

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ «МИКРОТАКТИЧНОСТИ» В ЦЕПЯХ
ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ
ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ**

Б. З. Волчек, Ж. Н. Роберман

Несмотря на широкое распространение, которое получили в последнее время стереоспецифические полимеры, до сих пор нет надежных физических методов контроля степени «микротаكتичности» в цепях таких полимеров. Недавно Цветков и Магарик [1] экспериментально подтвердили теоретические расчеты Бирштейн, Птицына и др. [2, 3, 4], обнаружив различие оптической анизотропии макромолекулы атактического и изотактического полистирола в растворе. Моравец и др. [5] указали на возможность определения в некоторых случаях «микротаكتичности» цепей путем изучения кинетики реакций в цепях. Данные о «микротаكتичности» цепей стереорегулярных полимеров, полученные по определению степени кристалличности образцов, которыми в настоящее время довольно широко пользуются, не являются надежными как вследствие зависимости процента кристалличности от предварительной обработки, так и вследствие того, что степень кристалличности быстро падает до нуля с уменьшением степени стереоспецифичности [6]. Применение для оценки степени «микротаكتичности» в цепях полимеров инфракрасных спектров поглощения также затруднено, так как в большинстве случаев они совпадают для атактических и изотактических образцов [7, 8, 9]. Спелл и др. [10] недавно предприняли попытку определить стереоспецифичность полиметилметакрилата по суммарной интенсивности нескольких полос поглощения. Однако применение этого метода, по-видимому, носит частный характер. Готлиб [11] провел расчет дихроизма некоторых характеристических полос поглощения (например, валентных колебаний СН групп CH_2 и CH_3) и показал, что дихроизм таких полос поглощения сравнительно просто зависит от стереоизомерного состава полимера. Однако для того, чтобы воспользоваться количественными соотношениями, выведенными в этой работе, необходимо, с одной стороны, иметь полную расшифровку спектра в исследуемой области, с другой — исключить перекрытие полос поглощения, часто наблюдающееся в инфракрасных спектрах полимеров. Все это затрудняет в настоящее время количественную проверку предположений, высказанных в [11]. В настоящей работе предпринята попытка при помощи поляризованной инфракрасной радиации определить степень «микротаكتичности» в цепи образцов полипропилена. Исследование проводили в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ на спектрометре ИСП-146 с призмой из NaCl. В качестве поляризатора использовали стопу из пяти селеновых пленок, расположенных под углом Брюстера для $\lambda = 8\text{ м}$. Пленки изотактического полипропилена получали растворением образца в кипящем декалине с последующей заливкой раствора на стекло. Испарение растворителя проводили в термостате при $100\text{--}120^\circ$ для разных образцов. Пленку изотактического полипропилена растягивали при $150\text{--}160^\circ$ на специальном аппарате, обеспечивающем постоянство нагрузки в процессе растяжения. Температуру, при которой производи-

лось растяжение, регулировали электронным потенциометром ЭПВ-2. Образцы полипропилена, полученные из раствора в гексане при 20°, растягивали в ручной рамке при комнатной температуре. Максимальное растяжение образцов достигало 1000—1200% от первоначальной длины. Исследование образцов изотактического полипропилена при различных температурах проводили при помощи электрических печек (между двумя пластинками из NaCl). Температуру в этом случае регулировали с точностью $\sim 1^\circ$ при помощи электронного потенциометра ЭПВ-01. Иссле-

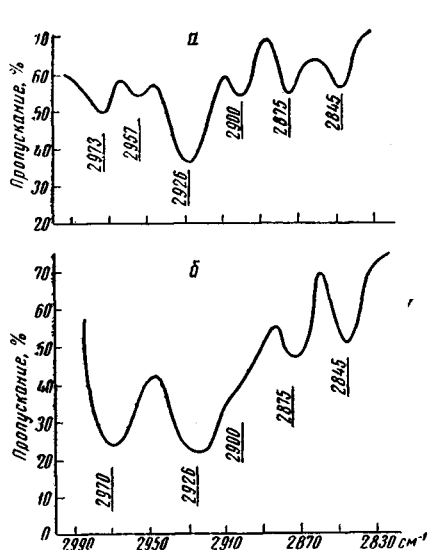


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр поглощения полипропилена: *a* — полимеризованного на катализаторе $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, пленка получена из раствора в гексане; *b* — полимеризованного на катализаторе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, пленка получена из раствора в кипящем декалине

