

Также повторяли опыты по предохранению поверхности материала от действия ударной волны [5]. При предохранении образца куском оргстекла даже на поверхности материала высокой степени ориентации не наблюдается нарушения структурных картин, хотя в объеме происходит процесс интенсивного разрушения.

Выводы

С увеличением степени ориентации поверхность и объем полимерных пленок подвергается интенсивному разрушению. В разрушении материала основную роль играет действие ударной волны, а в объеме — действие лучистого потока плазмы.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, И. Ю. Царевская, В. Н. Зубарев, В. И. Гольданский, П. А. Ямпольский. Высокомолек. соед., А10, 2600, 1968.
2. И. К. Дустов, М. А. Султанов. Прикл. мех. и технич. физ., 1968, № 3, 151.
3. М. А. Султанов, Б. Н. Нарзуллаев, И. К. Дустов. Ж. прикл. спектроскопии, 11, 623, 1969.
4. М. А. Султанов, Б. Н. Нарзуллаев. IX Международная конференция по явлениям в ионизированных газах, Бухарест, 1969.
5. М. А. Султанов. Прикл. мех. и технич. физ., 1970, № 3, 120.
6. Ю. А. Буевич, М. И. Якушин. Прикл. мех. и технич. физ., 1968, № 1, 56.
7. Ю. А. Буевич, О. К. Егоров, М. И. Якушин. Прикл. мех. и технич. физ., 1968, № 4, 72.

УДК 541.64:543.422.6

УФ-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

З. А. Смирнова, А. С. Хачатуров, А. Ф. Докукина

В работе изучено влияние природы катализатора при анионной полимеризации метилзамещенных стиролов на характер УФ-спектров поглощения. Полученные результаты интерпретированы методом ИК- и ЯМР-спектроскопии. Объектами исследования служили поли-*o*-, поли-*n*- и поли-*o*-метилстиролы.

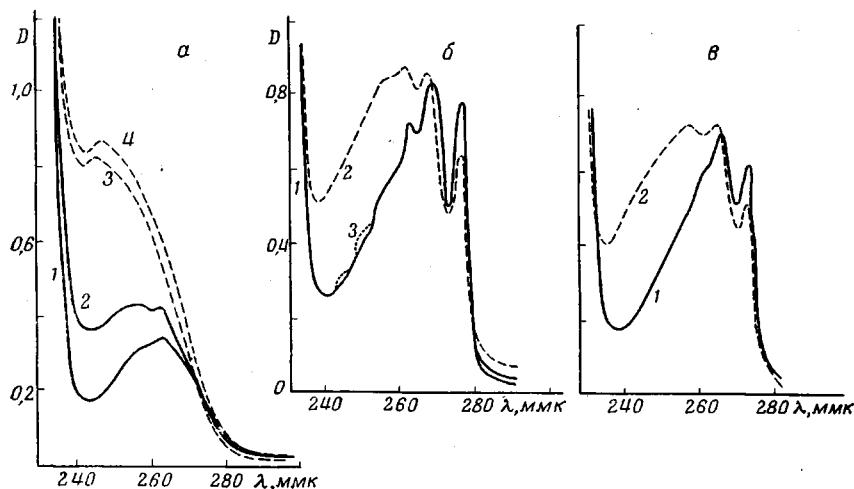
Синтез полимеров осуществляли по обычной для анионной полимеризации методике [1] в растворе в ТГФ, катализаторами служили бутиллитий и натрийнафталин. Характеристика мономеров: *o*-метилстирол ($T_{кип}$ 30° / 2 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5384; d^{20} 0,9128 g/cm^3); *o*-метилстирол ($T_{кип}$ 53° / 5 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5437; d^{20} 0,9104 g/cm^3 ; *n*-метилстирол ($T_{кип}$ 60° / 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5420; d^{20} 0,8926 g/cm^3).

Очистку полимеров производили двукратным переосаждением из бензольных растворов в метаноле. Спектры растворов в тетрагидрофуране и циклогексане регистрировали на спектрофотометре СФ-4А.

Спектральные характеристики подвергавшихся исследованию образцов представлены в таблице. Там же указан катализатор, с помощью которого был получен полимер, и величина предельного числа вязкости (ПЧВ). УФ-спектры приведены на рисунке. Запись ЯМР-спектров проводили на спектрометре с частотой 100 МГц при 100—110°. Образцы готовили в виде 10—15%-ного раствора в тетрахлорэтилене.

Как видно из рисунка, УФ-спектры полимеров, синтезированных на различных катализаторах, различны. Полимеры, полученные в присутствии бутиллита, имеют большее поглощение. Для сравнения (рисунок) получен спектр поли-*n*-метилстирола, синтезированного радикальной полимеризацией. Он полностью совпадает со спектром образца, синтезированного на натрийнафталине.

