

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ  
МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова*

Вопрос о влиянии стереоспецифичности [1, 2] полимера на физические свойства его молекул важен не только с общетеоретической точки зрения, но имеет и существенное практическое значение, поскольку нахождение молекулярных характеристик (свойств), чувствительных к стереоизомерии цепи, позволило бы создать количественный метод оценки степени стереорегулярности.

Как известно, суждение о регулярности строения молекулярной цепи полимера чаще всего делается на основании данных о его способности к кристаллизации.

Однако способность к кристаллизации определяется, по-видимому, не только стереорегулярностью цепи, но также зависит от физико-химических условий, в которых находятся молекулы в полимерном образце (межмолекулярное взаимодействие, водородные связи, распределение однородных участков по цепи и т. п.). Поэтому не всякий стереорегулярный полимер может быть обычными способами переведен в кристаллическое состояние [3—5].

В связи с этим особый интерес представляют методы исследования стереорегулярности, основанные на непосредственном изучении свойств индивидуальных молекул, зависящих от строения последних и мало подверженных влиянию вторичных факторов. Наиболее благоприятные условия для такого изучения обеспечивает метод растворов, ибо независимо от того, находилось ли растворимое вещество в аморфном или кристаллическом состоянии, свойства раствора, при достаточном его разбавлении, наиболее непосредственно могут отражать свойства индивидуальной молекулы.

Статистическая теория полимерных цепей показывает, что стереоспецифичность строения цепи в принципе может влиять на конформацию и дипольный момент последней, изменяя ее гибкость (степень свернутости) [6—8]. Однако экспериментальные работы не обнаружили различия в размерах и гидродинамических свойствах макромолекул изотактического и атактического полистирола [9—13], полипропилена [14—17] и полиметилметакрилата [18] в растворе. Экспериментальные указания на некоторое (20%) превышение дипольного момента изотактического полистирола над моментом атактического имеются лишь в одной работе [19]. Однако для достоверности этого вывода требуются его дальнейшие экспериментальные подтверждения.

Другая возможность исследования стереоспецифичности полимера открывается при использовании оптической анизотропии его молекул — свойства, по нашему мнению, более чувствительного к строению молекулярной цепи, нежели ее размеры.

Действительно, как показывает статистическая теория [20, 21] условия внутреннего вращения (а следовательно, и стереоизомерия), влияя на гибкость (т. е. размеры) полимерных цепей, будут сказываться и на их

оптической анизотропии. При этом можно ожидать, что изменение геометрических свойств молекул, вызванное стереорегулярностью, по порядку величины будет близким к соответствующим «конформационным» изменениям их оптической анизотропии (пропорциональность величин геометрического и оптического сегментов).

Однако нам представляется, что, кроме такого «конформационного» влияния, стереорегулярность цепи может непосредственно влиять на оптические свойства мономерного звена, а следовательно, и всей молекулы, практически не изменяя гибкости, т. е. размеров основной цепи.

Наглядную иллюстрацию чувствительности оптической анизотропии молекул к строению мономерного звена дают опыты по изучению оптических свойств ряда полиметакрилатов, отличающихся строением боковой эфирной группы. Оказывается, что размеры молекулярных цепей различных производных отличаются лишь на 10—20% [22, 23], тогда как их оптическая анизотропия может различаться по величине в десятки раз и быть противоположной по знаку [24—28].

В свете изложенного выше в недавно опубликованной работе [29] нами были проведены опыты по сравнительному изучению двойного лучепреломления в потоке растворов атактического и изотактического полистирола. Эти опыты обнаружили значительную разницу (более 50%) в оптической анизотропии молекул изотактического и атактического образцов при равенстве гибкостей их молекулярных цепей. Этот результат доказывает наличие непосредственного влияния стереорегулярности на оптические свойства мономерного звена; в случае полистирола это влияние, по-видимому, приводит к торможению вращательных колебаний боковых фенильных групп цепи при переходе от атактической к изотактической структуре.

При этом, однако, возникает вопрос, не является ли чувствительность анизотропии макромолекул к стереорегулярности ее строения специфическим свойством полистирола и в какой мере это свойство может быть присуще другим полимерам, структура молекул которых не сходна со структурой молекулярных цепей полистирола.

В настоящей работе вопрос о влиянии стереорегулярности молекулярной цепи на ее оптическую анизотропию изучается на примере другого образца — полиметилметакрилата (ПММА) — полимера, резко отличающегося по своей структуре от полистирола.

### Исследуемые образцы и методика

Оптическая анизотропия ПММА определялась путем измерения двойного лучепреломления в потоке его растворов в бензоле. Применявшаяся методика описана в других работах [30].

Исследуемый нами изотактический ПММА (образец А) получен Куротковым методом гомогенной каталитической полимеризации в нейтральной среде (толуол) в присутствии металлоорганического катализатора [4]. Температура стеклования этого полимера, определенная по его фотоэластическим свойствам, была  $\sim 50^\circ$ .

