

ИЗМЕНЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА
В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А. Л. Гольденберг

Изотактический полипропилен (ПП) обладает высокими механическими и диэлектрическими свойствами, ценными для технического применения.

Важным свойством ПП является более высокая, по сравнению с полиэтиленом (ПЭ), температура плавления. Однако из-за наличия в молекуле большого числа третичных атомов углерода ПП в большей степени, чем ПЭ, подвержен окислению при повышенных температурах.

Это обстоятельство делает необходимым тщательный выбор условий его переработки и применение антиоксидантов. Изучению окисления ПП при повышенных температурах посвящено несколько работ [1—4].

Представляет интерес изучение химических изменений в ПП при термомеханической обработке.

В настоящей работе исследованы при помощи инфракрасных спектров поглощения изменения, происходящие в изотактическом ПП при перемешивании на вальцах при 170°.

ПП имел мол. вес ~100 000, степень кристалличности 48%, содержание изотактической части 80%, атактической 10%.

Спектры поглощения в инфракрасной области были получены на спектрометре ИКС-11 с призмой из NaCl (700—2000 см⁻¹) и LiF (2000—2800 см⁻¹) и на спектрометре Хильгер Н-800 с призмой из кварца (2800—6500 см⁻¹).

Таблица 1

Относительные изменения интенсивности полос поглощения ПП
в области 800—1300 см⁻¹

ν , см ⁻¹	K ¹ до вальцевания	20 мин. вальцевания ²	40 мин. вальцевания ²	ν , см ⁻¹	K ¹ до вальцевания	20 мин. вальцевания ²	40 мин. вальцевания ²
810	73	0,9	0,85	1157	70	1,0	0,7
840	140	0,9	0,9	1170	220	1,0	0,85
898	70	0,8	0,75	1217	14	1,2	0,65
942	17	1,0	0,85	1255	37	1,0	0,45
973	250	0,9	0,7	1300	50	1,0	0,4
997	200	0,9	0,7	1378	750	—	—
1045	10	2,15	1,0	1460	730	—	—
1100	15	1,75	0,9				

¹ $K = 1/dD$, D — оптическая плотность, d — толщина образца в см.

² Относительная интенсивность полосы по сравнению с интенсивностью в исходном образце, принятой за единицу.

Как и в ПЭ, в спектре ПП области карбонильного и гидроксильного поглощения прозрачны, что важно при изучении окисления. В области же 850—1000 см⁻¹, используемой в ПЭ для наблюдения за изменением количества >C=C<-связей, ПП имеет ряд интенсивных полос поглощения, не относящихся к >C=C< связям (рис. 1, а).

В табл. 1 приведены значения коэффициентов поглощения для ряда полос поглощения в области $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

В области основного тона CH_3 -валентных колебаний (рис. 1, б) в спектре ПП наблюдается раздвоение полос поглощения CH_3 -групп: рядом с полосой 2870 см^{-1} видна полоса 2880 см^{-1} , а рядом с полосой 2960 см^{-1} — полоса 2970 см^{-1} .

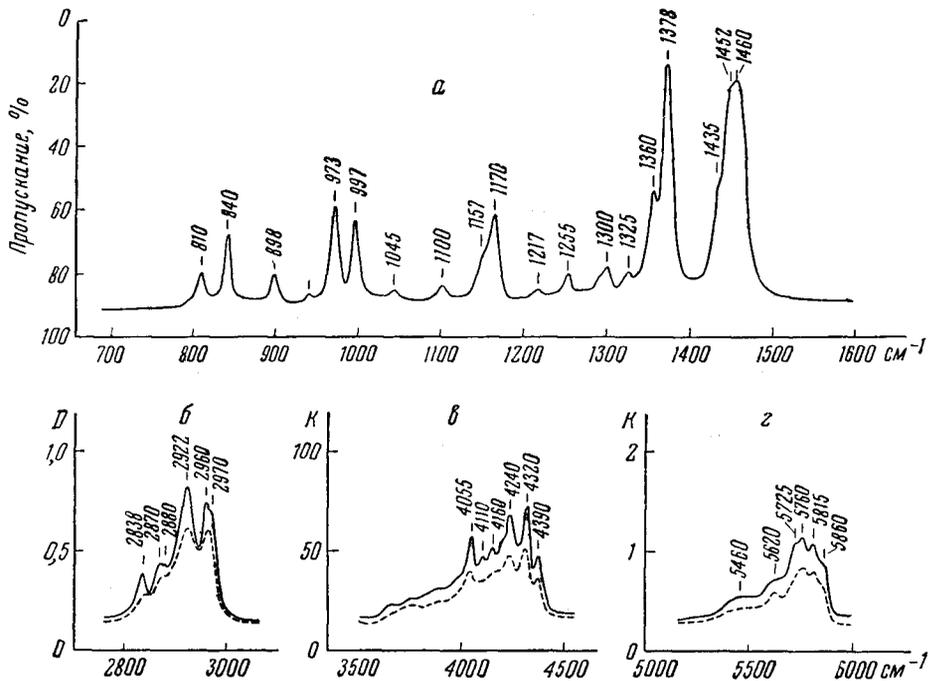


Рис. 1. Инфракрасный спектр ПП:

а — в области $700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, $d = 20\mu$; б — в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, $d = 3\text{--}5\mu$; в — в области $3500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$, $d = 0,365\text{ мм}$; г — в области $5000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$, $d = 0,800\text{ мм}$.
Сплошные кривые — при 20° ; пунктир — при 180° .

