

УДК 678.01:53+678.744

**ГИБКОСТЬ БОКОВЫХ ГРУПП И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ  
НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ  
КИСЛОТ**

**B. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, М. Г. Витовская**

При исследовании динамооптических и фотоупругих свойств полимеров метакрилового ряда было показано [1—5], что даже незначительное изменение гибкости бокового радикала может существенным образом менять не только величину оптической анизотропии макромолекулы, но и приводить к изменению ее знака [1—5]. Настоящая работа является продолжением этих исследований с рядом других полизифиров.

**Образцы и методика**

Методами двойного лучепреломления в потоке и фотоупругости полимера в масце изучалась оптическая анизотропия макромолекул полиметилакрилата (ПМА), поли-*n*-бутилакрилата (П-*n*-БА), трех образцов поливинилацетата (ПВА) различных условий полимеризации и атактического и изотактического стереоизомеров поли-*трет*-бутилметакрилата (ПтБМА) \*.

Динамическое двойное лучепреломление стереоизомеров ПтБМА изучали в бензольных растворах; ПМА, П-*n*-БА и ПВА исследовали в бензоле и в толуоле. Во всех случаях разность показателей преломления полимера и растворителя не превышала 0,04, что исключало заметное влияние эффекта формы на величину двойного лучепреломления. Сегментную анизотропию ( $a_1 - a_2$ ) вычисляли по методу Петерлина [6].

Фотоупругие свойства пленок определяли в широком интервале температур по ранее описанной методике [1]. Пленки формировали на стекле из бензольных растворов. Они были оптически прозрачны и однородны в поляризованном свете.

**Полученные результаты**

На рис. 1 изображены зависимости величин двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g\eta_0(\eta_r - 1)$ , где  $g$  — градиент скорости потока,  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $\eta_r$  — относительная вязкость раствора. Как видно из графика, экспериментальные точки, соответствующие растворам различных концентраций и молекулярных весов, хорошо ложатся на прямые. Вычисленные значения сегментной анизотропии ( $a_1 - a_2$ ) представлены в табл. 1.

Временные зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$ , возникающего в пленках при наложении и снятии постоянного растягивающего напряжения  $p$ , не имели особенностей и соответствовали аналогичным зависимостям обычных аморфных полимеров. Ниже температуры стеклования они имели вид релаксационных кривых (рис. 2). В высокозластическом состоянии эффект двойного лучепреломления устанавливался во

\* Авторы пользуются случаем выразить благодарность В. С. Сказке и Р. А. Зобову (ЛГУ) за предоставленные образцы ПМА и П-*n*-БА; Г. П. Белоновской, В. В. Мазурку и А. П. Кавуненко (ИВС АН СССР) за образцы ПВА, а также С. П. Миценгендлер и З. А. Азимову (ИВС АН СССР) за стереоизомеры ПтБМА.

времени практически мгновенно (рис. 3). Характер кривых рис. 2 и 3 является типичным для всех изучавшихся полимеров.

На рис. 4 изображены температурные зависимости фотоэластических коэффициентов  $\varepsilon = \Delta n / P$ , из которых видно, что в высокоэластическом состоянии ПМА, ПВА и П-*n*-БА обладают отрицательной-

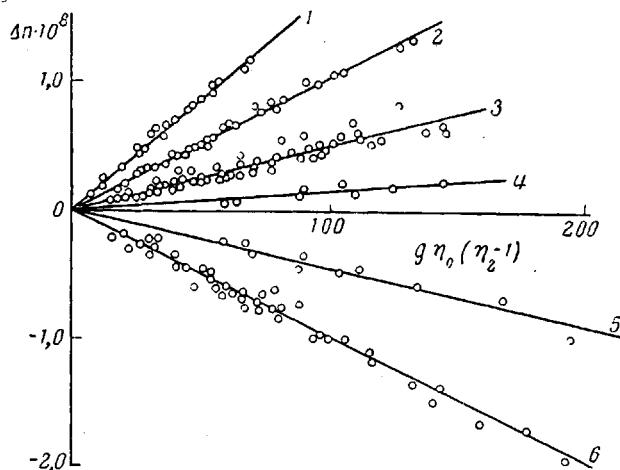


Рис. 1. Зависимости динамического двойного лучепреломления от напряжения сдвига:

1 — изотактический ПтБМА в бензоле; 2 — ПВА в толуоле;  
3 — ПВА в бензоле; 4 — атактический ПтБМА в бензоле;  
5 — П-*n*-БА в толуоле; 6 — П-*n*-БА в бензоле

фотоупругостью, тогда как для обоих стереоизомеров ПтБМА характерны положительные фотоэластические коэффициенты. Фотоупругие свойства всех трех образцов ПВА практически совпадают.