Для сравнительного исследования был использован также обычный атактический ПММА (образец В), полученный по радикальному механизму в присутствии перекиси бензоила. Его температура стеклования близка к  $110^\circ$ . Молекулярный вес этого образца, определенный по характеристической вязкости в бензоле по формуле [31]

$$[\eta] = 0,468 \cdot 10^{-4} M^{0,77} \quad (1)$$

оказался равным  $5,2 \cdot 10^5$ . Этот полимер был исследован в нефракционированном состоянии.

Кроме того, был исследован еще один образец ПММА, полученный Коротковым [4] также на металлоорганическом катализаторе, но в щелочной среде (аммиак). Его температура стеклования несколько выше  $110^\circ$  (образец С).

Предварительное изучение двойного лучепреломления в потоке растворов изотактического ПММА в бензоле показало наличие в растворе коллоидных примесей, приводивших к причудливой зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  от градиента скорости  $g$ . В области малых  $g$

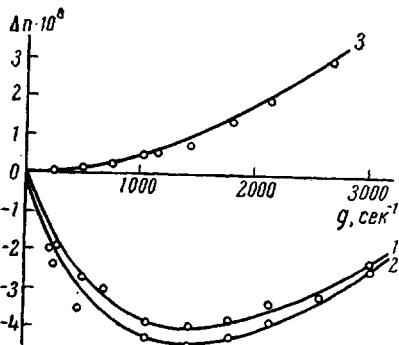


Рис. 1. Динамическое двойное лучепреломление нефракционированного изотактического ПММА в бензоле:

1 — до центрифугирования, 2 — после центрифугирования; 3 — после нагревания до  $+55^\circ$

двулучепреломление весьма значительно по величине и отрицательно по знаку. С ростом  $g$  оно переходит в область положительных значений. Такая зависимость характерна для полидисперсной системы, содержащей, кроме растворенных макромолекул (положительная анизотропия), кристаллические коллоидные частицы, имеющие отрицательную анизотропию. Иллюстрацией служит рис. 1. Роль нерастворимых кристаллитов в наблюдаемом двулучепреломлении может быть уменьшена переосаждением, центрифугированием и длительным нагреванием раствора.

Поэтому для количественного исследования изотактического ПММА был фракционирован дробным осаждением гексаном из бензола. Было

получено восемь фракций, которые в дальнейшем очищали многократным переосаждением. Кроме того, их растворы подвергали центрифугированию и длительному нагреванию. В молекулярной природе получаемых бензольных растворов (отсутствие коллоидных примесей) можно

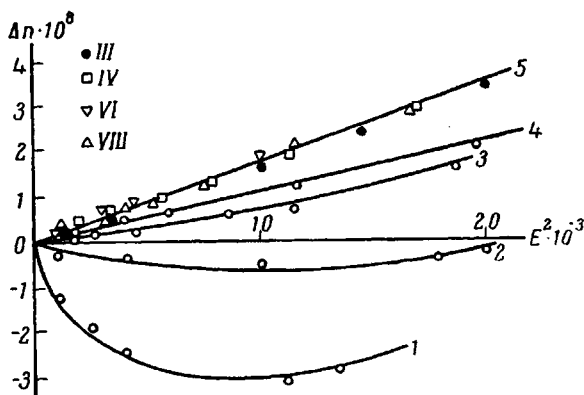


Рис. 2. Керр-эффект изотактического ПММА в бензоле:

1 — фракция I; 2 — II; 3 — I/3; 4 — I/3 после центрифугирования; 5 — бензол и фракции III, IV, VI, VIII в бензоле

было убедиться путем изучения их двойного лучепреломления в электрическом поле (эффект Керра). На рис. 2 представлена зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности  $E^2$  приложенного электрического поля для чистого бензола (прямая 5) и 0,1%-ных растворов в бензоле ряда фракций изотактического ПММА.

Для растворов высокомолекулярных фракций (I и II), как и в динамическом двойном лучепреломлении, в области малых  $E$  эффект Керра отрицателен и меняет знак с ростом  $E$ , что указывает на наличие в растворе

Таблица 1

Молекулярные веса образцов ПММА, характеристические значения вязкости  $[\eta]$  и двойного лучепреломления  $[n]$  их бензольных растворов и сегментная анизотропия  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  их молекул

Полимер	Фракция	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$[n] \cdot 10^6$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$ см <sup>3</sup>
Изотак- тический (А)	III	3,2	82	1,86	2,19	26,1
	IV	2,0	58	1,20	2,07	24,7
	VII	1,15	37	0,72	1,94	23,2
	VIII	0,8	28	0,50	1,78	21,3
(С)	III	4,7	66	0,09	0,13	1,4
Атактиче- ский (В)	Нефрак- циониро- ванный	5,2	120	0,18	0,15	1,8

коллоидных, оптически отрицательно-анизотропных частиц (кристаллитов). Этот эффект менее заметен для фракции 1/3, полученной вторичным расфракционированием фракции I.