Наибольшее различие как в положении, так и в интенсивности полос поглощения в спектрах полимеров, полученных на разных катализаторах, наблюдается для поли- α -метилстирола (рисунок). Величина мольного коэффициента поглощения в максимуме $\varepsilon_{\text{макс}}$ у образцов, синтезированных на бутиллитии, в полтора — два раза больше и равна ~ 600 . Максимумы поглощения смещены в область меньших длин волн. Характер спектров не изменяется при замене полярного растворителя тетрагидрофурана на циклогексан. Замечено влияние молекулярного веса образцов на интенсивность поглощения. Для полимеров, полученных на натрийнафталине, наблюдается прямая пропорциональность между величиной предельного числа вязкости и молярной экстинкциией в максимуме, а для полимеров,



УФ-спектры поглощения поли- α -метилстирола (а), поли- n -метилстирола (б) и поли- o -метилстирола (в) ($l = 0,02 \text{ см}$):

а: 1, 2 — катализатор натрийнафталин; $c = 0,071 \text{ моль/л}$; ПЧВ = 0,12 (1) и 0,42 (2) д.л./г ; б: 1 — катализатор натрийнафталин; $c = 0,095 \text{ моль/л}$; 2 — катализатор бутиллитий; $c = 0,089 \text{ моль/л}$; 3 — инициатор — динитрил азониасульфурной кислоты; $c = 0,09 \text{ моль/л}$; в: 1 — катализатор натрийнафталин; $c = 0,086 \text{ моль/л}$; 2 — катализатор бутиллитий; $c = 0,066 \text{ моль/л}$

синтезированных на бутиллитии, — обратная. Следует отметить, что для полистирола спектры образцов, синтезированных на разных катализаторах, не различаются и хорошо согласуются с описанными в литературе спектрами полистирола, полученного по радикальному механизму [2].

Наличие полос поглощения в области 230—300 ммк в спектрах ароматических соединений обусловлено электронными переходами в бензольном кольце [2]. Поэтому, отмеченное нами увеличение интенсивности поглощения в спектрах исследованных полимеров можно связать с наличием в макромолекуле участков с упорядоченным расположением бензольных колец, приводящим к взаимодействию хромофоров, разделенных CH_2 , CH_3 -группами.

Результатами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждено предположение о том, что полимеры, синтезированные на бутиллитии, имеют участки с регулярным расположением бензольных колец. ИК-спектры этих полимеров обнаруживают некоторое отличие в области 860 — 900 см^{-1} и 1000 — 1300 см^{-1} . Аналогичное различие, отмеченное для поли- n -метилстирола, полученного на циглеровском катализаторе, было интерпретировано в [3] как наличие в макромолекулах микрорегулярной структуры.

Четкое расщепление α -метильного пика на три сигнала в спектрах ЯМР дало возможность определить характер микротактичности. Обнаружено, что образцы в большой степени являются изотактическими (доля изотриад

60—50%), причем размер стереоблоков невелик. Сравнительно высокая доля гетеротриад (40—30%) свидетельствует о частых нарушениях в изотактической структуре; доля синдиотриад мала. Аналогичное, хотя и менее выраженное, расщепление наблюдается и на сигналах фенильных протонов.

Способ получения и спектральные характеристики полимеров

Катализатор	$\Pi\chi\text{B}, \text{dL/g}$ (бензол, 20°)	$\lambda_{\text{макс}} \text{ммк}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
Поли-<i>o</i>-метилстирол			
Натрийнафталин	0,25	266, 273	410, 370
»	0,16	266, 273	410, 370
Бутиллитий	0,28	266, 273	550, 400
»	0,38	266, 273	440, 380
Поли-<i>n</i>-метилстирол			
Натрийнафталин	0,44	261, 266, 275	370, 430, 420
Бутиллитий	0,12	260, 266, 275	480, 470, 350
Поли-<i>a</i>-метилстирол			
Натрийнафталин	0,12	256, 262	210, 240
»	0,42	258, 261	300, 290
Бутиллитий	0,13	246	630
»	0,23	246	600

Таким образом, отмеченное нами увеличение интенсивности поглощения можно связать с наличием регулярной структуры в макромолекулах.

Выводы

- Показано, что при полимеризации метилзамещенных стиролов на бутиллитии возможно получение полимеров с микрорегулярной структурой.
- УФ-спектроскопия может быть предложена для качественного и довольно простого метода определения регулярности макромолекул замещенных стиролов.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
- И. А. Горшкова, Б. Д. Питеркин, А. Ф. Докукина, Химия и химич. технологии, 13, 106, 1970.
- Н. Тодокого, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 313, 1959.