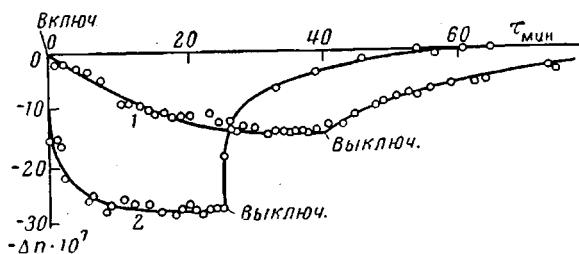


Рис. 2. Временные зависимости двойного лучепреломления в пленках в стеклообразном состоянии.

1 — ПМА,  $t = 12^\circ$ ,  $p = 8,4 \cdot 10^4$  дин/см $^2$ ;  
2 — ПВА,  $t = 16^\circ$ ,  $p = 9,8 \cdot 10^4$  дин/см $^2$

Данные о фотоупругости ПМА и ПВА согласуются с данными работы [7]. Температурные зависимости позволяют определять температуры стеклования ( $T_c$ ) полимеров. Величину сегментной анизотропии ( $a_1 - a_2$ ) вычисляли из данных о фотоупругости по известным формулам для полимерных сеток [8]. Вычисленные из фотоэластического эффекта значения  $\varepsilon$  в высокоэластическом состоянии и температуры стеклования собраны в табл. 1, которая также содержит для сравнения динамооптические и фотоэластические характеристики стереоизомеров ПММА и П-*n*-БМА [3—5].

## Обсуждение результатов

В рассмотренных нами случаях различия в оптической анизотропии могут быть вызваны следующими факторами: а) особенностями строения боковых групп; б) стереоизомерными различиями в основной цепи; в) влиянием окружающей среды.

**Влияние строения боковых групп.** Увеличение длины боковых радикалов, имеющее место при переходе от ПМА к П-*n*-БА и от ПММА к П-*n*-БМА, приводит к уменьшению положительной анизотропии цепи и соответственно к росту ее отрицательного значения.

Замена линейной структуры боковой группы в П-*n*-БМА на разветвленный третичный изомер (ПтБМА) сопровождается уменьшением положительной анизотропии боковой цепи (в ее координатных осях), что вызывает уменьшение отрицательной анизотропии молекулы (в координатных осях основной цепи) и приводит к изменению знака величины ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) с отрицательного на положительный. Различный порядок расположения атомов в радикалах ПВА и ПМА обусловливает различие в анизотропии их макроцепей.

В растворе переход от полиакрилатов к полиметакрилатам приводит к уменьшению положительной анизотропии, что естественно, поскольку боковая группа  $\text{CH}_3$  может вносить лишь отрицательную долю в общую

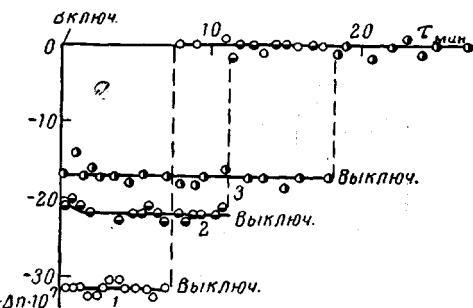


Рис. 3. Временные зависимости двойного лучепреломления в пленках в высокоеэластическом состоянии:

1 — ПМА,  $t = 54^\circ$ ,  $p = 9,8 \cdot 10^4$  дин/см $^2$ ; 2 — ПВА,  $t = 31^\circ$ ,  $p = 1,9 \cdot 10^4$  дин/см $^2$ ; 3 — П-*n*-БА,  $t = -18^\circ$ ,  $p = 2,7 \cdot 10^4$  дин/см $^2$

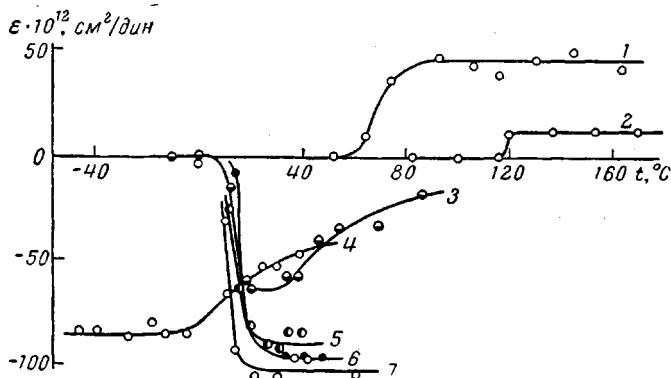


Рис. 4. Зависимости фотоэластических коэффициентов от температуры:

1 — изотактический ПтБМА; 2 — атактический ПтБМА; 3 — ПМА;  
4 — П-*n*-БА; 5, 6, 7 — образцы ПВА различных условий полимеризации

анизотропию мономерного звена. В то же время при сопоставлении тех же данных в массе наблюдается обратная картина. Это обстоятельство свидетельствует о весьма существенном влиянии окружающей среды на оптическую анизотропию макромолекул.