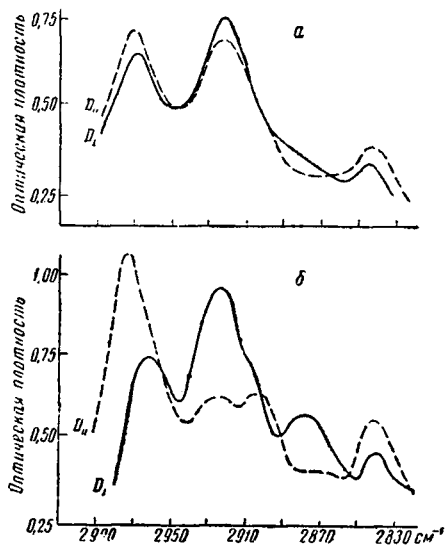


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектр поглощения растянутого образца полипропилена: *a* — полученного на катализаторе $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в поляризованном свете, пленка получена из раствора в гексане; *b* — полученного на катализаторе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в поляризованном свете, пленка получена из раствора в кипящем декалине

довали образцы полипропилена, полимеризованного на различных катализаторах, и их фракций, экстрагированных соответствующими растворителями. Степень кристалличности контролировали при помощи ионизационной рентгеновской установки¹.

Спектр нерастянутого образца полипропилена, полимеризованного на катализаторе $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и полученного из его раствора в гексане при комнатной температуре, представлен на рис. 1, *a*. Наблюдаемые в этой области полосы поглощения 2973, 2957, 2926, 2900, 2875 и 2845 cm^{-1} , вероятно, можно отнести к C-H -валентным колебаниям групп CH_2 и CH_3 . Полученный спектр почти полностью совпадает со спектром, полученным Янагисава [12]. Некоторые отличия в спектре от [12] вероятнее всего связаны с разрешающей способностью прибора, на котором производилось исследование. Спектр нерастянутого образца полипропилена, полимеризованного на катализаторе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и полученного из его раствора в кипящем декалине, представлен на рис. 1, *b*. В основном спектры, представленные на рис. 1, *a* и *b*, совпадают; те отличия, которые, од-

¹ Выражаем благодарность А. И. Григорьеву за снятие рентгенограмм образцов полипропилена и вычисление степени кристалличности.

нако, между ними все же имеются, можно отнести за счет различных толщин исследуемых образцов. На рис. 2, а представлен спектр поглощения растянутого образца полипропилена, полимеризованного на катализаторе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ (пленка образца получена из раствора в гексане при комнатной температуре), в поляризованном инфракрасном свете.

На рис. 2, б представлен спектр поглощения в поляризованном инфракрасном свете растянутого образца полипропилена, полимеризованного на катализаторе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$; пленка образца получена из раствора в кипящем декалине. Как видно из рисунков, полосы 2845 и 2970 cm^{-1} имеют параллельный дихроизм $D_{\parallel} > D_{\perp}$, а полосы 2926, 2900, 2875 cm^{-1} —

Таблица 1

Отношение дихроизма полос поглощения 2926 cm^{-1} к 2845 cm^{-1} при различных растяжениях образца

M_1	M_2	M_1/M_2	R_2/R_1
1,53	1,22	1,24	0,47
1,48	1,19	1,24	0,45
1,42	1,14	1,24	0,40
1,35	1,11	1,23	0,37
1,30	1,09	1,19	0,35

Таблица 2

Зависимость оптических плотностей полос поглощения 2926 cm^{-1} к 2845 cm^{-1} от температуры нагрева