В более низкомолекулярных фракциях (III—VIII) эффект коллоидных примесей отсутствует и их бензольные растворы обнаруживают нормальную зависимость  $\Delta n = f(E^2)$  — точки группируются вблизи прямой, соответствующей чистому бензолу. Критерием чистоты растворов также служило их нормальное поведение в явлениях светорассеяния и динамического двойного лучепреломления. Так как в первых двух фракциях мы не достигли необходимой степени очистки, они были исключены из дальнейшего количественного изучения. Образец С был также расфракционирован на 10 фракций. Растворы этих фракций не обнаружили аномалий в оптических свойствах и имели молекулярную природу.

Молекулярные веса исследуемых фракций были определены по светорассеянию их растворов в ацетоне и этилацетате [18] (см. табл. 1).

### Полученные результаты

Для определения оптической анизотропии молекул было исследовано двойное лучепреломление в потоке бензольных растворов полимера В и ряда фракций образцов А и С.

Для всех хорошо очищенных растворов зависимость  $\Delta n = f(g)$  оказалась нормальной — точки ложатся на прямые, проходящие через начало координат. В качестве примера на рис. 3 эта зависимость представлена для фракции III образца А. Во всех случаях двойное лучепреломление положительно.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n/g\eta_0c$  ( $\eta_0$  — вязкость растворителя) растворов всех исследованных образцов. Для образцов В и С наблюдаемый эффект весьма мал и измерения ведутся в области значительных концентраций. Поэтому для кривой 5 масштаб по оси абсцисс уменьшен в четыре раза.

Характеристические значения двойного лучепреломления

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta n}{g\eta_0c} \right),$$

найденные экстраполяцией прямых рис. 4 к области  $c \rightarrow 0$ , приведены в табл. 1 (столбец 5).

Ввиду значительного разброса точек рис. 4, осложняющего надежную экстраполяцию, мы применили метод Петерлина [32], откладывая наблюдаемые значения  $\Delta n$  как функцию сдвигающего напряжения в растворе  $g(\eta - \eta_0)$  (где  $\eta$  — вязкость раствора). Результаты представлены на рис. 5.

Для каждого из исследуемых образцов (А, В и С) независимо от его молекулярного веса и концентрации точки группируются около прямой, наклон которой  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  дает отношение  $[n]/[\eta]$  характеристических значений двойного лучепреломления  $[n]$  и вязкости  $[\eta]$  образца в бензоле. Найденные таким образом значения  $[n]/[\eta]$  в пределах погрешности опыта совпадают с величинами, полученными непосредственным делением значений  $[n]$  и  $[\eta]$ , помещенных соответственно в 5-м и 4-м столбцах табл. 1. Отношения  $[n]/[\eta]$  приведены в 6-м столбце табл. 1.

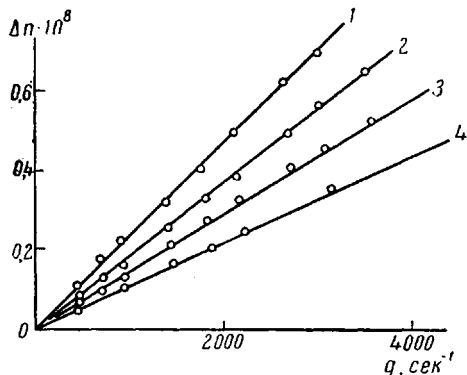


Рис. 3

Рис. 3. Динамическое двойное лучепреломление фракции изотактического ПММА в бензоле

1 —  $c = 1,00$ ; 2 —  $0,80$ ; 3 —  $0,60$ ; 4 —  $0,40$  г/100 см<sup>3</sup>

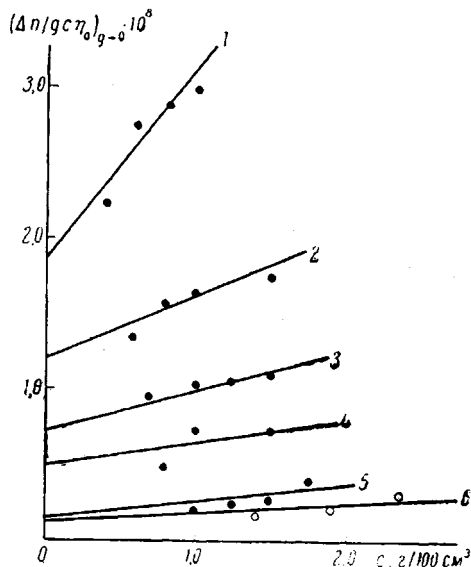


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления растворов ПММА в бензоле

1 — фракция III; 2 — IV; 3 — VII; 4 — VIII образец А; 5 — образец В; 6 — образец С.  
Для кривой 6 значения концентрации (по оси абсцисс) уменьшены в четыре раза

Как известно, для раствора полимера в растворителе с показателем преломления  $n_s$ , совпадающим с показателем преломления полимера  $n_k$ , эффект формы [33] отсутствует и наблюдаемое на опыте отношение  $[n]/[\eta]$  непосредственно позволяет вычислить сегментную анизотропию  $\alpha_1 - \alpha_2$  макромолекулы по уравнению [34]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot \frac{1}{kT} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (2)$$

Для растворов ПММА в бензоле условие  $n_k = n_s$  выполняется ( $n_k = n_s = 1,5$ ) и, следовательно, уравнение (2) может быть использовано.

