

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

1963

№ 8

УДК 678.01 : 53+678.746

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИ-*n*-МЕТИЛСТИРОЛА

В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова

Зависимость оптической анизотропии цепных молекул от их стереореогулярности, установленная для фракций полимеров метакрилового ряда [1, 2], впервые была обнаружена при исследовании нефракционированного образца полистирола [3]. В настоящей работе эти исследования проводятся более детально с использованием ряда фракций изотактического полистирола (ПС). Целью этих исследований в первую очередь является выяснение вопроса о возможности влияния молекулярного веса на степень микротактичности различных компонент полимолекулярного образца полистирола.

Кроме того, в работе проводится сравнительное изучение оптической анизотропии атактического и изотактического поли-*n*-метилстирола (ППМС).

Методика

Изотактический полистирол был получен каталитической полимеризацией мономера на комплексных катализаторах. Фракционирование велось дробным осаждением метанолом из бензольных растворов. Атактический и изотактический образцы ППМС были приготовлены в лаборатории профессора Дануссо (Мilan).

Для вычисления величины сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ молекулы ПС и ППМС измерялось динамическое двойное лучепреломление их растворов. В качестве растворителя для всех образцов был выбран бромоформ с целью исключения эффекта формы [4]. Измерения вели в приборе с внутренним ротором (рабочая длина $l = 3$ см, ширина зазора $d = 0,28$ мм). Толщина применяемого слюдянного компенсатора $\delta = 0,0216$ л. Кроме двойного лучепреломления, были измерены вязкости растворов. Все измерения велись при 21° .

Большое внимание уделялось очистке растворов от коллоидных примесей, влияние которых исключалось длительным нагреванием растворов. Критерием их чистоты и однородности служило их нормальное поведение при измерении электрического и динамического двойного лучепреломления.

Данные опыта

Для растворов всех исследованных образцов величина двойного лучепреломления Δn отрицательна и пропорциональна градиенту скорости g в исследованной области.

Согласно Петерлину [5] величину Δn можно представить как функцию напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 — соответственно вязкости раствора и растворителя.

На рис. 1, а изображена зависимость Δn от $g(\eta - \eta_0)$ для пяти фракций изотактического ПС и одной фракции атактического ПС. Как видно из графика, точки, соответствующие различным концентрациям одной и той же фракции изотактического образца, группируются в области одной прямой (не показано на чертеже). Прямые для различных фракций групп-

цируются в области прямой, указанной на чертеже (прямая 1). Наклон этой прямой значительно превышает наклон прямой, соответствующей атактическому ПС. Сегментная анизотропия, вычисленная по известному соотношению

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

равна $-212 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что значительно превышает ($\alpha_1 - \alpha_2$) для атакти-

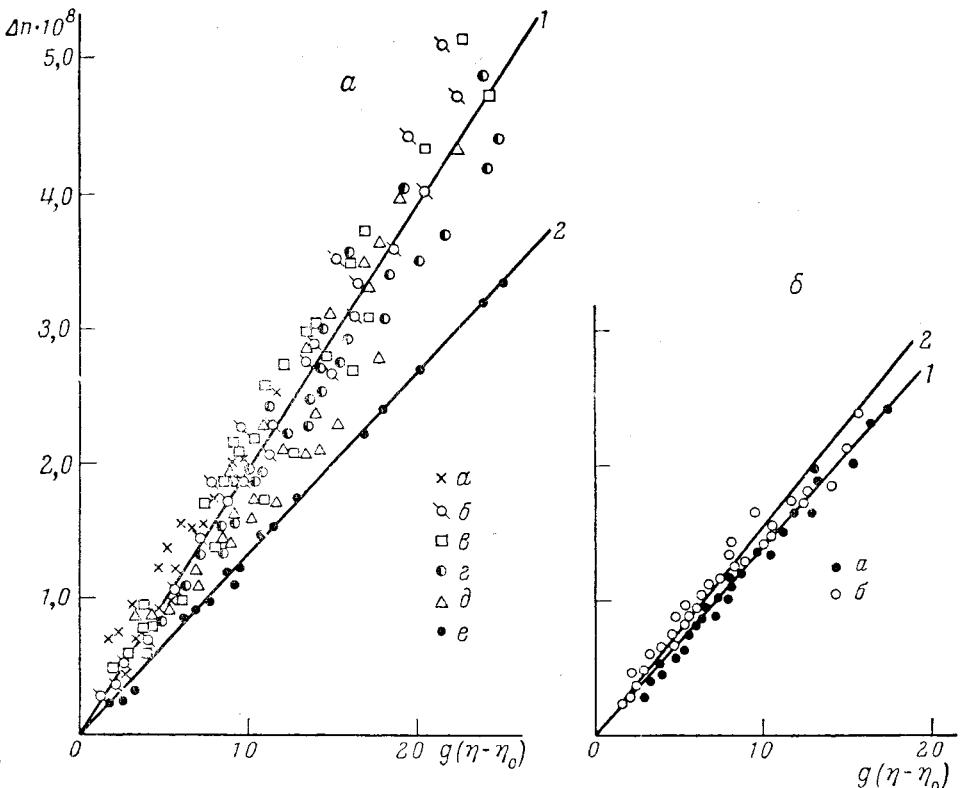


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$. А — для полистирола; Б — для поли-*n*-метилстиrola.

