жидкокомпозитного низкотемпературного окисления модельного соединения — 2-метилпентена-2, имеющего структуру, аналогичную элементарному звену молекулы НК.

Основным продуктом окисления 2-метилпентена-2 оказалась гидроперекись, исследование которой методом ПМР показало, что она является смесью двух гидроперекисей — вторичной (I) и третичной (II)



В спектре ПМР (рисунок) гидроперекиси 2-метилпентена-2 наблюдается интенсивный сигнал $\delta = 1,63$ м. д., относящийся к протонам двух CH_3 -групп при двойной связи гидроперекиси I и одной CH_3 -группы при



Спектр ПМР смеси гидроперекисей 2-метилпентена-2 в растворе в CCl_4

двойной связи гидроперекиси II. Дублет с центром $\delta = 1,07$ м.д. ($J_{-\text{CH}-\text{CH}_3} = 7$ Гц) принадлежит к протонам CH_3 -группы в фрагменте $-\text{CH}-\text{CH}_3$

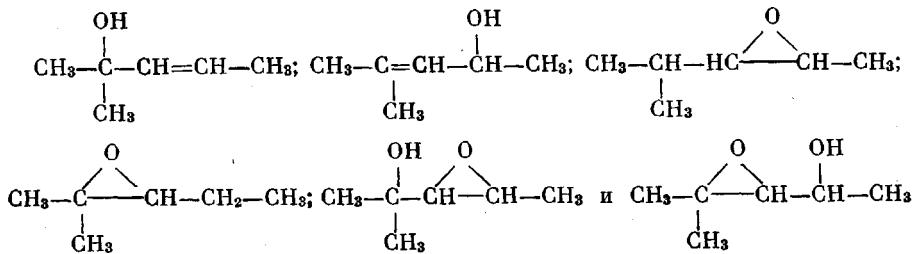
гидроперекиси I, а мультиплет с $\delta = 4,30$ м.д. ($J_{-\text{CH}-\text{CH}_3} = 7$ Гц) к протону CH -группы в этом же фрагменте.

Протон при двойной связи гидроперекиси I дает сигнал с химическим сдвигом $\delta = 5,5$ м.д. Интенсивный синглет $\delta = 1,16$ м.д. относится к про-

тонам двух CH_3 -групп в фрагменте $\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{\text{O}-\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{}$ гидроперекиси II, а

протон при двойной связи этого фрагмента дает сигнал $\delta = 5,5$ м. д. Второй протон при двойной связи гидроперекиси II имеет сигнал с химическим сдвигом $\delta = 5,0$ м.д. Предложенные структуры также согласуются с интегральными интенсивностями полос поглощения. Для обеих гидроперекисей наблюдается один широкий сигнал в области $\delta = 8,10$ м.д., относящийся к протонам гидроперекисных групп.

Показано также [6], что при низкотемпературном окислении 2-метилпентена-2 наряду с вторичной и третичной гидроперекисями изогексена образуется некоторое количество спиртов, окисей и эпоксиспиртов следующей структуры:



Идентичность структуры 2-метилпентена-2 и молекулы НК позволяет предполагать, что такие же кислородсодержащие продукты образуются и при окислении последнего.

Экспериментальная часть

Измерение химических сдвигов проводили на спектрометре ядерного магнитного резонанса JNM-3H-60 (Япония, фирма JEOL) при рабочей частоте 60 МГц.

Гидроперекись 2-метилпентена-2 была получена окислением молекулярным кислородом 2-метилпентена-2 по методике [7].

Выводы

Методом ПМР исследована гидроперекись 2-метилпентена-2, имеющего структуру, идентичную элементарному звену натурального каучука (НК), и доказано образование двух гидроперекисей — вторичной и третичной. Полученные данные подтверждают схему окисления НК через образование третичной перекиси.

Научно-исследовательский
институт мономеров для
синтетического каучука
Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
8 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Bevilacqua, Rubber Chem. and Technol., 30, 667, 1957.
2. E. M. Bevilacqua, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5071, 1959.
3. E. M. Bevilacqua, Rubber Age, 80, 271, 1956.
4. J. L. Bolland, H. J. Hughes, J. Chem. Soc., 1949, 492.
5. Химические реакции полимеров, под редакцией Е. Феттеса, т. 2, изд-во «Мир», 1967, стр. 463.
6. О. П. Яблонский, Диссертация, 1970.
7. Г. Д. Мантюков, М. И. Фарберов, С. И. Крюков, Ученые записки Ярославского технологич. ин-та, 6, 31, 1960.

УДК 541.64:542.952/.954

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-*N*-МЕТИЛАМИДОИМИДОВ

*H. A. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина,
А. Мирзаев*

Продолжая исследования по синтезу полиэфир- и полиамидиомидов [1, 2] представлялось интересным получить полиамидиомиды, содержащие *N*-метиламидные группы в ангидридной компоненте. С этой целью взаимодействием тримеллитового ангидрида с диацетатами ароматических *N*-диметилдиаминов были синтезированы диангидриды ароматических