Значения  $\alpha_1 - \alpha_2$ , полученные по (2), приведены в 7-м столбце табл. 1.

Мы видим, что сегментная анизотропия образца С мало отличается от анизотропии атактического полимера В.

Напротив, величина  $\alpha_1 - \alpha_2$ , найденная для полимера А, практически совпадая для различных его фракций, более чем на порядок превышает сегментную анизотропию атактического ПММА.

Для выяснения возможного влияния стереорегулярности на конформацию молекулярной цепи был исследован также эффект формы в растворах образца А.

С этой целью изучалось динамическое двойное лучепреломление (III) и (VII) фракций этого полимера в этилацетате ( $n_s = 1,372$ ).

Найденная концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n/gc\eta_0$  представлена на рис. 6. Характеристические

значения двойного лучепреломления  $[n]$ , полученные экстраполяцией кривых рис. 6 для двух исследованных фракций, оказались равными соответственно  $1,86 \cdot 10^{-8}$  и  $0,72 \cdot 10^{-8}$ .

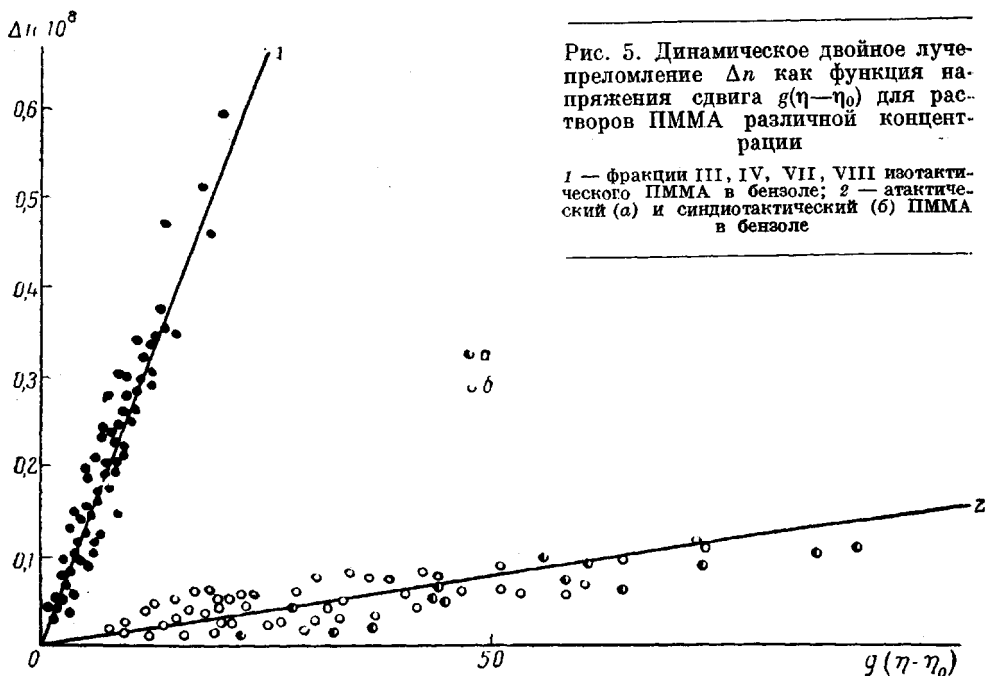


Рис. 5. Динамическое двойное лучепреломление  $\Delta n$  как функция напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для растворов ПММА различной концентрации

1 — фракции III, IV, VII, VIII изотактического ПММА в бензоле; 2 — атактический (а) и синдиотактический (б) ПММА в бензоле

Двойное лучепреломление формы  $[n]_f$  этих фракций могло быть определено по известным  $[n]$  и  $\alpha_1 - \alpha_2$  по формуле:

$$[n]_f = [n] - \frac{45(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} \cdot [\eta] \cdot (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

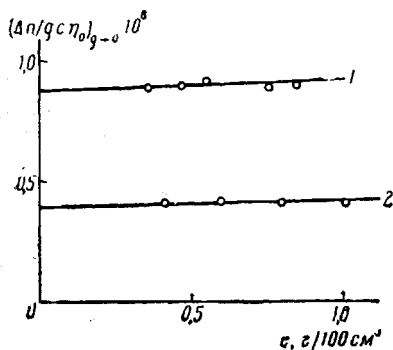


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $(\Delta n/gc\eta_0)_{g \rightarrow 0} = f(c)$  для фракций III и IV изотактического ПММА в этилацетате