**Влияние стереоизомерии.** Для изотактического ПтБМА характерно, по сравнению с атактической микроструктурой, резкое возрастаение положительной оптической анизотропии ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), фотоэластического коэффициента и понижение температуры стеклования.

Таблица 1

Динамооптические и фотоупругие характеристики поликарилатов и полиметакрилатов

№	Полимер	Динамическое двойное лучепреломление						Фотоупругий эффект в массе											
		растворитель		$\frac{[n] \cdot 10^6}{[\eta]}$		$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{18} \text{ см}^2 \text{ сН}$		$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{18} \text{ см}^2 \text{ сН}$		$\varphi_n^*$		$\varepsilon \cdot 10^{12}$ $\text{см}^2/\text{дин}$		$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{18} \text{ см}^2 \text{ сН}$		$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{18} \text{ см}^2 \text{ сН}$		$\varphi_e^*$	
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13						
1	ПМА	Бензол	+1,46	+17	+2,5	40,0	+18	+27	-64,0	-46	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	50,3	
2	ПВА	Толуол	+2,17	+26	+3,6	37,5	+18	+27	-96,0	-24	-3,2	-3,2	-3,2	-3,2	-3,2	-3,2	-3,2	52,8	
3	П-н-БА	Бензол	+0,45	+5,4	+0,8	43,7	+18	+27	-53,0	-13,3	-1,8	-1,8	-1,8	-1,8	-1,8	-1,8	-1,8	47,5	
4	ПтБМА — атактический ПтБМА — изотактический	Толуол	+1,13	+13,5	+2,0	41,0	+118	+23	-85,0	-17,8	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	48,0	
5	ПММА — атактический ПММА — изотактический	Бензол	-0,96	-11	-1,6	47,3	+118	+127	+14,0	+4,1	+0,6	+0,6	+0,6	+0,6	+0,6	+0,6	+0,6	71,0	
6*	ПММА — атактический	Толуол	-0,55	-6,5	-0,9	46,7	+70	+95	+47,0	+14,2	+2,1	+2,1	+2,1	+2,1	+2,1	+2,1	+2,1	66,0	
7*	П-н-БМА — атактический П-н-БМА — изотактический	Бензол	+0,17	+2,1	+0,3	72,0	+127	+120	-3,0	-1,0	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	53,5	
8*	П-н-БМА — изотактический	То же	+1,72	+19,8	+3,0	63,5	+110	+190	+4,8	+1,8	+0,23	+0,23	+0,23	+0,23	+0,23	+0,23	+0,23	53,0	
9*			"	"	+0,17	+2,0	+0,3	52,5	+50	+15,0	+4,1	+4,1	+4,1	+4,1	+4,1	+4,1	+4,1	52,0	
			"	"	+2,1	+25,0	+3,5	45,0	+30	+10,0	-2,6	-2,6	-2,6	-2,6	-2,6	-2,6	-2,6	49,0	
			"	"	-1,2	-14,0	-2,1	50,5	-15	+30,0	+8,0	+8,0	+8,0	+8,0	+8,0	+8,0	+8,0	47,9	
			"	"	-0,15	-2,0	-0,3	49,0	+20										

В этом смысле влияние стереорегулярности на оптические и механические свойства ПтБМА вполне аналогично влиянию, наблюдавшемуся уже ранее для других полиметакрилатов [3—5]. Отсутствие кристаллитного эффекта [4], проявляющегося во временных зависимостях  $\Delta n$  в высокоэластическом состоянии, указывает на аморфную структуру изотактического ПтБМА. По-видимому, так же как и в нормальном изомере [5], кристаллизация затруднена стерическими помехами, создаваемыми большим бутильным радикалом.

Влияние окружающей среды. В случаях ПМА, П-н-БА, ПВА замена растворителя (бензола толуолом) значительно увеличивает положительную (или уменьшает отрицательную) анизотропию цепи. При переводе макромолекул из изолированного состояния в растворе к ближнему и дальнему порядку в массе происходит изменение величины  $(a_1 - a_2)$ , а для ПМА и ПВА — даже перемена ее знака.

