

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

№ 4

1962

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛИ-*n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

### II. ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПОЛИ-*n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

*B. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина*

Влияние стереорегулярности полимерной цепи на ее оптическую анизотропию, впервые обнаруженное при сравнительном изучении динамического двойного лучепреломления растворов атактического и изотактического полистиролов [1], позднее подробно исследовалось в стереоизомерах полиметилметакрилата как посредством динамического двойного лучепреломления в растворах [2], так и фотоэластическим методом [3] в пленках.

Оптическая анизотропия макромолекул полиметилметакрилата оказалась еще более чувствительной к стереоизомерии цепи, нежели у полистирола.

Настоящая работа является продолжением этих исследований для случая стереоизомеров поли-*n*-бутилметакрилата (ПБМА).

#### Образцы и методика

Атактический образец ПБМА был получен методом радикальной полимеризации БМА при 20° в присутствии 0,10 перекиси бензоила. Нами исследовались фракции этого образца, полученные дробным осаждением метанолом из растворов в ацетоне.

Синдиотактический ПБМА был получен методом катализитической полимеризации при —50° в щелочной среде (аммиак), катализатор — металлический литий.

Изотактические образцы ПБМА были получены методом катализитической полимеризации при —50° в нейтральной среде (толуол или гексан) в присутствии бутиллития<sup>1</sup>. Были проведены сравнительные исследования динамического двойного лучепреломления и фотоэластического эффекта в атактическом, синдиотактическом и нескольких образцах изотактического ПБМА. Оптические измерения в растворе и в масле проводили с использованием стандартной методики, описанной ранее [4,5,6]. Растворителем во всех случаях служил бензол.

Пленки для фотоэластических исследований приготавляли из тех же бензольных растворов, с которыми велись опыты по двойному лучепреломлению в потоке. Все пленки имели хорошую прозрачность и оптическую однородность как в проходящем свете, так и при наблюдении их в поляризационном микроскопе. Измерения фотоэластического эффекта проводили в интервале температур: от +70 до 0° для атактического и синдиотактического полимеров и от +40 до —25° для изотактического полимера.

**Двойное лучепреломление в растворах.** Растворы некоторых изотактических образцов имели оптические свойства, характерные для коллоидных систем. Ни длительным кипячением, ни центрифугированием избавиться от коллоидных примесей не удалось. Подробно эти растворы не изучались. В работе будут обсуждаться лишь данные, полученные для образцов, дающих истинные молекулярные растворы. Для всех стереоизомеров зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от градиента скорости  $g$  оказалась линейной; типичным примером является рис. 1.

<sup>1</sup> Стереорегулярные полимеры были синтезированы А. А. Коротковым, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулиной и З. А. Азимовым и любезно предоставлены нам для исследования, за что выражаем нашу благодарность.

Двойное лучепреломление весьма мало по величине и отрицательно по знаку.

Динамооптические свойства растворов синдиотактического и атактического образцов оказались практически совпадающими. Знак их двойного лучепреломления — отрицательный, величина в несколько раз пре- восходит анизотропию растворов изотактического образца.

Отношение характеристической величины двойного лучепреломления  $[\eta]$  (с учетом двойного лучепреломления бензола  $\Delta n/g = +0.5 \cdot 10^{-12}$ ) к характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов приведены во 2-й графе таб- лицы.

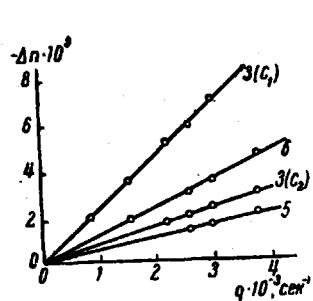


Рис. 1

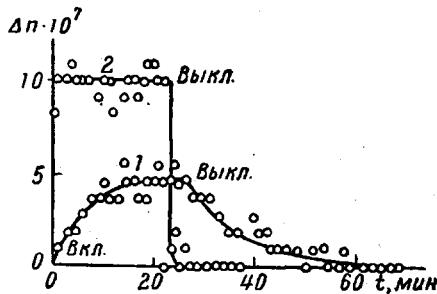


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины динамического двойного лучепреломления изотактических образцов ПЕМА от градиента скорости для различных концентраций. Цифры указывают номера образцов ПЕМА

