

## 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 $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА

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

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

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

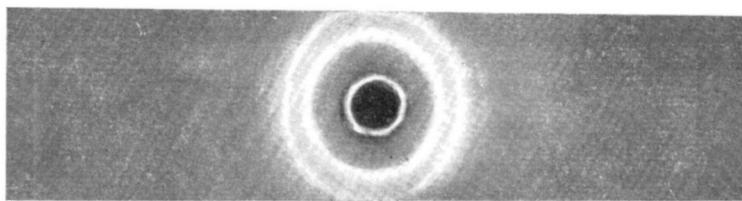
В связи с тем, что в процессе синтеза возможно образование мономеров различного изомерного строения для определения последнего был применен метод ИК-спектроскопии.

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

Наличие в спектре монометилзамещенного поли- $\alpha$ -метилстирола полос 817, 788 и 712 см<sup>-1</sup>, а также слабой полосы 766 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>; наличие слабых полос 799 и 727 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие *мета*-изомера.

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



Рентгенограмма образца перхлората поли-4-винилпиридинина, полученного полимеризацией 4-винилпиридинина в присутствии хлорной кислоты в водном растворе

К статье Г. А. Осокина и др., к стр. 821

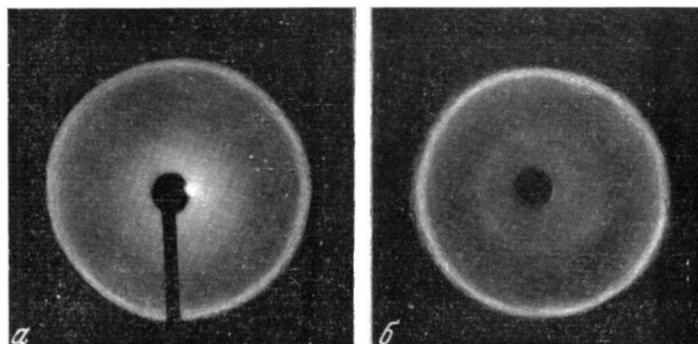


Рис. 3. Рентгенограммы образцов поликапроамида:  
а — пленка после удаления иода, б — поликапроамид, осажденный из раствора через подный комплекс. Излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр

К статье О. А. Гундер и др., к стр. 852

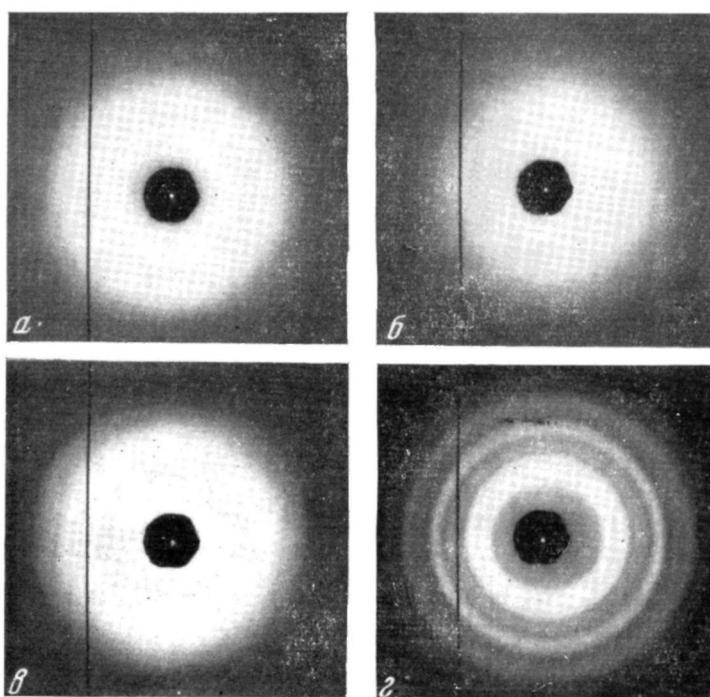


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров:  
а —  $\alpha$ -метилстиrola; б — смеси 2-, 3- и 4-метил- $\alpha$ -метилстиrolov; в — 4-изопропил- $\alpha$ -метилстиrola; г — 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстиrola

Полоса  $851\text{ cm}^{-1}$  в диметилзамещенном  $\alpha$ -метилстироле обусловлена симметричным расположением трех заместителей в 1,3,5-положениях.

