

УДК 678.01:53+678.742

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНА

*В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Е. В. Корнеева,
И. К. Некрасов*

В последнее время в ряде работ [1—4] показано, что оптическая анизотропия макромолекул весьма чувствительна к их стереорегулярности. Количественное изучение этого явления приводит к выводу, что различие в анизотропии двух изомеров вызвано различием в заторможенности вращения боковой группы цепи, не имеющей полной осевой симметрии относительно направления связи ее с основной цепью. В настоящей работе были исследованы фракции полипропилена, боковая группа которого оптически симметрична.

Исследование временных зависимостей фотоэластического эффекта [2, 5] выявило характерные особенности в поведении некоторых стереорегулярных полимеров. Эти особенности, с одной стороны, определяются способностью к кристаллизации, с другой стороны, оптическими свойствами молекул исследуемых объектов. В связи с этим в настоящей работе, наряду с изучением оптической анизотропии макромолекул методом динамического двойного лучепреломления в потоке растворов, исследовалось двойное лучепреломление в пленках при малых деформациях.

Получение фракций

Исходным продуктом служил технический полипропилен, полученный полимеризацией с металлоорганическим катализатором. Кипячение в эфире с одновременным интенсивным перемешиванием и последующим отстаиванием была отделена растворимая в эфире часть. Последняя была расфракционирована при температуре 20° добавкой осадителя (этилового спирта) на ряд фракций, называемых в дальнейшем эфирными (Э-1, Э-2, Э-3, Э-4). Порядок нумерации таков, что фракции с большими номерами имеют лучшую растворимость.

После отделения растворимой в эфире части из остатка исходного образца полипропилена была выделена часть, растворимая в гептане при комнатной температуре. Полученная фракция названа Г-0. Для расширения диапазона фракций по их регулярности исходный полипропилен был помещен в кипящий гептан без предварительной отмычки эфирных фракций. Нерастворимая в гептане при комнатной температуре фракция была отделена центрифугированием и названа Г-1. Последующие фракции были получены осаждением их этиловым спиртом из раствора в толуоле и назывались в дальнейшем гептаповыми (Г-1, Г-2, Г-3, Г-4, Г-5). Здесь также номер фракции тем меньше, чем хуже ее растворимость.

Следует иметь в виду некоторое возможное окисление полипропилена с течением времени. Однако повторные измерения получаемых нами характеристик показали, что возможные изменения при небольших температурах лежат в пределах погрешности и не должны сказываться на тех выводах, которые могут следовать из предсказанной работы.

Двойное лучепреломление в потоке. Хорошо известно [6], что двойное лучепреломление в потоке раствора полимера является наложением двух эффектов — эффекта собственной анизотропии макромолекул и эффекта их формы. Для оценки собственной анизотропии эффект формы

обычно исключается подбором такого растворителя, показатель преломления которого был бы равен показателю преломления раствора. В нашем случае для фракций полипропилена был использован четыреххлористый углерод, имеющий достаточно малый инкремент ($\sim 0,07$).

Особое внимание было обращено на оптическую чистоту растворов. Это обстоятельство имеет решающее значение при исследовании кристаллизующихся и плохо растворимых полимеров.

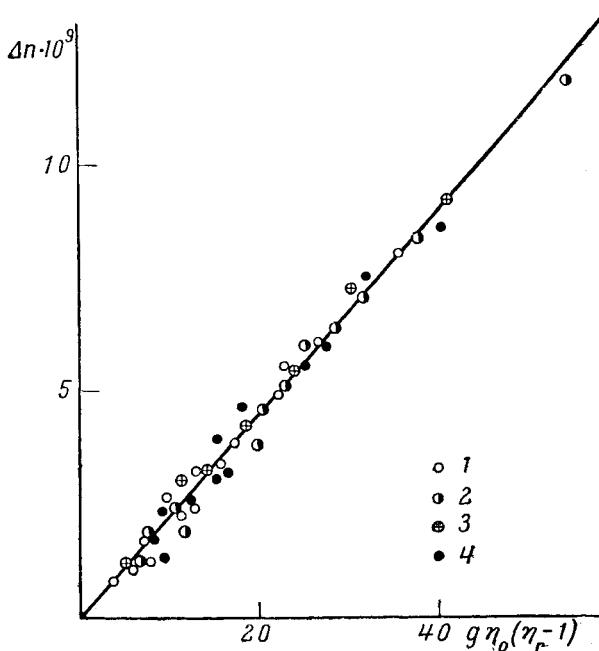


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления растворов эфирных фракций полипропилена от гидродинамического параметра $g (\eta - \eta_0)$:

1 — фракция Э-1; 2 — фракция Э-2; 3 — фракция Э-3; 4 — фракция Э-4

В некоторых случаях при недостаточно тщательной очистке растворов в них наблюдались коллоидные примеси (кристаллиты, мицеллы), которые приводили к совершенно искаженным закономерностям в явлении двойного лучепреломления в потоке. Это влияние плохо растворимых кристаллитов могло быть полностью исключено многократным фильтрованием (через фильтры № 4 и биологические), переосаждением, прогреванием и центрифугированием в растворителях с малым удельным весом. Критерием чистоты растворов служило их нормальное поведение в явлениях электрического двойного лучепреломления (Керр-эффект) и светорассеяния. Отметим, что высказанное относилось как к приготовлению растворов для изучения динамического двойного лучепреломления, так и к приготовлению растворов, необходимых для получения пленок методом выпаривания.

