

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН, Ю. М. МАЛИНСКИЙ  
и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК  
ПОЛИАКРИЛАТОВ**

В настоящей работе сделана попытка применить метод измерения поверхностного давления мономолекулярных пленок на границе вода — воздух для исследования некоторых высокополимеров.

\* Поверхностное давление измерялось методом вертикальной пластинки (видоизмененным А. А. Трапезниковым<sup>(1)</sup>) с точностью до 0,15 или 0,73 дин/см, в зависимости от модуля примененной кварцевой пружины. Исследуемые вещества наносились на поверхность воды в виде бензольных (или хлороформовых) растворов при помощи микробюретки (цена деления 0,01 мл) с тонко-оттянутым кончиком. Применялись растворы с концентрацией полимера 0,08—0,12 г/л. Измерения производились при комнатной температуре.

Были исследованы монопленки полимеров метилакрилата, цетилакрилата и сополимеров этих эфиров. На рис. 1 представлены полученные при этом кривые зависимости поверхностного давления от удельной площади\*. (Кривые, относящиеся к сополимерам с высоким содержанием цетилакрилата, на рис. 1 не приведены, так как они близки к кривой чистого цетилакрилата.)

Из кривых рис. 1 видно, что монослой полиметилакрилата имеет значительно большую сжимаемость и меньшую прочность, чем монослой полицетилакрилата; удельная площадь сплошной пленки полиметилакрилата, приведенная к нулевому давлению, больше площади полицетилакрилата. Эти различия обусловлены различной величиной боковых групп в молекулах рассматриваемых полимеров.

Цепные молекулы полиакрилатов (как и многих других высокополимеров) располагаются плашмя на водной поверхности, причем карбонильные атомы кислорода являются «якорями», связывающими макромолекулу с поверхностью воды, а боковые парафиновые цепи «торчат» в воздух. Естественно, что сплошной монослой полицетилакрилата обладает большей толщиной, чем монослой полиметилакрилата и меньшей удельной площадью. При сжатии сплошной монопленки происходит выталкивание отдельных звеньев цепи; этому противодействуют не только

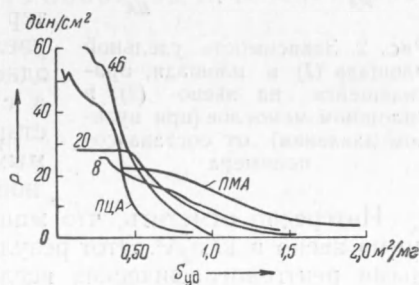


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления монослоя от удельной площади для полиакрилатов и их сополимеров. Числа у кривых указывают процентное содержание цетилакриловых звеньев у сополимера; ПМА — полиметилакрилат; ПЦА — полицетилакрилат

\* Удельной площадью монослоя мы называем выражаемую в кв. метрах площадь, занимаемую монослоем весом в 1 мг.

силы сцепления полярной группы с водой, но и силы взаимодействия между близкими боковыми цепями. При разрушении пленки также приходится преодолевать обе эти силы. Поэтому монопленки полиацетилсалицилата сжимаются и разрушаются с большим трудом, чем пленки полиметилакрилата.

Свойства пленок сополимеров рассматриваемых акрилатов являются промежуточными между свойствами однокомпонентных полимеров.

Зависимость величины удельной площади сплошной пленки (при нулевом давлении) от состава полимера изображена на рис. 2, 1. При увеличении содержания в сополимере метилакрилата от 0 до 40—50% удельная площадь изменяется незначительно. Это можно объяснить повышением гибкости цепных молекул, происходящим вследствие раздвигания и уменьшения концентрации взаимодействующих между собой громоздких цетильных групп и связанной с этим повышением возможностью более плотной упаковки молекул.

В области концентраций метилакрилата от 50 до 100 мол. % измерением удельной площади сополимера метил-цетилакрилата и кривой 1 можно пользоваться для оценки содержания в сополимере цетильных боковых групп.

Зависимость площади, приходящейся на звено, от состава полимера изображается кривой с минимумом рис. 2, 2. Такой характер зависимости можно объяснить тем, что увеличение содержания метилакрилата, с одной стороны, повышает гибкость молекул, а с другой стороны, уменьшает взаимодействие между боковыми группами и тем самым ухудшает возможность для более плотной упаковки молекул.

Интересно отметить, что минимум этой кривой соответствует площади на звено в  $17,5 \text{ \AA}^2$ . Этот результат удовлетворительно совпадает с данными рентгенографических исследований, согласно которым (2) в кристаллических парафинах на углеводородную цепь приходится площадь  $18,3—18,5 \text{ \AA}^2$ .

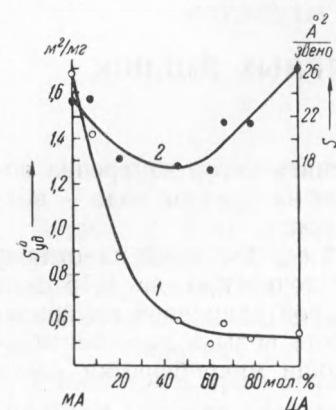


Рис. 2. Зависимость удельной площади (1) и площади, приходящейся на звено (2) в сплошном монослое (при нулевом давлении) от состава сополимера

Таблица 1

Удельная площадь сплошных монослоев полиметилакрилатов

№№ п.п.	Условия полимеризации	$S_{уд}$ , м²/мг
1	Т-ра $50^\circ$ , инициатор — ультрафиолетовое излучение, глубина превращения — несколько процентов . . . . .	1,61
2	Т-ра $50^\circ$ , инициатор — перекись бензоила, глубина превращения 50% . . . . .	1,65
3	То же, глубина превращения 30% . . . . .	1,64
4	Т-ра $50^\circ$ , полимеризация в растворе толуола, концентрация мономера 3 мол/л . . . . .	1,59
5	Губчатый полимер, полученный в чистых условиях при освещении дневным светом; слегка развальцован (для полной растворимости) . . . . .	1,66

Для выяснения чувствительности метода монослоев к разветвленности макромолекул в тех случаях, когда боковые цепи имеют ту же природу, что и главные цепи, были исследованы образцы полиметилакрилатов, по-

лученных в разных условиях. Все полимеры после полимеризации были пересажены и тщательно высушены.

В табл. 1 приведены результаты определения удельной площади сплошных монослоев (при нулевом давлении) этих полимеров; некоторые полимеры (№№ 2, 3, 4 и 5) параллельно исследовались методом светорассеяния <sup>(3)</sup>.

Удельная площадь указанных полимеров одинакова; отклонения отдельных значений не превышают ошибки опыта. Однако, результаты определения угловой асимметрии светорассеяния <sup>(3)</sup>, а также кинетические данные указывают на то, что полимер № 4 является линейным, а полимеры №№ 3 и 2 — разветвленными в различной степени.

Повидимому, сравнительно небольшие различия концентрации узлов в разветвленных молекулах полимеров лишь ничтожно меняют плотность упаковки полимера и поэтому не могут быть замечены методом мономолекулярных пленок.

Интересно отметить, что губчатый полимер (№ 5) после пропускания несколько раз сквозь холодные вальцы приобрел растворимость и имел удельную площадь, не отличающуюся от площади остальных полимеров. Возможно, что губчатый полимер образуется за счет сшивания молекул полимера небольшим количеством связей.

Поступило  
18 III 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Трапезников, ЖФХ, 19, 228 (1945). <sup>2</sup> А. Müller, Proc. Roy. Soc., A 114, 542 (1927); A 120, 437 (1928). <sup>3</sup> И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, ДАН, 94, 289 (1954).