$^{\circ}C$	2926 cm^{-1}	2845 cm^{-1}
18	1,49	0,67
90	1,45	0,64
195	1,48	0,67

перпендикулярный $D_{\perp} > D_{\parallel}$. Характерным является то, что полоса поглощения 2970 cm^{-1} образца полипропилена, спектр которого представлен на рис. 4, расщепляется на две взаимно-перпендикулярные компоненты. Такое расщепление может быть объяснено предположением, высказанным в [11, 13]; однако, с другой стороны, такое расщепление может также происходить и за счет увеличения дисперсии прибора для полос, которые поляризованы взаимно-перпендикулярно и не разрешаются для нерастянутого образца.

Для выяснения влияния «микротаكتичности» в цепи полипропилена на дихроизм полос поглощения нами были выбраны полосы поглощения 2926 и 2845 cm^{-1} . Как показано в [11], дихроизм полос поглощения R_2/R_1 может быть представлен двумя сомножителями, первый из которых учитывает влияние на дихроизм данной полосы стереоспецифичности цепи полимера, а во второй входит фактор ориентации. Вследствие этого отношение дихроизма поглощения двух полос будет зависеть только от стереоспецифичности полимерной цепи. Однако последнее утверждение будет, вообще говоря, верно только для образцов, имеющих полную стереоспецифичность. Для образцов, имеющих неполную стереоспецифичность, различные стереорегулярные участки могут иметь различную гибкость, что может сказаться на факторе ориентации, входящем в выражение дихроизма поглощения. Так как образцы полипропилена, используемые в работе, были не полностью стереоспецифичные, мы вычислили отношения дихроизма полос 2926 cm^{-1} к 2845 cm^{-1} при различных растяжениях образца. Вследствие того, что для полосы 2926 cm^{-1} $D_{\perp} > D_{\parallel}$, а для полосы 2845 cm^{-1} $D_{\parallel} > D_{\perp}$, мы определяли дихроизм полосы 2926 cm^{-1} как $M_1 = D_{\perp}/D_{\parallel}$, а полосы 2845 cm^{-1} как $M_2 = D_{\parallel}/D_{\perp}$; В табл. 1 представлены значения дихроизма указанных полос и их отношений для образца полипропилена, полимеризованного на катализаторе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ при разных растяжениях; пленка образца получена из раствора в кипящем декалине.

Как видно из табл. 1, фактор ориентации исключается лучше для отношения M_1/M_2 , чем для R_2/R_1 , поэтому в дальнейшем мы пользовались первым отношением. В кристаллическом полимере и, в частности, изотактическом полипропилене [7] существуют так называемые

«кристаллические полосы». При растяжении изотактического полипропилена отношение дихроизма таких полос будет зависеть от степени кристалличности образца, которая, как указывалось выше, не может служить мерой «микротактичности» цепей образца. Для выяснения влияния кристалличности на исследуемые полосы образцы изотактического полипропилена, приготовленные на катализаторе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ (пленки образца были получены из раствора в кипящем декалине), нагревались до 190° . Температура плавления кристаллитов полипропилена $\sim 175^\circ$; степень кристалличности исследуемого образца 65%. Как видно из табл. 2, оптические плотности полос 2926 и 2845 см^{-1} не меняют

Таблица 3

Зависимость отношения дихроизма полос 2926 см^{-1} к 2850 см^{-1} от стереоспецифичности полипропилена

Тип полипропилена	M_1	M_2	M_1/M_2	Кристалличность, %
Катализатор $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$; образец получен из раствора в гексане	1,12	1,16	~ 1	—
Катализатор $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$; нефракционированный образец	1,53	1,23	1,24	65
Катализатор $TiCl_3 + Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$; нефракционированный образец	1,39	1,08	1,28	45
Катализатор $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$; нефракционированный образец	1,46	1,13	1,28	50
Катализатор $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$; прогрет при 300° , остаток от экстракции гептаном	1,65	1,16	1,42	57
Катализатор $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$; прогрет при 800° , остаток от экстракции гептаном	1,56	1,13	1,37	55
Катализатор $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$; остаток от экстракции гептаном	1,49	1,09	1,37	53
Катализатор неизвестен ¹ ; остаток от экстракции октаном	1,83	1,13	1,63	55

¹ Образец полипропилена дает на рентгенограмме действительный пик, свидетельствующий о большей упорядоченности в расположении цепей.