Рис. 2. Временные зависимости двойного лучепреломления изотактического ПБМА (образец № 5) при постоянном растягивающем напряжении  $P$  и после выключения его:

$$1 - t = -24^\circ; P = 9 \cdot 10^4 \text{ dy/cm}^2; 2 - t = +15^\circ; P = 3.6 \cdot 10^4 \text{ dy/cm}^2$$

Используя значения  $[\eta]/[\eta]$ , полученные в бензольных растворах (где эффект формы [7] для ПБМА отсутствует), можно вычислить сегментную анизотропию цепи [8]  $\alpha_1 - \alpha_2$ :

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

Полученные результаты приведены в 3-й графе таблицы. Они показывают, что отрицательная оптическая анизотропия изотактического ПБМА в 7 раз меньше анизотропии атактического и синдиотактического образцов.

**Фотоэластический эффект в пленках.** На рис. 2 приведены для одного из изотактических образцов временные зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$ , возникающего в пленке при включении и выключении постоянного растягивающего напряжения  $P$ . Кривая 1 получена при температуре  $T = -24^\circ$ , лежащей ниже температуры стеклования  $T_c$ , кривая 2 — при температуре  $T = +15^\circ$ , лежащей выше  $T_c$ . Знак эффекта в обоих случаях положительный. Видно, что в первом случае фотоэластический эффект в пленке устанавливается со значительным временем релаксации; при снятии напряжения он также медленно спадает до нуля.

Во втором случае эффект устанавливается практически мгновенно, во времени не меняется; при снятии нагрузки также практически мгновенно спадает до нуля. Подобные временные зависимости двойного лучепреломления получены для всех других исследованных образцов. Однако для синдио- и атактического полимеров выше  $T_c$  двойное лучепреломление отрицательно.

«Кристаллитный эффект», обнаруженный ранее при растяжении пленок изотактического полиметилметакрилата [3], в стереоизомерах ПЕМА не наблюдался. Это обстоятельство указывает на отсутствие кристаллической фазы в изучавшихся нами стереорегулярных полимерах ПБМА.

По-видимому, кристаллизация здесь затруднена влиянием линейной боковой углеводородной цепи [9, 10].

На рис. 3 представлена зависимость от напряжения  $P$  равновесного двойного лучепреломления ( $t \rightarrow \infty$ ) для одного из изотактических образцов при различных температурах. Для всех образцов, при всех температурах зависимость  $\Delta n = f(P)$  оказалась линейной. По наклону прямых рис. 3 были определены величины фотоэластического коэффициента  $\varepsilon = \Delta n/P$ .

Результаты, полученные для всех исследованных образцов, приведены на рис. 4 в виде температурной зависимости  $\varepsilon = f(T)$ . Во всем исследованном интервале температур (от 0 до +70°) фотоэластические свойства синдиотактического и атактического полимеров практически совпадают. В высокоэластическом состоянии оба изомера имеют отрицательную анизотропию.

Изотактические образцы в исследованном температурном интервале обнаруживают положительное двойное лучепреломление, абсолютная величина которого в высокоэластическом состоянии в 2—3 раза превосходит фотоэластическую постоянную  $\epsilon$  атактического и синдиотактического образцов. Один из трех исследованных изотактических образцов (кривая 5) имеет величину  $\epsilon$ , значительно большую, чем у двух других. По-видимому, это объясняется его относительно большей степенью микротактичности по сравнению с другими.

По ходу кривых отчетливо определяются температуры стеклования полимеров. Они проявляются в резком возрастании абсолютной величины фотоэластического эффекта при «размораживании» и увеличении гибкости молекулярных цепей. Температурный интервал стеклования изотактических образцов лежит значительно ниже ( $T_c \approx -15 \text{---} 20^\circ$ ) температуры стеклования синдио- и атактических изомеров ( $T_c \approx +30^\circ$ ).