А: 1 — изотактический ПС (α — 1 фр.; β — 2 фр.; γ — 3 фр.; δ — 4 фр.; ε — 5 фр.); 2 — атактический ПС (ε); Б: 1 — изотактический ППМС (α); 2 — атактический ППМС (β)

ческого ПС. На рис. 1, б изображена та же зависимость для атактического ППМС и его стереоизомера. В пределах погрешности опыта точки, соответствующие различным концентрациям этих образцов, можно отнести к одной прямой. Однако наклоны прямых для изотактического и атактического образцов (прямые 1 и 2), вычисленные по средним значениям величины $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$, несколько отличаются (7%). В табл. 1 приведены значения сегментной анизотропии всех исследованных образцов, а также их характеристические вязкости в бромоформе и молекулярные веса. Молекулярные веса вычисляли по¹ формуле, связывающей характеристическую вязкость атактического ПС в толуоле и его молекулярный вес

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0.69}. \quad (2)$$

Возможность применения формулы (2) к различным стереоизомерам одного и того же полимера была неоднократно доказана [6—9].

Таблица 1

Характеристическая вязкость, молекулярный вес и величина сегментной анизотропии полимера

Полимер	Фракция, №	$[\eta]$, см ³ /г	$M \cdot 10^{-6}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$, см ³
ПС изотактический	1	3,00	1,62	-225
	2	2,45	1,17	-216
	3	1,26	0,37	-219
	4	0,80	0,23	-202
	5	0,32	0,06	-194
ПС атактический	—	0,65	0,21	-145
ППМС атактический	—	0,34	0,07	-157
ППМС изотактический	—	0,19	0,03	-147

Обсуждение результатов

1. Полистирол. Значительное различие в оптической анизотропии молекулы ПС, наблюдаемое при переходе от атактической структуры к изотактической, вызвано торможением вращения боковой фенильной группы вокруг связи $C_{\text{алиф}} - C_{\text{аром}}$. Пользуясь экспериментальным значением сегментной анизотропии и известным соотношением Куна

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) v \cos^2 \frac{\varphi}{2} / (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2), \quad (3)$$

можно вычислить разность поляризуемостей мономерного звена ($a_{\parallel} - a_{\perp}$), где v — число связей в мономерном звене, φ — валентный угол, $\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2$ — отношение размеров цепи в θ -точке к размерам свободного вращения, которая для атактического ПС оказывается равной -18^{-25} см³ [10]. Аналогично рассчитанные значения ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) для всех остальных образцов помещены в табл. 2 (Для изотактического образца ПС использована величина ($\alpha_1 - \alpha_2$), усредненная по всем его фракциям.)

Как видно из таблицы, различие в анизотропии атактического и изотактического ПС вызывается различием в анизотропии их мономерных звеньев. В случае ПС, когда боковым радикалом является анизотропная фенильная группа, разность поляризуемостей мономерного звена в значительной мере определяется характером вращения в боковой группе. Если боковую группу моделировать жесткой трансцепочкой, обладающей некоторой свободой вращения вокруг ее валентной связи с главной цепью, то можно получить следующее выражение

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_0 + b_2 - \frac{1}{2} [b_1 + b_3 - 3(b_3 - b_2) \sin^2 \varphi], \quad (4)$$

где ($a_{\parallel} - a_{\perp}$)₀ — доля анизотропии мономерного звена, вносимая основной цепью (без боковой группы), b_1 , b_2 , b_3 — главные поляризуемости бензольного кольца, φ — угол, образуемый плоскостью боковой группы с направлением основной цепи. При помощи этого выражения и величин ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) были вычислены углы φ , значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ и угол φ , образуемый плоскостью боковой группы и направлением цепи главных валентностей

Полимер	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}$, см ³	φ°
ПС атактический	-18	53
ПС изотактический	-27	57
ППМС атактический	-19,4	45,2
ППМС изотактический	-18,2	44,5

Приближение плоскости боковой группы к основной цепи уменьшает отрицательную анизотропию молекулы.

Обращаясь к данным табл. 1, можно видеть, что для изотактического ПС наблюдается тенденция возрастания величины сегментной анизотропии с ростом молекулярного веса. Измерение величины двойного лучепреломления в растворах изотактического ПС сопряжено с дополнительными трудностями, вызванными склонностью к образованию в них надмолекулярных структур. Это обстоятельство приводит к значительной погрешности в определении величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ (до 10%).