1 — фракция III; 2 — VII

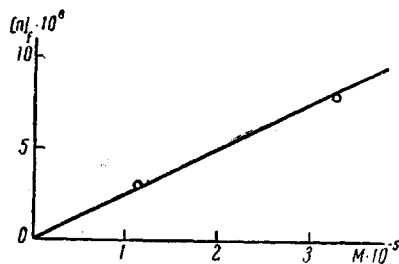


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость  $[n]_f = f(M)$  для фракций изотактического ПММА в этилацетате

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость в этилацетате, для двух исследованных фракций равная соответственно  $82$  и  $37 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Подстановка в (3) экспериментальных величин  $[n]$ ,  $[\eta]$  и  $\alpha_1 - \alpha_2$  приводит к значениям  $[n]_f$ , представленным на рис. 7 в зависимости от

молекулярного веса  $M$  фракций. Полученные две точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат в соответствии с теоретическим уравнением [33]:

$$[n]_f = \frac{1}{120\pi\rho^2RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \cdot f(p) \cdot M, \quad (4)$$

где  $\rho$  — плотность полимера, а  $f(p)$  — функция отношения двух главных геометрических осей молекулярного клубка.

Наклон прямой рис. 7 определяет численное значение  $f(p)$ , которое оказывается равным  $f(p) = 45$ , что соответствует степени геометрической асимметрии макромолекулы  $p = 2,9$ .

### Обсуждение результатов

**А. Стереоспецифичность и конформация полимерной цепи.** В недавно опубликованной работе [18] путем нефелометрических и вискозиметрических исследований было показано, что формула (1) правильно описывает соотношение между молекулярным весом и характеристической вязкостью фракций не только для атактического [31], но и для стереорегулярного ПММА.

Это значит, что средние (гидродинамические) размеры молекулярных цепей ПММА не меняются с изменением стереорегулярности полимера.

Опыты, описанные выше, позволяют сделать сопоставление не только средних размеров, но и асимметрии формы молекулярных клубков изотактического и атактического ПММА.

В одной из цитированных работ [26] подробным исследованием эффекта формы атактического полимера для растворов в различных растворителях были найдены значения  $f(p)$  от 40 до 45 и соответственно для  $p$  от 2,8 до 2,9, т. е. результаты, совпадающие с данными, полученными для изотактического ПММА.

Таким образом, мы можем утверждать, что не только средние размеры, но и конформация (асимметрия формы) молекулярных клубков ПММА в растворе не чувствительна к стереорегулярности полимера.

**Б. Стереоспецифичность и оптическая анизотропия цепи.** Более чем десятикратное превышение сегментной анизотропии  $\alpha_1 - \alpha_2$  изотактического образца (А) над анизотропией атактического полимера (данные табл. 1) не может быть объяснено изменением конформационных характеристик молекулярной цепи при переходе от нерегулярной структуры к регулярной, поскольку ни средние размеры, ни асимметрия формы молекул при этом не меняются.

Очевидно, как и в случае полистирола [29], причину этих различий следует искать во влиянии стереорегулярности на оптические свойства мономерного звена цепи.

Оценить величину этого влияния можно, воспользовавшись методом Куна [20] и считая, что число мономерных звеньев в геометрическом и оптическом сегментах совпадают [24, 25].

Тогда легко получаем:

$$\frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{a_{\parallel} - a_{\perp}} = \frac{h_{\theta}^2}{2\nu b^2}. \quad (5)$$

Здесь  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  — разность двух главных поляризуемостей мономерного звена, в системе координат 1, 2, 3, связанной с поливиниловой трансцепочкой (рис. 8),  $\nu$  — число валентных связей в цепи,  $b$  — «гидродинамическая» длина связи,  $\overline{h_{\theta}^2}$  — средний квадрат статистической длины цепи в  $\theta$ -точке.

Для поливиниловой цепи с тетраэдрическим валентным углом ( $\vartheta = 35,5^\circ$ ), выражение (5) переходит в (6):

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{a_{\parallel} - a_{\perp}} = 1,5 \frac{\overline{h_0^2}}{h_f^2}, \quad (6)$$

где  $\overline{h_f^2}$  — средний квадрат статистической длины поливиниловой цепи при свободном вращении вокруг валентных связей.

По данным опыта, для ПММА (атактического [35] и изотактического [18]) следует положить  $\overline{h_0^2}/h_f^2 \approx 5$ , откуда находим

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 7,5(a_{\parallel} - a_{\perp}). \quad (7)$$

Используя экспериментальные значения сегментной анизотропии  $\alpha_1 - \alpha_2$  для трех исследованных образцов (А, В и С), помещенные в табл. 1, по уравнению (7) можно вычислить величины  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  для этих образцов. Результаты приведены в табл. 2.

Различие в величинах  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  для образцов В и С лежит в пределах погрешности опыта, тогда как для изотактического образца А анизотропия мономерного звена в 14 раз превосходит анизотропию звена атактического полимера В.