Использование теории фотозластического эффекта для высокояэластического состояния полимера [11] позволяет определить сегментную анизотропию цепи  $\alpha_1 - \alpha_2$  по измеренным значениям  $\varepsilon$ :

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kTn}{2\pi(n^2 + 2)^2} \varepsilon. \quad (2)$$

Значения  $a_1 - a_2$ , полученные для области температур выше температуры стеклования, приведены в 8-й графе таблицы.

## Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, что как динамооптические, так и фотоэластические свойства синди- и атактического изомеров практически-

**Характеристики оптической анизотропии стереоизомеров поли-*n*-бутилметакрилата**

| Образцы ПВМА            | Двойное лучепреломление в потоке   |  |   |                           |       |  |                               | Фотоэластический эффект   |                           |       |      |
|-------------------------|------------------------------------|--|---|---------------------------|-------|--|-------------------------------|---|---------------------------|-------|------|
|                         | $\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$ | $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{10}, \frac{\text{см}^2}{\text{см}^2 \cdot \text{Гц}^2}$ | $(\alpha_{  } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{10}, \frac{\text{см}^2}{\text{см}^2 \cdot \text{Гц}^2}$ | $\Phi_{\text{гра}\delta}$ | $T_c$ | $\epsilon \cdot 10^{10} \frac{\text{см}^3}{\text{см}^3 \cdot \text{Гц}}$ |                               | $(\alpha_{  } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{10}, \frac{\text{см}^2}{\text{см}^2 \cdot \text{Гц}^2}$ | $\Phi_{\text{гра}\delta}$ |       |      |
|                         |                                    |  |   |                           |       | $T = T_c - 10^\circ \text{C}$  | $T > T_c + 20^\circ \text{C}$ |   |                           |       |      |
| 1                       | 2                                  | 3  | 4   | 5                         | 6     |  |                               | 7   | 8                         | 9     | 10   |
| Атактический (A)        | -1,2                               | -14  | -2,1  | 39,5                      | +30   | 0,5  | -10                           | -2,65   | -2,65                     | -0,4  | 41   |
| Синдигоатактический (B) | -1,2                               | -14  | -2,1  | 39,5                      | +30   | 0,5  | -8                            | -2,65   | -2,65                     | -0,4  | 41   |
| Изотактический (C)      | -0,15                              | -2   | -0,3  | 41,0                      | -15   | +4   | +30                           | +1,15   | +1,15                     | +1,45 | 42,2 |

ки совпадают. Некоторое различие в величине  $\epsilon$  и соответственно в значениях  $a_1 - a_2$ , вычисленных по уравнению (2), обнаружено для этих двух полимеров, практически не выходит за пределы погрешности опыта. Таким образом, эти данные указывают на сходство атактической и синдиотактической микроструктур.

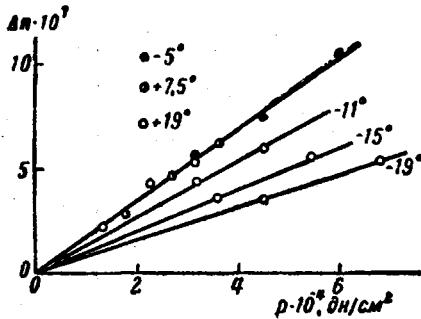


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления изотактического ПБМА (образец № 3) от растягивающего напряжения для различных температур

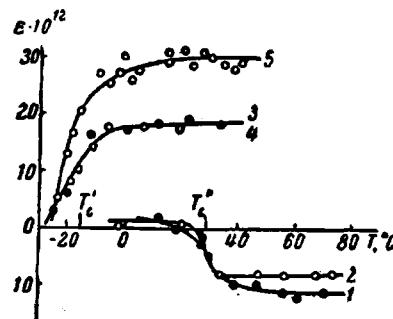


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости фотоэластических коэффициентов от температуры для различных стереоизомеров ПБМА:

1 — атактический ПБМА; 2 — синдиотактический ПБМА; 3, 4, 5 — изотактические образцы ПБМА.  $T_c'$  — температура стеклования изотактического изомера;  $T_c''$  — атактического и синдиотактического изомеров

Напротив, динамооптические и фотоэластические свойства изотактических образцов резко отличают их от двух других изомеров. Так, например, анизотропия изотактического изомера, определяемая по фотоэластическим данным, отличается от анизотропии атактического не только по величине, но даже противоположна ей по знаку. Найденные различия в оптической анизотропии макромолекул не могут быть приписаны различию в гибкостях (т. е. статистических размерах) молекулярных цепей изотактического и атактического изомеров, поскольку опыт показывает, что эти свойства макромолекул не чувствительны к их стереорегулярности [12—15].

