

Свойства полученных полимеров. Молекулярный вес полиакрилонитрила, полученного инициированием АРБ, очень низок (4000—5000, вискозиметрически), ИК-спектр идентичен спектрам полиакрилонитрила, полученного в присутствии других анионных катализаторов [9]. Молекулярный вес полиметилметакрилата (вискозиметрически) менялся в пределах от 20 000 при 20° до 105 000 при —78°. ИК-спектры и спектры ЯМР полиметилметакрилата, полученного при комнатной и при низкой температуре, не отличаются существенно от спектров атактического полиметилметакрилата [10].

Выводы

1. Изучена полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата в различных растворителях под действием анион-радикала бензонитрила. Показано, что анион-радикал бензонитрила не инициирует полимеризацию стирола.
2. Изучено влияние противоиона и природы растворителя на эффективную энергию активации полимеризации акрилонитрила.
3. Предложен механизм инициирования полимеризации метилметакрилата на основании УФ-спектров полученных полимеров.

Институт органической химии
Болгарской Академии наук
София

Поступила в редакцию
20 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greber, G. Eggle, Makromolek. Chem., 59, 174, 1963.
2. A. V. Tobolsky, A. Rembaum, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., 45, 347, 1960.
3. M. Szwarc, Makromolek. Chem., 35, 132, 1960; А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 3, 1003, 1961; А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров и др., Докл. АН СССР, 151, 353, 1963.
4. S. Winster, G. C. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 80, 169, 1958.
5. D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 624, 1965.
6. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.
7. A. V. Tobolsky, D. B. Hartley, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1391, 1962.
8. D. Braun, W. Neumann, Makromolek. Chem., 92, 180, 1966.
9. R. B. Cundall, D. D. Eley, J. Worrall, J. Polymer Sci., 58, 869, 1962; И. М. Панайотов, А. Т. Обрешков, Высокомолек. соед., 7, 366, 1965.
10. U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmer, Makromolek. Chem., 36, 81, 1959; E. Bovey, D. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 175, 1960.

УДК 678.01:53

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич

Механические свойства тонких полимерных пленок и покрытий исследованы сравнительно слабо. Некоторые механические характеристики эфироцеллюлозных пленок в зависимости от толщины были исследованы в работах Козлова и Коростылева [1, 2], показавших, что с уменьшением толщины пленки возрастает предел упругости и резко падает относительное удлинение при разрыве. Некоторые свойства буттар-фенольных пленок в зависимости от толщины приведены в работе [3], где, в частности, показано, что модуль упругости и прочность пленок не зависят от

толщины образца для пленок толще 2–3 мк. Между тем, на основании результатов работ [1, 2] можно ожидать, что механические характеристики тонких пленок, в частности, связанные с релаксационными процессами, должны отличаться от свойств блочных образцов. Основанием для подобного предположения, кроме работ [1, 2], служит тот факт, что в тонких пленках величина отношения площади поверхности к величине объема образца значительно больше, чем в блочных образцах. Вследствие этого, доля вклада поверхностных слоев в общие механические свойства образца может стать заметной.

Из общих соображений ясно, что полимерные молекулы на поверхности образца и вблизи поверхности не могут осуществлять конформаций, аналогичных тем, которые возможны внутри полимера. Вследствие этого, возможности изменения конформаций полимерной молекулы при деформациях уменьшаются, что равносильно увеличению среднего времени релаксаций или сдвига релаксационного спектра в сторону больших времен, что должно приводить к увеличению жесткости поверхностных слоев полимера [4].

Таким образом, исследование механических свойств тонких полимерных пленок может стать источником информации о свойствах поверхностного слоя полимеров, разумеется, если удастся обнаружить заметный эффект зависимости свойств от толщины пленки.

В предлагаемой работе авторы ставили перед собой задачу обнаружить ожидаемый эффект и выяснить при каких толщинах полимерной пленки вклад поверхностного слоя в общие механические свойства становится заметным.