При обсуждении вопроса о возможных причинах столь резкого влияния стереоспецифичности на оптические свойства мономерного звена цепи необходимо напомнить некоторые результаты, полученные при изучении оптической анизотропии атактического ПММА [24, 25].

Если принять в качестве модели молекулы ПММА плоскую трансцепочку с тетраэдрическим валентным углом  $\pi - 2\vartheta$  (см. рис. 8) и далее допустить, что в боковой эфирной группе отсутствует вращение вокруг валентных связей (т. е. что эта группа лежит в плоскости 2—3 рис. 8), то легко показать (пользуясь схемой аддитивности поляризуемостей связей [36]), что мономерное звено такой молекулы должно иметь значительную отрицательную оптическую анизотропию:

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = a_1 - \frac{1}{2}(a_2 + a_3) = -16 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

Однако этот вывод противоречит экспериментальным данным: молекула атактического ПММА обладает весьма незначительной, однако вполне измеримой положительной анизотропией.

Поэтому приходится отказаться от допущения о жесткости эфирной группы и предположить, что атомы ее выходят из плоскости 2—3 за счет вращения вокруг валентных связей. При этом для объяснения наблюдаемой на опыте величины  $a_{\parallel} - a_{\perp} \approx +0,2 \cdot 10^{-25}$  для атактического ПММА в указанной выше модели приходится принять наличие значительной свободы вращения вокруг связей С—С и С—О эфирной группы (в смысле эквивалентности всех азимутальных положений групп при их вращении).

Этому качественному результату, в свете некоторых новых данных [37], может быть придана несколько большая количественная определенность.

Изучение двойного лучепреломления в потоке растворов полиизобутилена [37, 38] показывает наличие значительной положительной анизотропии поляризуемости его молекул ( $\alpha_1 - \alpha_2 = 50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ), что совершенно несовместимо с представлениями о тетраэдрическом валентном угле в

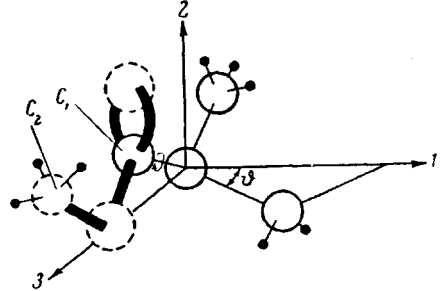


Рис. 8. Мономерное звено ПММА



его молекулярных цепях (которые в последнем случае должны быть оптически изотропными). Поэтому для объяснения причин найденной положительной анизотропии было сделано предположение об искажении (раскрытии) валентного угла в цепи полиизобутилена ( $\pi-2\theta$  на рис. 8).

Таблица 2

Сегментная анизотропия и вращение боковых групп в молекулярных цепях ПММА в различных состояниях

Полимер	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^2$	$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{25} \text{ см}^2$	$\Delta\alpha \cdot 10^{25} \text{ см}^2$	$\cos^2 \varphi$	$\varphi$
Полиизобутилен	50	6,7	—	—	—
ПММА (А)	25	3,3	-3,4	0,50	45°
То же (В)	1,8	0,24	-6,5	0,63	37°,5
» » (С)	1,4	0,19	-6,5	0,63	37°,5
» » 190°(В)	1,6	0,22	-6,5	0,63	37°,5
» » 110°(В)	1,4 <sup>1</sup>	0,19	-6,9	0,64	36°,5
» » (А) в кристалле	<0	<0	<-6,7	>0,635	<37°

<sup>1</sup> По данным работы [24].

Не входя в дискуссию о том, в какой мере это предположение может дать полное количественное объяснение анизотропии полиизобутилена, следует обратить внимание на близость структуры основной цепи и ближайших к ней групп в молекулах ПММА и полиизобутилена. Поэтому можно ожидать, что искажения валентных углов, предполагаемые в цепи полиизобутилена, в результате взаимодействия боковых групп, в равной мере будут иметь место в цепи ПММА. Следовательно, при интерпретации анизотропии ПММА естественно исходить из предполагаемой структуры и результатов, полученных для полиизобутилена.

Как наглядно иллюстрирует рис. 8, мономерное звено ПММА отличается от звена полиизобутилена наличием двух атомов кислорода и дополнительного атома углерода  $C_2$  (эти «избыточные» атомы изображены пунктиром) в одной из боковых групп. Связанные с этим изменения в поляризуемости мономера определяются характером и направлением вводимых при этом новых и изменением старых валентных связей.

В рассматриваемом случае такими связями являются: 1) вводятся две связи  $C-O$  (изображены толстыми линиями); 2) вводится одна двойная связь  $C=O$  (толстые линии); 3) три тетраэдрически направленные связи  $C-H$  переносятся с атома  $C_1$  (у полиизобутилена) на атом  $C_2$  (у ПММА).

Как легко видеть из рис. 8, перенос связей 3 ( $C-H$ ) не меняет поляризуемости звена, независимо от того, находится ли эфирная группа в плоскости 2—3 или, как целое, вращается вокруг связи  $C-C$  с основной цепью.