Собственная оптическая анизотропия макромолекул определяется числом  $S$  мономерных звеньев в сегменте (характеризующим равновесную гибкость цепи) и анизотропией мономерного звена ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) по формуле

$$(a_1 - a_2) = S(a_{\parallel} - a_{\perp}). \quad (1)$$

Используя (1) и экспериментальные значения  $(a_1 - a_2)$  и  $S$  для исследованных образцов, мы определили величины  $(a_1 - a_{\perp})$ , приведенные в табл. 1.

Известно, что теоретическое вычисление величины  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  при помощи валентно-оптической схемы не всегда дает результаты, согласующиеся с опытными [3,

9]. Некоторыми вероятными причинами такого несовпадения могут быть следующие обстоятельства: 1) отсутствие единых данных о поляризуемости отдельных связей особенно (С — С-связи) [10—11]; 2) возможная экзальтация анизотропии поляризуемости связей в полимерных молекулах [12, 9]; 3) возможная деформация валентных углов в основной цепи полимера [9, 12].

Поэтому для более адекватного обсуждения экспериментальных данных предпочтительнее пользоваться методом сравнения близких структур, который применялся ранее при обсуждении анизотропии ПММА и П-*n*-БМА [3, 5]. При этом полиметакрилаты сопоставляются с полизобутиленом (ПИБ), а полиакрилаты с полипропиленом (ППр). Для объяснения наблюдаемых экспериментальных данных естественно предположить, что указанные выше факторы (строение боковых групп, стереоизомерия основной цепи, условия окружающей среды) влияют на подвижность атомов в боковых группах, вызывая тем самым изменения в анизотропии мономерных единиц. При этом особую чувствительность проявляют полиэфиры акриловой и метакриловой кислот, поскольку в их молекулах имеет место значительная компенсация положительной анизотропии главной цепи равной ей по величине отрицательной анизотропией бокового радикала и потому незначительное изменение гибкости эфирной группы смешает это равновесие в ту или иную сторону.

Одной из возможных оценок гибкости бокового радикала может служить угол  $\varphi$ , образуемый плоскостью радикала с направлением главной цепи. При этом боковая группа моделируется жесткой *транс*-цепью с некоторой свободой вращения ее как целого вокруг ее связи С — С с основной цепью. В таком случае анизотропия мономерного звена связана с углом  $\varphi$  следующими соотношениями:

для ПВА и ПМА

$$(a_{\parallel} - a_{\perp}) = (a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ППр}} + (+9,5 - 25,5 \cos^2 \varphi) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3,$$

для П-*n*-БА

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

для ПтБМА

$$(a_{\parallel} - a_{\perp}) = (a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПИВ}} + (+16,7 - 25,5 \cos^2 \varphi) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3,$$

где  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ППр}}$  и  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПИВ}}$  — соответственно разности главных поляризуемостей мономерных звеньев полипропилена и полизобутилена. При помощи (2) из экспериментальных значений  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  определяются углы  $\varphi$  для полимеров в растворе ( $\varphi_n$ ) и в массе ( $\varphi^e$ ), приведенные в табл. 1. Они показывают, что наблюдаемые изменения анизотропии всегда сопровождаются изменением угла  $\varphi$ . При этом увеличение анизотропии в положительную сторону, сопровожданное уменьшением эффективного значения угла  $\varphi$ , может интерпретироваться как следствие возрастания свернутости боковой цепи (вокруг одной связи С — С).

Однако такой способ оценки подвижности боковых групп является условным. Он справедлив лишь для действительно жестких радикалов (например, в случае полистирола) и становится все менее обоснованным по мере удлинения боковой группы, т. е. увеличения в ней числа возможных связей вращения. В этих случаях рациональнее характеризовать гибкость боковой цепи, используя персистентную модель [13].