Поскольку при механических исследованиях наибольшие деформации поверхностного слоя имеют место в случае изгиба, с целью увеличения ожидаемого эффекта использовали методику определения динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь по параметрам резонансной кривой вынужденных изгибных колебаний консольно закрепленного стержня, приспособленную к особенностям работы с пленочными образцами. Методика и аппаратура эксперимента разрабатывалась на основе работ [5, 6]. При этом были внесены существенные изменения в систему регистрации колебаний образца — оптическая система измерения деформации была заменена фотоэлектрической. Принцип действия фотоэлектрической системы может быть представлен следующим образом. Изображение колеблющегося образца проецируется на щель фотоэлектронного умножителя — ФЭУ. Колебания тока на выходе ФЭУ регистрируются осциллографами и электронным вольтметром. Чтобы исключить влияние трения пленки о воздух, исследования проводили в вакууме. Система терmostатирования позволяла производить испытания в интервале температур $\pm 20^\circ$.

В качестве объектов для исследования использовали полиметилметакрилат (ПММА) и лак «Цапон», представляющий собой раствор нитрата целлюлозы в ацетоне с некоторыми добавками. Пленки ПММА получали из раствора последнего в дихлорэтане формированием на стеклянной пластинке. После отслаивания пленку сушили в вакуумном шкафу в течение 6 час. Цапоновые покрытия получали методом окунания алюминиевой фольги в раствор лака. Из однородных участков пленок вырезали прямоугольные образцы шириной 1 мм и длиной, в зависимости от толщины образца, 1–15 мм.

Измерения линейных размеров образца производили прибором ИЗА-2. Толщину контролировали прибором ИКВ-1. Вычисления модуля упругости E и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ для свободных полимерных пленок производили по формулам, приведенным в работе [5].

$$E = \frac{48\pi^2\rho l^4 f^2}{(1,875)^4 d^2} \quad (1)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \Delta f / f, \quad (2)$$

где ρ — плотность материала; l — длина свободной части образца; f — резонансная частота образца; d — толщина образца; Δf — ширина резонансной кривой на полувысоте максимальной амплитуды резонансной кривой.

Механические характеристики покрытий изучали на трехслойных образцах полимер — металл — полимер, изготовленных методом окунания алюминиевой фольги толщиной 8 мк в раствор полимера с последующей сушкой в вакуумном сушильном шкафу. Толщину фольги выбирали оптимальной с тем, чтобы, с одной стороны, обес-

печить постоянство резонансной частоты образца при температурных измерениях, а с другой,— вклад полимера в общие свойства образца должен быть достаточно заметным.

Модуль и тангенс угла механических потерь покрытий определяли из резонансной кривой трехслойного образца по формулам, приведенным в работе [6].

$$E = \frac{48\pi^2 l^4 / 2 [\rho_1 d_1 - \rho (d_0 - d_1)]}{(1,875)^4 (d_0^3 - d_1^3)} - E_1 \frac{d_1^3}{d_0^3 - d_1^3}, \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \left(1 + \frac{E_1}{E} \frac{d_1^3}{d_0^3 - d_1^3} \right) \frac{\Delta f}{f} - \frac{E_1}{E} \frac{d_1^3}{d_0^3 - d_1^3} \operatorname{tg} \delta_1, \quad (4)$$

где ρ_1 , d_1 , E_1 , $\operatorname{tg} \delta_1$ — характеристики металлической подложки; d_0 — толщина трехслойного образца; l — его длина; ρ — плотность полимерного покрытия.

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведены кривые зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты для пленок ПММА различной толщины. Резонансный метод, к сожалению, не позволяет производить измерения в более

широком диапазоне частот, но и из приведенных данных видно, что кривые тангенса угла механических потерь для пленок различной толщины не совпадают. При этом кривые для более тонких пленок идут круче и за-

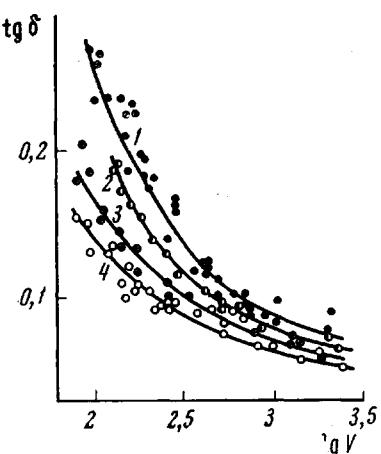


Рис. 1. Зависимость тангенса механических потерь от частоты для пленок ПММА различной толщины:

1 — 3,5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 70 мк

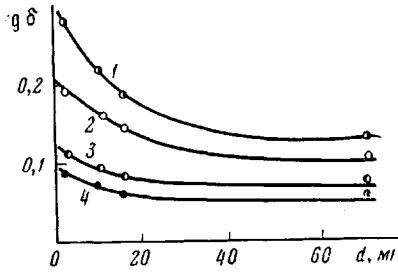


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ ПММА от толщины пленки при различных частотах:

1 — 80; 2 — 150; 3 — 400; 4 — 1000 Гц

кономерно сдвигнуты в сторону больших частот. Если исходить из представлений о том, что $\operatorname{tg} \delta$ характеризует собой сдвиг фаз между приложенным напряжением и деформацией, подобное расположение кривых может быть истолковано следующим образом. Первоначально с увеличением частоты $\operatorname{tg} \delta$ возрастает вследствие того, что высокоэластическая деформация все более отстает по фазе от напряжения. С дальнейшим повышением частоты это отставание становится столь большим, что, начиная с некоторой частоты за время полупериода, высокоэластическая деформация почти не успевает развиваться, и $\operatorname{tg} \delta$ начинает убывать, проходя через максимум. Положение максимума определяется величиной среднего времени релаксаций, а ширина кривой зависит от дисперсии времен релаксаций. С этой точки зрения приведенные на рис. 1 кривые представляют собой нисходящие участки упомянутых кривых. Их расположение и вид могут быть истолкованы как свидетельство сужения спектра времен релаксаций у более тонких пленок вследствие того, что в поверхностных слоях этот спектр уже, чем в объеме. С целью выяснения вопроса о том, в какой степени влияет толщина пленок на потери, данные рис. 1 были обработаны следующим образом. При нескольких фиксированных частотах из этих кривых взяты значения $\operatorname{tg} \delta$ для пленок различной толщины (рис. 2). Нетрудно заметить, особенно при более низких частотах испытаний, что величина $\operatorname{tg} \delta$ закономерно возрастает

с увеличением толщины пленки. Поскольку модуль упругости значительно менее зависит от частоты испытаний, чем $\tan \delta$, то отмеченная закономерность более чисто прослеживается на зависимости E от толщины пленки (рис. 3). Для удобства сопоставления на рис. 3 нижняя кривая приводится как кривая отношения площади S поверхности образца к величине объема в зависимости от толщины пленки. Как явствует из сопоставления кривых рис. 3, существенное увеличение модуля наблюдается как раз в области тех толщин, где отношение площади поверхности образца к объему становится заметным. Это дает основание утверждать, что отмеченное изменение в механических свойствах тонких пленок обусловлено влиянием именно поверхностного слоя полимера. Из рис. 3 следует также, что модуль упругости поверхностного слоя выше, чем у нижележащих слоев полимера. Для выяснения вопроса о сдвиге

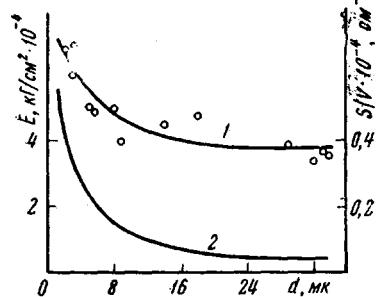


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E от толщины пленки d (1) и отношение площади поверхности S к объему V образца в зависимости от толщины пленки (2)

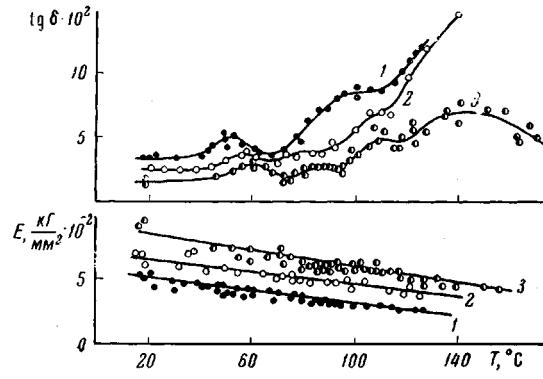


Рис. 4. Температурная зависимость $\tan \delta$ и E лака 'Цапон' на алюминиевой подложке для различной толщины покрытия d :

1 - 12; 2 - 8; 3 - 2 мк

времен релаксаций у более тонких пленок желательно было бы исследовать ход кривых температурной зависимости $\tan \delta$. Для свободных полимерных пленок это удается лишь до температур, близких к температурам стеклования, что явно недостаточно, так как именно в области стеклования лежит максимум потерь.