Измерения динамического двойного лучепреломления в потоке были проведены по известной методике [7].

На рис. 1 приведены зависимости двойного лучепреломления Δn для фракций полипропилена от гидродинамического параметра $g (\eta - \eta_0)$, где g — градиент скорости, а η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно. Можно видеть, что в пределах погрешности зависимость Δn от $g (\eta - \eta_0)$ едина для всех исследованных фракций. Согласно сущес-

ствующим теориям [8, 9], при отсутствии эффекта формы

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где n — показатель преломления растворителя.

Отсюда может быть вычислена величина сегментной анизотропии макромолекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$). Для исследованных фракций полипропилена значения ($\alpha_1 - \alpha_2$) оказались равными $30 \pm 5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Фотоэластический эффект. Как уже было отмечено выше, пленки для изучения фотоэластического эффекта приготовляли из растворов, которые были тем или иным способом достаточно хорошо очищены от возможных немолекулярных компонент. Получение пленок из эфирных и гептановых фракций производили в основном из растворов в эфире и гептане соответственно испарением при комнатной температуре. Пленки из фракций, нераспространяющихся при комнатной температуре, получали выпариванием их растворов в тулоле при 90° .

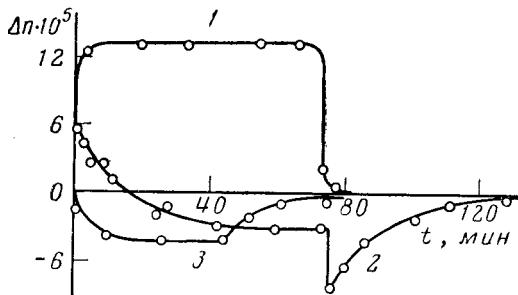


Рис. 2. Временные зависимости двойного лучепреломления:

1 — первая эфирная фракция Э-1; 2 — Э-2, Г-2, Г-3, Г-4; 3 — Э-3, Э-4, Г-0, Г-5

по методике, описанной в одной из работ [5].

Полученные нами временные зависимости двойного лучепреломления имели вид, иллюстрируемый рис. 2. Для первой эфирной фракции практически мгновенно устанавливался большой положительный эффект, не меняющийся затем во времени. При снятии нагрузки пленку возвращали в исходное оптическое состояние. Для второй эфирной, а также и для ряда первых гептановых фракций (Г-2, Г-3, Г-4, Г-5), возникающее мгновенно положительное двойное лучепреломление затем уменьшалось по абсолютной величине и в некоторых случаях, как видно из рис. 2, меняло знак.

При снятии нагрузки положительный эффект мгновенно исчезает, резко увеличивая абсолютную величину отрицательного двойного лучепреломления, которое в дальнейшем медленно уменьшается со временем.

Для фракций Э-3, Э-4, Г-0, Г-5 имеет место наличие только отрицательного двойного лучепреломления. Как показали экспериментальные данные, значения положительного двойного лучепреломления и установившиеся во времени величины отрицательного в пределах погрешности были пропорциональны нагрузкам. В связи с этим нами были вычислены значения фотоэластической постоянной, соответствующие как отрицатель-

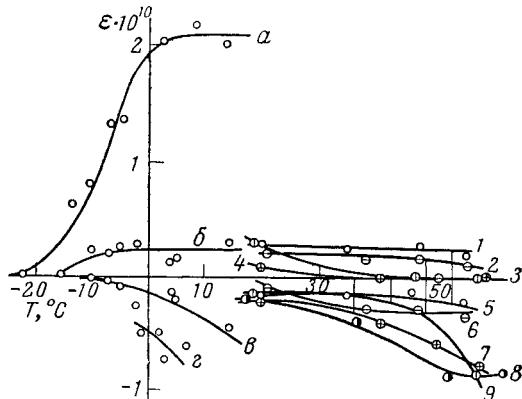


Рис. 3. Зависимость фотоэластической постоянной от температуры:

a — Э-1; б, в — Э-2; г — Э-3; 1—5 — Г-2; 2—6 — Г-3; 3—9 — Г-4; 4—7 — Г-5; 8 — Г-0

ному двойному лучепреломлению, так и положительному для всех фракций при различных температурах. Данные представлены на рис. 3.

Обсуждение результатов

Исследование оптической анизотропии стереоизомеров полиметилметакрилата [1], полибутилметакрилата [4], полистирола [3] методом измерения динамического двойного лучепреломления в потоке показали, что при переходе от нерегулярной к стереорегулярной структуре направление (знак) изменения молекулярной анизотропии может быть различным. Так для полистирола этот переход приводит к увеличению отрицательной анизотропии, тогда как для полиметилметакрилатов — к уменьшению отрицательной анизотропии (полибутилметакрилат), или к увеличению положительной (полиметилметакрилат).