Таким образом, изменения в поляризуемости мономера при переходе от полиизобутилена к ПММА определяются связями, указанными в 1) и 2).

Влияние связей  $C-O$  и  $C=O$ , очевидно, зависит от их направлений в пространстве, поэтому для количественной оценки этого влияния следует исходить из определенной модели для группы  $H_3COC=O$ . В качестве таковой мы примем жесткую плоскую конформацию с тетраэдрическим углом ( $109^\circ$ ) между связями  $C-O-C-C$  и углом  $125,5^\circ$ , между связями  $O=C-O$ . Если далее предположить, что группа может выходить из плоскости 2—3 путем вращения вокруг связи  $C-C$  с основной цепью, то нетрудно показать, что доля анизотропии мономерного

звена  $\Delta a$ , вносимая связями  $C = O$  и  $2(C - O)$ , приближенно равна:

$$\Delta a \approx \Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) \approx b_2 - \frac{b_1 + b_3}{2} + \frac{3}{2}(b_3 - b_2) \cos^2 \varphi. \quad (8)$$

Здесь  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  — поляризуемости совокупности связей  $C = O$  и  $2(CO)$  относительно ортогональных осей, связанных с группой:  $b_1$  — в направлении связи вращения  $C - C$ ;  $b_2$  — в плоскости группы;  $b_3$  — в направлении нормали к плоскости группы.  $\varphi$  — угол, образованный плоскостью группы с плоскостью 2—3.

Используя значения главных поляризуемостей связей  $C = O$  и  $C - O$  [36], находим:  $b_1 = 55 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ;  $b_2 = 57 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и  $b_3 = 40 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Величина  $\Delta a$ , очевидно, является теоретическим значением разности между анизотропией мономерного звена ПММА и анизотропией звена полиизобутилена.

Экспериментальное значение анизотропии мономерного звена полиизобутилена (так же, как и для ПММА) получается из измеренной сегментной анизотропии  $\alpha_1 - \alpha_2$  по уравнению [7]. Эти величины приведены в табл. 2.

В четвертом столбце табл. 2 помещены значения  $\Delta a$ , полученные вычитанием величины  $6,7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  из величин  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  для исследуемого образца.

В пятом и шестом столбцах приведены значения  $\cos^2 \varphi$  и  $\varphi$ , найденные по известным величинам  $\Delta a$  по уравнению (8).

В табл. 2 приведены также данные, полученные в другой работе [24] при изучении температурного хода фотоэластического эффекта в атактическом ПММА (в интервале температур от 110 до 190°). Последняя строка таблицы служит для иллюстрации оптических свойств образца А в кристаллическом состоянии.

Сравнивая результаты, полученные для трех исследованных образцов А, В и С, мы видим, что резкое возрастание анизотропии при переходе от атактической формы к изотактической легко объясняется при помощи принятой модели изменением характера вращения в боковой эфирной группе ПММА; для этого достаточно увеличения угла  $\varphi$  от 37,5 до 45°.

При этом следует иметь в виду, что значение  $\cos^2 \varphi = 0,5$ , полученное для среднего квадрата косинуса для образца А, отнюдь не следует считать признаком свободного вращения эфирной группы. В действительности, плоскость группы может быть наклонна под этим углом к плоскости 2—3, совершая лишь вращательное качание. Впрочем, детальное обсуждение этого вопроса вряд ли целесообразно, поскольку выбранная модель является одной из возможных альтернатив (в частности, в ней не учтена возможность вращения вокруг связи  $C - O^1$ ). Во всяком случае, ясно, что всякое удаление атомов эфирной группы из плоскости 2—3 должно приводить к увеличению положительной анизотропии полимера, что и наблюдается на опыте.

В свете этих выводов следует, очевидно, рассматривать и изменение фотоэластических свойств атактического ПММА при возрастании температуры от  $T_c$  (110°) до 200° [24]. Найденному изменению величины и знака фотоэластического коэффициента, а следовательно и  $a_{\parallel} - a_{\perp}$ , соответствует ничтожное изменение угла  $\varphi$  (на 1°) в сторону его увеличения.

При этом уменьшение порядка в боковой группе с повышением температуры изменяет оптические свойства в ту же сторону, что и переход от нерегулярной структуры к стереорегулярной. В отсутствие противоречия в этих фактах легко убедиться, если учесть, что во втором случае мы имеем дело не с разупорядочением, а с переходом к порядку нового типа, ко-

<sup>1</sup> Можно, например, вместо модели, изображенной на рис. 8, принять плоскую трансконформацию в расположении связи  $O - CH_3$  относительно связи  $C = O$ . В этом случае углы  $\varphi$  окажутся несколько меньшими, но разница в их значениях для различных образцов ПММА, указанных в табл. 2, практически не изменяется.

торый может обеспечивать большую гибкость молекулярных цепей (как это непосредственно следует из сравнения  $T_c$  для атактика и изотактика).