Вследствие этого температурные исследования проводили на полимерных пленках, нанесенных на алюминиевую подложку. Однако при этом надо иметь в виду, что свойства поверхностного слоя полимера, находящегося на твердой поверхности, будут отличаться от свойств свободной полимерной пленки [4]. На рис. 4 приведены зависимости $\tan \delta$ от температуры для 'цапоновых' пленок различной толщины. Непосредственно из хода приведенных кривых видно, что положение максимума потерь более тонких пленок сдвинуто в сторону более высоких температур. Подобное расположение кривых может быть истолковано как подтверждение того, что поверхностный слой полимера обладает механическими свойствами, отличающимися от свойств в объеме полимера. В частности, спектр времен релаксации поверхностного слоя сдвинут в сторону больших времен, т. е. поверхность полимера жестче, чем внутренняя часть. В результате общая жесткость материала становится большей, и это делается заметным для достаточно тонких пленок. Таким образом, температурные исследования показывают, что и динамические свойства полимерных пленок при достаточно малой толщине зависят от толщины пленки.

Выводы

1. С помощью специально сконструированной установки исследованы динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь тонких пленок ПММА из полиметилметакрилата и нитрата целлюлозы при различных частотах и температурах, и установлено, что механические свойства поверхностного слоя полимера отличаются от механических свойств полимера в объеме.

2. Вклад поверхностного слоя в общие механические свойства полимера в диапазоне исследованных частот становится заметным для образцов пленок толще 8—10 мк.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Б. Н. Коростылев, Ж. физ. химии, **31**, 653, 1957.
2. Б. Н. Коростылев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **1**, 793, 1959.
3. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., **1**, 1062, 1959.
4. Ю. С. Липатов, Физхимия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
5. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Деминов, Заводск. лаб., **29**, 868, 1963.
6. Ю. В. Зеленев, И. П. Бородин, 14-ая Всесоюзная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах, Центр.-Черноземное книжное изд-во, Боронеж, 1965.

УДК 66.095.26:678.746.01:53

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ГОМОЛОГОВ α -МЕТИЛСТИРОЛА

O. A. Гундер, Н. М. Грачев, В. А. Беляев, В. П. Жарко

Исследованию полимеров и сополимеров α -метилстирола посвящено большое количество работ [1—3]. Гомологи α -метилстирола практически не изучались.

Нами был синтезирован ряд мономеров: метил-, изопропил-, диметил- α -метилстиролы*, получены на их основе полимеры, изучены ИК-спектры поглощения, а также проведены структурные исследования.

В связи с тем, что в процессе синтеза возможно образование мономеров различного изомерного строения для определения последнего был применен метод ИК-спектроскопии.

Как известно из литературы [4], тип замещения в бензольном кольце определяют по положению полос поглощения в области 700—1000 см⁻¹, характеризующих внеплоскостные деформационные колебания СН бензольного кольца. Введение алкильных радикалов в бензольное кольцо α -метилстирола вызывает смещение полосы, обусловленной деформационным колебанием СН бензольного кольца аналогично смещению данной полосы у метилзамещенных стирола [5].

Наличие в спектре монометилзамещенного поли- α -метилстирола полос 817, 788 и 712 см⁻¹, а также слабой полосы 766 см⁻¹ указывает на присутствие *пара*-, *мета*- и, в незначительном количестве, *ортого*-изомеров.

Изопропильный радикал в исследуемом мономере находится в *пара*-положении, чему соответствует полоса 828 см⁻¹; наличие слабых полос 799 и 727 см⁻¹ указывает на присутствие *мета*-изомера.

* Мономеры были синтезированы в НИИМ для синтетического каучука В. А. Беляевым.