Как уже отмечалось выше, наблюдаемые изменения могут быть объяснены различием в характере вращения в боковых группах различных изомеров. Очевидно, в случае полипропилена подобный эффект исключается, так как оптическая поляризуемость боковой метильной группы этого полимера характеризуется полной осевой симметрией относительно направления связи С—С этой группы с основной цепью. Полученные экспериментальные данные подтверждают это заключение: молекулярные анизотропии фракций, явно различающихся своей микротактичностью, практически имеют одно и то же значение (рис. 1).

Мы уже указывали, что двойное лучепреломление в пленках при нагрузке в общем случае имеет сложный характер и может изменяться с течением времени как по величине, так и по знаку. Согласно существующей теории [9], из выражения

$$\epsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

где n — показатель преломления полимера, для значения $(\alpha_1 - \alpha_2) = 30 \cdot 10^{-25}$ см, полученного из измерений динамического двойного лучепреломления в потоке, была рассчитана величина ϵ , оказавшаяся равной $1 \cdot 10^{-10}$. Поэтому, в силу независимости $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от степени регулярности, можно предполагать, что фракции полипропилена со значением ϵ , положительным и близким к $1 \cdot 10^{10}$, должны отвечать атактическому изомеру. Как было показано [5], появление начальной фазы кристаллизации уменьшает абсолютную величину фотоэластической постоянной. Уменьшение связано с тем, что начальные участки кристаллизации, имея вначале малую собственную анизотропию, могут все же изменять состояние аморфной части, как бы цементируя ее по всему пространству.

Таким образом, как и для случая полиметилметакрилата, двойное лучепреломление в пленках растянутого полипропилена является наложением двух эффектов: положительного, вызванного ориентацией молекулярных цепей аморфной части образца (фотоэластический эффект), и отрицательного, обусловленного ориентацией кристаллитов, в которые связаны участки цепей, имеющие стереорегулярную структуру (кристаллитный эффект). Как видно из рис. 2 и 3, для различных фракций доля кристаллитного эффекта весьма различна.

Наличие кристаллитного эффекта у эфирных фракций позволяет предполагать существование и там регулярных структур. Кроме того, доля кристаллитного эффекта тем больше, чем больше номер фракции, т. е. чем лучше ее растворимость в гептане. Однако предварительные исследования, проведенные с фракцией Г-1, показали наличие в ней большого кристаллитного эффекта.

В связи с этим можно предположить наличие сложной зависимости между молекулярным весом и степенью регулярности у фракций, получаемых по методу последовательной растворимости.

В последнее время в ряде работ отмечается наличие связи между молекулярным весом и степенью регулярности [10, 11, 12], хотя пока какой-либо общей закономерности не выявлено.

Выводы

1. В работе показано, что оптическая анизотропия макромолекулы полипропилена не меняется при появлении регулярности в строении молекулярной цепочки. Это обстоятельство связано с наличием осевой оптической симметрии вращения боковой метильной группы CH_3 относительно связи ее с основной цепью.

2. Показано, что двойное лучепреломление в пленках при малых деформациях является наложением двух эффектов: молекулярного, вызванного ориентацией оптических сегментов молекулярной цепочки, и кристаллитного, вызванного наличием микрокристаллических областей.

3. Отмечается, что наличие разных знаков у этих двух эффектов позволяет различать малые степени микротактичности у исследованных фракций.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24. III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
2. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 3, 1077, 1961.
3. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
4. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 4, 577, 1962.
5. О. В. Каллистов, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., 2, 1056, 1960.
6. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
7. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
8. А. Peterlin, Bl. Acad. Yougosl., 1, 39, 1953.
9. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
10. G. Natta, V. Pasguon, A. Zambelli, G. Galti, J. Polymer Sci., 51, 387, 1961.
11. J. van Schooten, H. van Hoorn, J. Boerma, J. Polymer Sci., 2, 161, 1961.
12. Г. Натта и др., Химия и технология полимеров, № 6, 94, 1957.

STEREOREGULARITY AND OPTICAL ANISOTROPY OF POLYPROPYLENE

*V. N. Tsvetkov, O. V. Kallistov, E. V. Korneeva,
I. K. Nekrasov*

S um m a r y

The flow birefringence of solutions of polypropylene fractions differing in stereoregularity has been investigated. It has been shown that optical anisotropy of polypropylene macromolecules does not change on passing from the atactic to the regular structure. This is due to the presence of axial symmetry of the optical properties of the polypropylene side chain. The load dependence of the birefringence of films formed from the different polypropylene fractions has been determined for various temperatures. The birefringence of polypropylene fractions under low strain is due to two effects, molecular and crystallite. It has been shown possible to assess small degrees of microtacticity of polypropylene from the time dependence of birefringence of films under low strain.