Описанные выше опыты (рис. 1 и 2) показали, что оптическая анизотропия кристаллов изотактического ПММА отрицательна. Этот факт указывает на сходство конформаций, принимаемых боковой группой молекулы при кристаллизации стереорегулярного полимера и у атактика вблизи температуры стеклования. Возможное значение угла  $\phi$  в кристаллической фазе указано в табл. 2.

Наши опыты не обнаруживают какого-либо отличия оптических свойств образца С от оптических свойств радикального атактического ПММА. По условиям его получения [4] следует ожидать, что полимер С имеет синдиотактическую структуру [3, 39].

Если это так, то полученные результаты следует рассматривать как указание на отсутствие заметного различия в строении цепей атактического и синдиотактического ПММА.

Резкое различие в оптических свойствах мономерных звеньев изотактического и атактического ПММА показывает, что исследование двойного лучепреломления может служить весьма чувствительным методом определения степени стереорегулярности цепей этого полимера.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность А. А. Короткову и С. П. Миценгендлер за предоставление образцов для исследования.

### Выводы

1. Исследовано двойное лучепреломление в потоке растворов ряда фракций трех образцов полиметилметакрилата (ПММА): изотактического (А), атактического (В) и синдиотактического (С).

2. Измерением эффекта формы показано, что стереорегулярность не влияет не только на средние размеры, но и на конформацию (асимметрию формы) молекулярных цепей ПММА в этилацетате.

3. Обнаружена весьма большая чувствительность оптической анизотропии молекулярной цепи к ее стереорегулярности: анизотропия молекул изотактического полимера в 14 раз превышает анизотропию атактического образца. Это обстоятельство позволяет рассматривать двойное лучепреломление в потоке как чувствительный метод изучения степени стереорегулярности полимера.

4. Обсуждение этого результата приводит к выводу, что наблюдаемое различие определяется влиянием стереорегулярности на оптические свойства мономерного звена полимерной цепи. Возрастание анизотропии при переходе от атактической формы к изотактической объясняется изменением характера вращений вокруг валентных связей в боковой эфирной группе ПММА.

5. Опыт не обнаруживает различий в оптических свойствах атактического и синдиотактического ПММА. Этот результат указывает на близость микроструктур молекул этих образцов.

Физический институт  
Ленинградского государственного  
университета

Поступила в редакцию  
19 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., **16**, 143, 1955.
2. G. Natta, Makromolek. Chem., **16**, 213, 1955.
3. G. Goode, Доклад на Гордоновской конференции, 1958.
4. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., **1**, 1319, 1959.
5. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, Makromolek. Chem., **28**, 253, 1958.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, **28**, 213, 1954.

7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 24, 1998, 1954.
8. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физики, 27, 2744, 1957.
9. F. W. Peaker, J. Polymer Sci., 22, 25, 1956.
10. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.
11. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 20, 37, 1956.
12. F. Ang, J. Polymer Sci., 25, 126, 1957.
13. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem., 68, 1586, 1958.
14. F. Ciampa, Chim. et industrie, 38, 298, 1956.
15. F. Ang, H. Mark, Monatsh. Chem., 88, 427, 1957.
16. R. Chiang, J. Polymer Sci., 28, 235, 1958.
17. F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 28, 250, 1958.
18. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1045, 1960.
19. W. Krigbaum, A. Roig, J. chem. Phys., 31, 544, 1959.
20. W. Kuhn, F. Grun, Kolloid.-Zs., 101, 248, 1942.
21. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физики, 28, 801, 1958.
22. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
23. В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.
24. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.
25. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
26. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксп. и теорет. физики, 30, 649, 1956.
27. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Ж. техн. физики, 29, 885, 1959.
28. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
29. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
30. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теор. физики, 23, 690, 1952.
31. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теор. физики, 26, 351, 1954.
32. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
33. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
34. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 29, 71, 1946.
35. S. N. Chinai, J. D. Matlack, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
36. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940.
37. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. Н. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
38. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Ж. эксп. и теор. физики, 15, 283, 1945.
39. T. Fox, W. Godde, J. Polymer Sci., 31, 173, 1958.

## THE STEREOREGULARITY AND OPTICAL ANISOTROPY OF POLYMETHYLMETHACRYLATE MOLECULES

V. N. Tsvetkov, N. N. Boitsova

### Summary

The flow birefringence has been investigated of solutions of isotactic, atactic and syndiotactic specimens of polymethylmethacrylate (PMMA). The stereoregularity of PMMA has been shown to exert no appreciable influence on the form asymmetry of its molecules in solution. It has been found that the optical anisotropy of macromolecules of isotactic PMMA is 14 times that of the atactic specimen. This is due to the change in nature of the rotation about the valence bonds in the ester side groups of the PMMA chains on passing from the atactic to the isotactic structure. Experiments do not reveal any difference between the optical properties of atactic and syndiotactic PMMA. This indicates a similarity in the microstructures of the specimens.