Исследуемые мономеры (2-, 3-, и 4-метил-(смесь изомеров), 4-изопропил- и 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстиролы) блочной инициированной полимеризации не подвергаются, что объясняется хорошо известным экранирующим эффектом метильной группы, замещающей  $\alpha$ -водород винильной группы [6]. Поэтому полимеры получали катионной полимеризацией в

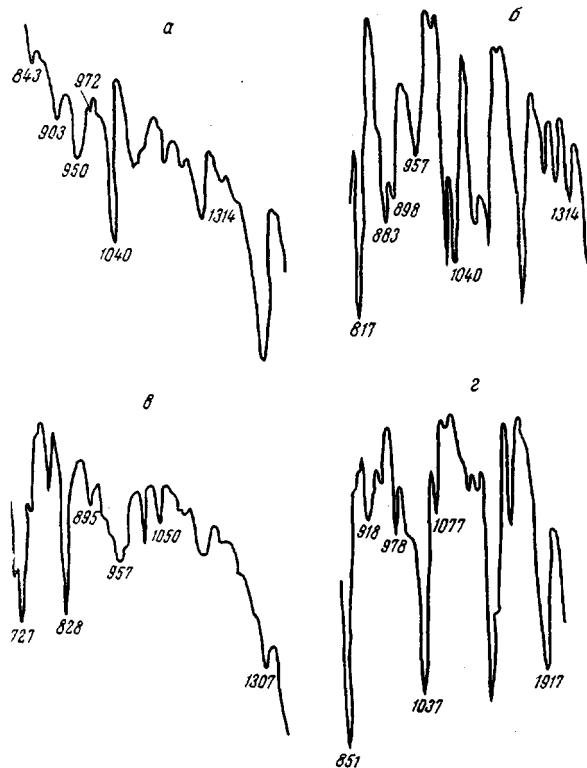


Рис. 1. ИК-спектры полимеров:  
а —  $\alpha$ -метилстирола, б — смеси 2-, 3- и 4-метил- $\alpha$ -метилстиролов; в — 4-изопропил- $\alpha$ -метилстирола; г — 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола

присутствии хлорного олова. Катионную полимеризацию указанных мономеров проводили как в массе, так и в растворе при различных температурах ( $20, 0, -20, +70$  и  $-190^\circ$ ); в качестве растворителя применяли нитробензол. При всех условиях, за исключением температуры  $-190^\circ$ , реакция протекает довольно быстро: за  $20-30$  мин. достигается  $80-90\%$ -ная степень превращения мономеров.

Было найдено, что наиболее высокий средний молекулярный вес ( $\sim 12\,000-14\,000$ ) имеют полимеры, полученные при  $-70^\circ$ . Молекулярный вес полимера 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола не измеряли, так как этот полимер не растворялся ни в одном из примененных нами органических растворителей.

Исследование ИК-спектров представляло интерес также для изучения структуры полимеров. При сравнении полученных нами ИК-спектров с литературными данными для атактического и изотактического полистирола [7] видно, что полосы, характеризующие кристаллическое состояние полистирола, наблюдаются лишь в спектре 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола (рис. 1).

Полоса  $917 \text{ см}^{-1}$  характерна для изотактического полимера; в случае атактического полимера наблюдается полоса в области более низких частот (до  $906 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре полимера 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола имеется полоса с максимумом поглощения при  $918 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает кристаллическое состояние полимера. В спектрах остальных исследуемых нами полимеров наблюдаются полосы поглощения при более низких частотах — у поли- $\alpha$ -метилстирола при  $903 \text{ см}^{-1}$ , а у полимеров 4-изопропил-, 2- и 4-метил- $\alpha$ -метилстирола — при  $898$  и  $895 \text{ см}^{-1}$ . Как известно из работы [8], вышеуказанное смещение полос наблюдается у аморфизированного полистирола. Таким образом, можно сделать заключение, что два последних полимера имеют аморфную структуру.

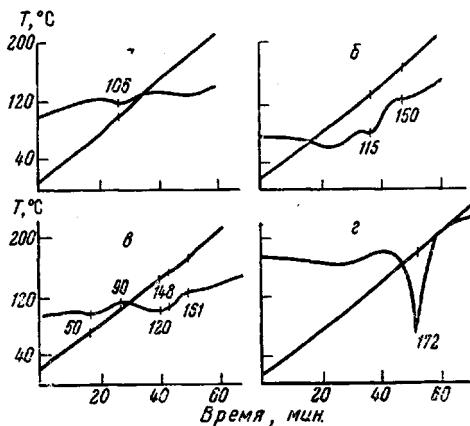


Рис. 3. Термограммы полимеров:  
а —  $\alpha$ -метилстирола; б — смеси 2-, 3- и 4-метил- $\alpha$ -метилстиролов; в — 4-изопропил- $\alpha$ -метилстирола; г — 3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола

структурными и термографическими полимерами  $\alpha$ -метилстирола, полимеров 2-, 3- и 4-изопропил- $\alpha$ -метилстирола имеют два широких диффузных гало, что указывает на аморфную структуру данных полимеров (рис. 2, а, б, в, см. вклейку к стр. 798). На рентгенограмме поли-3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола имеется много очень четких узких рефлексов, характерных для высокоупорядоченных полимерных цепей (рис. 2, г).