Очевидно, как и в случае полиметилметакрилата [2], наблюдаемые различия вызваны изменением анизотропии мономерного звена ПБМА при замене атактической структуры на изотактическую.

Анизотропия мономерного звена, т. е. разность двух его главных поляризумостей  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  в координатах плоской *транс*-цепи (рис. 5) определяется из экспериментальных значений  $a_1 - a_2$  с использованием равенства (2):

$$a_1 - \frac{1}{2}(a_2 + a_3) = a_{\parallel} - a_{\perp} = \frac{1}{S}(a_1 - a_2), \quad (3)$$

где  $S$  — число мономерных единиц в сегменте, для поливиниловой цепи равное:

$$S = 1,5(\bar{h}_0^2/\bar{h}_1^2). \quad (4)$$

Теоретически анизотропия мономерного звена ПБМА может быть вычислена по схеме, примененной ранее к полиметилметакрилату [2].

При этом, за основу этих вычислений принимается мономерное звено полизобутилена, экспериментальное значение [17] анизотропии которого  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{изобут}} = 6,7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и от которого звено ПБМА отличается наличием дополнительных двух атомов кислорода, четырех атомов углерода и шести атомов водорода (изображенных на рис. 5 пунктирными шарами) в боковой эфирной группе. Из рис. 5 легко видеть, что различия в поляризумостях звена ПБМА и полизобутилена определяются поляризумостями следующих дополнительных связей: одной связи  $C = O$ ,

двух связей С — О, трех связей С — С и шести связей С — Н (изображенных на рис. 5 пунктиром).

Если в качестве модели боковой группы принять жесткую *транс*-цепь, имеющую некоторую свободу вращения (как целое) вокруг С — С-связи с основной цепью (ось  $b_1$ ), то анизотропия мономерного звена ПБМА в осях 1, 2, 3 приближенно будет равна:

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{изобут}} + b_2 - \frac{b_1 + b_3}{2} + \frac{3}{2} (b_3 - b_2) \cos^2 \varphi. \quad (5)$$

Отношение  $\bar{h}_g^2$  — среднего квадрата статистической длины цепи в  $\theta$  растворителе к  $\bar{h}_f^2$  — значению той же величины для модели свободного вращения вокруг  $f$  валентных связей цепи определяется из экспериментальных данных. Для ПБМА  $\bar{h}_g^2 / \bar{h}_f^2 \approx 2,1$  [16] и, следовательно,  $S=6,6$ . Значения  $a_{\parallel} - a_{\perp}$ , полученные из данных по динамооптическим и фотоЭластическим измерениям, приведены соответственно в 4-й и 9-й графе таблицы.

Здесь  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  — поляризуемости совокупности дополнительных связей в осях ортогональной системы координат, связанной с боковой бутильной группой:  $b_1$  — в направлении связи вращения С — С;  $b_2$  — в плоскости группы;  $b_3$  — в направлении нормали к плоскости группы;  $\varphi$  — угол, образованный плоскостью группы с плоскостью 2—3.

Используя известные значения поляризуемостей связей [18] из (5), получим:

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{изобут}} + (31,8 - 68,4 \cos^2 \varphi) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3. \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет по экспериментальным значениям  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  для образцов ПБМА и полиизобутилена определить величину  $\varphi$  угла отклонения плоскости эфирной группы от плоскости, нормальной к направлению молекулярной цепи (ось  $a_2$ ).

Результаты приведены в 5 и 10 графах таблицы. Они показывают, что весьма значительные изменения в анизотропии молекул при переходе от атактической к изотактической структуре легко объясняются незначительным изменением характера вращения в боковой группе: для этого достаточно увеличения угла  $\varphi$  немногим больше, чем на 1 градус.