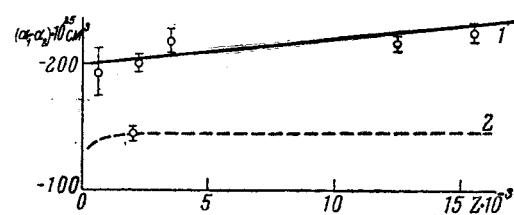


Рис. 2. Зависимость сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от степени полимеризации Z :

1 — изотактический ПС; 2 — атактический ПС (точка — данные настоящей работы, пунктирная кривая — литературные данные [11—13])

$[n]/[\eta]$, определенной по методу Петерлина, от степени полимеризации. Несмотря на значительную погрешность опыта, наблюдается некоторое систематическое уменьшение величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ с уменьшением молекулярного веса. Подобная же картина имела место в случае изотактического полиметилметакрилата [1]. Представляется вероятным, что эта закономерность вызвана возрастанием степени микротактичности с увеличением молекулярного веса фракций.

2. Поли-*n*-метилстирол. В отличие от ПС разница в сегментной анизотропии изотактического и атактического ППМС не превышает 7%. Однако, как видно из табл. 2, это незначительное изменение анизотропии при переходе от атактической структуры к изотактической требует поворота плоскости боковой группы на угол $\varphi \approx 0,7^\circ$. В случае полибутилметакрилата [2] изменение угла φ немногим большее того, которое имеет место в данном случае, приводит к многократному изменению анизотропии. Поэтому ничтожное изменение $(\alpha_1 - \alpha_2)$, наблюдаемое у ППМС при изменении его микротактичности, не следует рассматривать как проявление особой жесткости его боковой группы по сравнению с полимерами метакрилового ряда. Напротив, как показывают данные табл. 2, введение в фенильный цикл симметричной метильной группы резко уменьшает асимметрию потенциальной кривой торможения бокового радикала при его вращении вокруг связи С — С. Среднее значение угла $\varphi \approx 45^\circ$, найденное для ППМС (вместо $53-57^\circ$ для ПС), означает практически полную симметрию в распределении плоскостей бензольных колец по различным угловым положениям как для атактического, так и для изотактического образцов.

Весьма возможно, что именно это обстоятельство является причиной малой чувствительности оптической анизотропии ППМС к стереорегуляриности его молекул, поскольку при наличии резко выраженной симметрии боковой группы трудно ожидать существенных изменений в угловых положениях при замене атактической структуры на изотактическую.

Авторы приносят благодарность профессору F. Danusso за предоставленные образцы ППМС.

Выводы.

1. Сегментная анизотропия изотактического ПС значительно превышает ее значение для атактического образца, что объясняется изменением характера вращения в боковой группе. Наблюдается некоторое увеличение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ с ростом молекулярного веса, что, по-видимому, связано с различной степенью микротактичности фракций.

2. Разница между сегментной анизотропией изотактического и атак-

тического поли-*n*-метилстирола лежит в пределах погрешности опыта. Это обстоятельство может быть приписано влиянию метильной группы, уменьшающей асимметрию потенциальной кривой торможения вращения бокового радикала.

Физический институт Ленинградского
госуниверситета

Поступила в редакцию
24 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
2. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., **4**, 577, 1962.
3. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, **127**, 840, 1959.
4. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
5. A. Peterlin, Bl. Acad. Yougosl., **1**, 39, 1953.
6. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., **20**, 37, 1956.
7. F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., **28**, 250, 1958.
8. R. Chiang, J. Polymer Sci., **28**, 235, 1958.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., **2**, 1045, 1960.
10. В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ, № 22, вып. 4, 1961.
11. Э. В. Фрисман, А. М. Марциновский, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., **2**, 1148, 1960.
12. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., **1**, 598, 1959.
13. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомолек. соед., **3**, 1284, 1961.

OPTICAL ANISOTROPY OF STEREOISOMERIC POLYSTYRENE AND POLY-*p*-METHYLSTYRENE MOLECULES

V. N. Tsvetkov, N. N. Boitsova

Summary

The flow birefringence of atactic and isotactic polystyrene (PD) and poly-*p*-methylstyrene (P-*p*-MS) solutions has been investigated. The segmental anisotropy of isotactic PS considerably exceeds the value of ($\alpha_1 - \alpha_2$) for the atactic sample, due to change in the nature of rotation in the side groups. A certain increase in ($\alpha_1 - \alpha_2$) is observed with increase in molecular weight, probably due to different degrees of microtacticity of the polymer fractions. Experiments do not reveal any difference* between the optical properties of isotactic and atactic P-*p*-MS. This fact may be explained by the influence of the methyl group which diminishes the asymmetry of the potential curve of side chain rotation hindrance.