Это подтверждает и анализ кривых нагревания данных полимеров. Четкий эндотермический минимум, соответствующий температуре плавления  $172^\circ$ , имеет лишь поли-3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирол (рис. 3, г). На термограммах остальных полимеров ясно видны температурные интервалы размягчения (рис. 3, а, б, в).

### Выводы

Изучены условия катионной полимеризации метил-, изопропил- и диметил- $\alpha$ -метилстиролов.

Методом ИК-спектроскопии установлен изомерный состав синтезированных мономеров. На основании анализа ИК-спектров полимеров, рентгеноструктурного и термографического анализов установлена высокая кристалличность поли-3,5-диметил- $\alpha$ -метилстирола.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
монокристаллов, сцинтиляционных материалов  
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
27 XI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Даванков, И. Санто, И. М. Лило, Высокомолек. соед., 2, 223, 1963.
2. М. М. Котон, А. П. Вотинов, Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии, 14, 181, 1941.
3. Ю. Сакурода, Г. Мотидзуки, М. Мацумото, Chem. High Polymers, 20, 219, 336, 1963.

4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Я. Э. Шмуляковский, О. М. Оранская, Ж. прикл. спектроскопии, 4, 280, 1966.
6. H. Stadinger, F. Brench, Ber., 62, 442, 1929.
7. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 1208, 1959.
8. Н. А. Словохотова, З. Ф. Ильинцева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 191, 1963.

УДК 541.64-13

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИВИВКИ НА РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

*В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко,  
Викт. И. Спицын*

Разработка принципов создания модифицированных полимерных материалов с определенным микрорельефом и удельной поверхностью весьма актуальна, поскольку от этих факторов существенно зависят поверхностные свойства полимеров (адгезия, адсорбция и т. д.). Указанная задача является частью более общей проблемы получения полимеров с заранее заданными свойствами, достижимыми непосредственно в процессе синтеза.

Согласно существующим теоретическим представлениям, высокая адгезия модифицированных полимеров к металлам может быть достигнута при введении в их по-

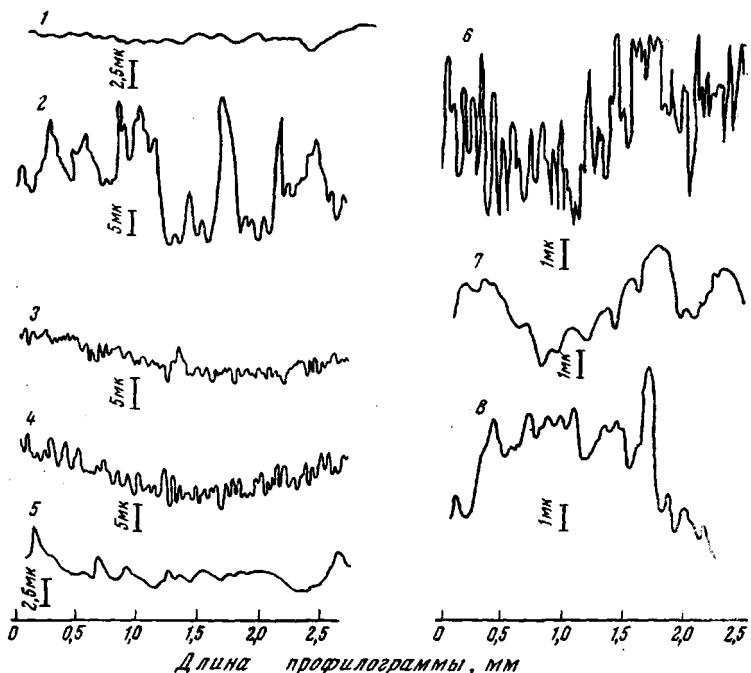


Рис. 1. Профилограммы полиэтилена, привитого из растворов ГМА в различных растворителях:

1 — непривитый полиэтилен; 2 — диэтиловый эфир (34% прививки); 3 — ацетонитрил (20% прививки); 4 — ацетон (12% прививки); 5 — тетрагидрофуран (18% прививки); 6 — этилацетат (21% прививки); 7 — толуол (26% прививки); 8 — бензой (20% прививки). Доза 0,11 Mrad

верхностные слои полярных групп. Также важно, чтобы поверхность модифицированного полимера была значительно развита и обладала определенными структурно-механическими свойствами, которые обеспечивают наилучший контакт между адгезивом и субстратом.

В ряде работ [4—3] изучалось влияние прививки мономеров, содержащих различные функциональные группы, на адгезию модифицированных пленок. Сравнение адгезии таких пленок, строго говоря, может быть проведено только в случае, когда микрорельеф и удельная поверхность привитых полимеров до некоторой степени