Такая большая чувствительность анизотропии молекул к их стереорегулярности, по-видимому, является общим свойством, характерным для полимеров эфиров метакрилового ряда, в цепях которых положительная анизотропия скелетной цепи компенсируется близкой ей по величине отрицательной анизотропией боковой эфирной группы. Поэтому ничтожные изменения гибкости боковой группы (т. е. торможения вращения в ней) и соответственно ее анизотропии могут резко сместить «компенсационное равновесие» в молекуле и привести к изменению как величины, так и знака ее анизотропии.

С подобным явлением мы, очевидно, имеем дело при сравнении оптических свойств атактического и изотактического изомеров, или при сопоставлении анизотропии полимерной цепи в растворе и в массе (так, например, для изотактического ПБМА анизотропии в растворе и в массе отличаются не только по величине, но и по знаку).

Поэтому можно ожидать, что для всех подобных полимерных систем определение оптической анизотропии макромолекул может служить чувствительным методом изучения их стереорегулярности.

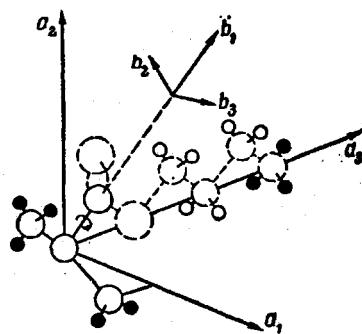


Рис. 5. Мономерное звено ПБМА.

### Выводы

В работе исследовано динамическое двойное лучепреломление в растворах и фотоэластический эффект в пленках стереоизомеров поли-*n*-бутилметакрилата (ПБМА).

Фотоэластические и динамооптические свойства синдиотактического и атактического полимеров практически совпадают, что указывает на близость микроструктур цепей этих изомеров.

Напротив анизотропия изотактического полимера значительно отличается от анизотропии атактического и синдиотактического образцов. Это отличие сводится к уменьшению отрицательной анизотропии макромолекулы при переходе от атактической к изотактической структуре (которое приводит даже к изменению знака фотоэластического коэффициента).

Показано, что наблюдаемая чувствительность оптической анизотропии молекул ПБМА к их стереорегулярности вызвана изменением характера вращения в боковой эфирной группе при замене одной стереорегулярной структуры на другую.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 III 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, **127**, 840, 1959.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
3. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., **3**, 931, 1961.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теор. физ., **23**, 690, 1952.
5. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., **1**, 857, 1959.
6. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, **28**, 97, 1958.
7. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **28**, 1533, 1945.
9. G. Natta, Makromolek. Chem., **35**, 93, 1960.
10. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Makinoto, Makromolek. Chem., **42**, 165, 1960.
11. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953.
12. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., **20**, 37, 1956.
13. F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., **28**, 250, 1958.
14. R. Chiang, J. Polymer Sci., **28**, 235, 1958.
15. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., **2**, 1045, 1960.
16. S. Chinai, R. Guzz, T. Polymer Sci., **21**, 417, 1956.
17. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Савон, И. Н. Некрасов, Высокомолек. соед., **1**, 1407, 1959.
18. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., **36**, 936, 1940.

### OPTICAL ANISOTROPY OF POLY-*n*-BUTYL METHACRYLATE STEREOISOMERS

*V. N. Tsvetkov, M. G. Vitovskaya, S. Ya. Lyubina*

S u m m a r y

The optical anisotropy of atactic, syndiotactic and isotactic stereoisomers of poly-*n*-butylmethacrylate (PBMA) has been investigated with the aid of flow birefringence and photoelastic effect methods. It has been found that the optical properties in flow and the photoelastic effects of the atactic and syndiotactic stereoisomers practically coincide, which is proof of the close similarity of the microstructures of these compounds. The optical anisotropy greatly changes on passing from the atactic to the isotactic product, a fall in value of the negative anisotropy taking place that even leads to change in sign of the photoelastic coefficient. The observed sensibility of the optical anisotropy of PBMA molecules to their stereoregularity is explained by the change in the nature of rotation about the valency bonds in the ester side group of the molecular chain.