своего значения. Это свидетельствует о том, что полосы 2926 и 2845 см^{-1} , действительно, нечувствительны к степени кристалличности полимера.

В табл. 3 приведена сводка отношений дихроизма полос поглощения 2926 и 2845 см^{-1} для образцов полипропилена, полученных на различных катализаторах и экстрагированных соответствующими растворителями.

Как видно из табл. 3, отношения M_1/M_2 полосы 2926 см^{-1} к полосе 2845 см^{-1} , действительно, чувствительно к «микротактическому» составу в цепях полипропилена. С другой стороны, видно, что кристалличность не отражает изменений, происходящих в стереорегулярном составе полипропилена. Нами также было изучено влияние растяжения образцов полипропилена на отношение оптических плотностей полос 2926 см^{-1} к 2845 см^{-1} (табл. 4), где D_p^v оптическая плотность соответствующей полосы поглощения, для которой учтен эффект ориентации [14]. Уменьшение отношения D_{2926}^p / D_{2845}^p при растяжении может быть объяснено аналогично [15, 16] изменением соотношения поворотных изомеров в цепях полимера — в сторону увеличения содержания поворотных изомеров, которым отвечает более длинная цепь.

Таблица 4

Отношение оптических плотностей полос 2926 см^{-1} к 2845 см^{-1} при различных растяжениях

Тип катализатора	Нерастянутый $\frac{D_{2926}}{D_{2845}}$	Максимально растянутый $\frac{DP_{2926}}{DP_{2845}}$
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; полимер нефракционированный	0,63	0,43
$\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$; полимер нефракционированный	0,58	0,38
$\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; остаток от экстракции гептаном	0,65	0,39

Выражаем глубокую благодарность В. Н. Никитину, Ю. Я. Готлибу и О. Б. Птицыну за интерес и советы в работе.

Выводы

Показано, что отношение дихроизма полос 2926 см^{-1} к 2845 см^{-1} чувствительно к изменению «микротактичности» в цепях полипропилена.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 12 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 110, 1959.
2. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 28, 213, 1954.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 24, 1998, 1954.
4. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физики, 27, 2744, 1957.
5. H. Mogawetz, E. Gaetjens, J. Polymer Sci., 32, 529, 1958.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 846, 1959.
7. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 115, 552, 1957.
8. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, Усп. химии, 27, 1056, 1958.
9. Д. Натта, Сб.: Химия и технология полимеров, 1957, № 1, 20.
10. Т. Фок, W. Coode, S. Cratch, C. Hueset, J. Kincid, A. Spell, J. Polymer Sci., 31, 173, 1958.
11. Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 1, 474, 1959.
12. Ко. Абе, К. М. Yanangisawa, J. Polymer Sci., 36, 536, 1959.
13. P. Higgs, Proc. Roy. Soc., 220, 472, 1953.
14. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физики, 27, 1753, 1958.
15. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1956.
16. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, М. В. Волькенштейн, Труды X совещания по спектроскопии 1956, Изд. Львовского университета, 1957, 411.

DETERMINATION OF MICROTACTICITY IN POLYPROPYLENE CHAINS BY THE METHOD OF POLARIZED INFRARED SPECTRA

B. Z. Volchek, Zh. N. Robberman

Summary

An attempt has been made to determine the degree of microtacticity of polypropylene chains on the basis of the ratio of the dichroism of the 2926 cm^{-1} to the 2845 cm^{-1} band. The ratio has been shown to depend upon the microtacticity of the polymer and to be independent of the degree of crystallinity and elongation of the specimens. The change in intensity of the bands on stretching the specimens is considered due to the increase in content of the rotation isomers to which the longer chain corresponds.