Оценка гибкости линейной бутильной группы в П-*n*-БА и в П-*n*-БМА при помощи персистентной модели приводит к следующим результатам. Боковая группа моделируется персистентной цепью полиэтилена (ПЭ), поскольку анизотропия жесткой конформации группы (в собственных осях) отличается от анизотропии цепи полиэтилена такой же конформа-

ции не более, чем на 20%. В этом случае персистентная анизотропия такой цепи  $\Delta b_\infty$  (в осях основной цепи) равна

$$\Delta b_\infty = -\frac{1}{4} 0,8 (\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{пэ}}.$$

Используя экспериментальное значение  $(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{пэ}} = +50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [14], получаем  $\Delta b_\infty = -10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Эффективная анизотропия боковой эфирной группы  $\Delta b_L$  в П-н-БА и в П-н-БМА (в тех же осях) может быть определена из экспериментальных данных по формулам:

в П-н-БА

$$\Delta b_L = (a_{||} - a_{\perp})_{\text{П-н-БА}} - (a_{||} - a_{\perp})_{\text{ППР}} - \frac{1}{2} \Delta a_{\text{С-Н}}, \quad (3)$$

в П-н-БМА

$$\Delta b_L = (a_{||} - a_{\perp})_{\text{П-н-БМА}} - (a_{||} - a_{\perp})_{\text{ПВВ}} - \frac{1}{2} \Delta a_{\text{С-Н}},$$

где  $\Delta a_{\text{С-Н}}$  — анизотропия связи С — Н.

Вычисленные по (3) значения  $\Delta b_L$  даны в табл. 2.

Таблица 2  
Эффективная анизотропия  $\Delta b_L$  боковых  
эфирных групп  
(в осях основной цепи полимера)

№	Полимер	Раство-	$\Delta b_L \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	
			двойное лучепре- ломление в потоке	фотоэла- стиче- ский эффект в пленках
1	П-н-БА	Бензол	-6,1	-6,9
2	П-н-БМА — атактический	Толуол	-5,4	
2	П-н-БМА — атактический	Бензол	-9,8	-8,1
3	П-н-БМА — изотактиче- ский	То же	-8,0	-6,5

Сопоставление значений  $\Delta b_L$  с величиной  $\Delta b_\infty$  показывает, что они не выходят за рамки персистентной модели ( $\Delta b_L < \Delta b_\infty$ ) и могут служить относительной мерой гибкости боковых групп. Абсолютные значения величин, характеризующих гибкость боковых цепей (персистентная анизотропия и соответственно их персистентная длина), очевидно, могут быть получены на основе экспериментальных данных об анизотропии высших гомологов полиакрилового и метакрилового ряда.

### Выводы

1. Исследована оптическая анизотропия макромолекул ПМА, П-н-БА, ПВА и ПтБМА методами динамического двойного лучепреломления и фотупругости.

2. Для исследованных полимеров характерна чувствительность оптической анизотропии к строению боковой группы, к стереоизомерии строения основной цепи и к влиянию окружающей среды.

3. Для объяснения экспериментальных данных делается предположение, что наблюдаемые различия в анизотропии в значительной мере связаны с изменением характера вращения в боковых группах под влиянием указанных выше факторов.

4. Для характеристики гибкости бокового радикала может быть использована как величина угла  $\varphi$ , образуемого плоскостью радикала с направлением главной цепи, так и персистентная анизотропия боковой цепи.

5. Для максимального исключения осложняющих обстоятельств (как-то: недостаточная определенность в значении поляризуемости С — С-связи, возможная экзальтация анизотропии связей, а также возможная деформация валентных углов) при оценке анизотропии мономерного звена целесообразно использование метода сопоставления близких структур.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XII 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 1, 1958.
2. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
3. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
4. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 3, 1077, 1961.
5. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 4, 577, 1962.
6. А. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
7. О. Н. Трапезникова, М. Н. Журина, Ж. физ. химии, 30, 2190, 1956.
8. Л. Трелоар. Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953, 132.
9. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, 59.
10. К. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940.
11. C. Buhn, R. Daubeny, Trans. Faraday Soc., 50, 1173, 1954; сб.: Пробл. соврем. физики, 1955, № 5, 45.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. Н. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
14. В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ, 1961, № 22, 39.

#### FLEXIBILITY OF THE SIDE GROUPS AND OPTICAL ANISOTROPY OF SOME POLYACRYLIC AND POLYMETHACRYLIC ESTERS

V. N. Tsvetkov, N. N. Boitsova, M. G. Vitovskaya

#### Summary

The birefringence in solutions and in bulk of polymethylacrylate (PMA), poly-n-butylacrylate (PnBA) and polyvinylacetate (PVA) and atactic and isotactic stereoisomers of poly-tert-butylmethacrylate has been investigated. It has been shown that the optical anisotropy of their macromolecules is very sensitive to the side chain structure, the stereoisomerism of the backbone and the environmental conditions. These circumstances considerably affect the nature of rotation in the ester side chains. Their flexibility has been evaluated both on the basis of the angle  $\varphi$  formed by the plane of the group and the direction of the backbone, and by use of persistent anisotropy.