При плавлении ПП интенсивность полос поглощения в этой области уменьшается, а при охлаждении до комнатной температуры принимает первоначальное значение (рис. 1, б).

Аналогичные изменения происходят также в области первого обертона —C—H -валентных колебаний и в области $3500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, в и 1, г).

Изменение при плавлении спектра ПП в области $800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ было изучено рядом авторов [5, 6, 7].

В спектре ПП отсутствуют полосы поглощения 720 и 730 см^{-1} , интенсивные в спектре ПЭ, относящиеся к звеньям с четырьмя и более —CH_2 -группами.

В результате вальцевания наибольшие изменения в спектре ПП наблюдаются в области карбонильного поглощения (рис. 2).

Полосы поглощения 1690 , 1707 , 1720 см^{-1} в спектре исходного ПП указывают на наличие в нем карбонильных групп разного типа. Часть из них, возможно, образовалась при приготовлении образцов путем пресования. Через 20 мин. вальцевания наблюдается рост интенсивности полос поглощения 1690 , 1707 , 1720 , 1733 , 1760 , 1780 см^{-1} .

При дальнейшем вальцевании их интенсивность увеличивается еще больше.

После 40 мин. вальцевания наиболее интенсивной становится полоса

поглощения 1720 см^{-1} , которая по частоте [8—12] должна быть отнесена к кетонным группам.

На основании литературных данных и согласно нашим измерениям частот колебаний карбонильной группы в разного типа соединениях, для наблюдаемых полос поглощения может быть предложена следующая расшифровка (табл. 2)

Таблица 2

$\nu, \text{см}^{-1}$	Группа	Литературная ссылка
1690		[13, 14] ¹
1707		[10, 12, 15, 16] ¹
1720		[8, 9, 10, 11, 12] ¹
1733		[9, 10] ¹
1760		[16] ¹
		[17]
1780		[18]

¹ Наши измерения.

Однако при этом следует иметь в виду, что возможны смещения частот колебаний $>\text{C}=\text{O}$ -групп вследствие сопряжения с $>\text{C}=\text{C}<$ связями или в результате возникновения водородной связи. Например, часть поглощения в интервале $1720\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ может быть вызвана сложными эфирами ненасыщенных кислот: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, у которых частота вследствие сопряжения уменьшена примерно на 20 см^{-1} . Так, пропилметакрилат имеет полосу поглощения 1721 см^{-1} [19], метилметакрилат полосу 1731 см^{-1} . Поглощение при 1780 см^{-1} , а также 1725 см^{-1} дают ангидриды ненасыщенных кислот: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ [20], которые имеют понижение частот соответственно с 1825 и 1750 см^{-1} .

В перекислах при осуществлении внутримолекулярной водородной связи частота колебаний $>\text{C}=\text{O}$ -группы уменьшается с 1760 [17] до 1748 см^{-1} [21].

Ввиду сильного взаимного наложения карбонильных полос поглощения друг на друга и недостаточно точной их расшифровки количество карбонильных групп определено приближенно. При этом использованы полученные нами значения молярных коэффициентов экстинкции для кислотных, кетонных и альдегидных групп.

При более точных определениях (для устранения влияния кристалличности) интенсивность карбонильных полос поглощения следует измерять по спектру расплавленного ПП. Из рис. 2 видно, что при плавлении ПП происходит уменьшение интенсивности поглощения в интервале $1690\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ и увеличение интенсивности поглощения в интервале $1750\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$.

Полученные результаты показывают, что общее количество $>C=O$ -групп за 20 и 40 мин. вальцевания при 170° возросло примерно с 0,1 до 0,5 и 1,0% соответственно ($C=O$ -групп по весу), т. е. в 5—10 раз, что в несколько раз больше, чем для ПЭ в этих же условиях.

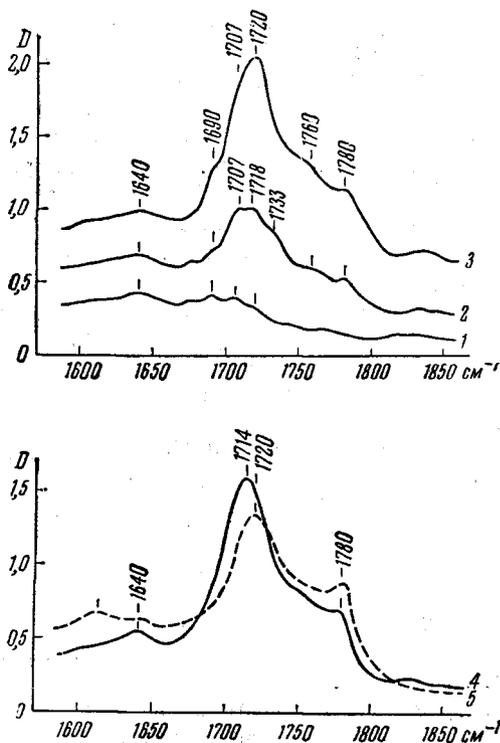


Рис. 2

Рис. 2. Инфракрасные спектры ПП в области $1600-1850\text{ см}^{-1}$:

1 — до вальцевания; 2 — после 20 мин. вальцевания; 3 — после 40 мин. вальцевания; 4 — образец 2 после хранения в течение 1 года 9 мес.; 5 — образец 4 при 180° . Толщина образцов $0,25\text{ мм}$

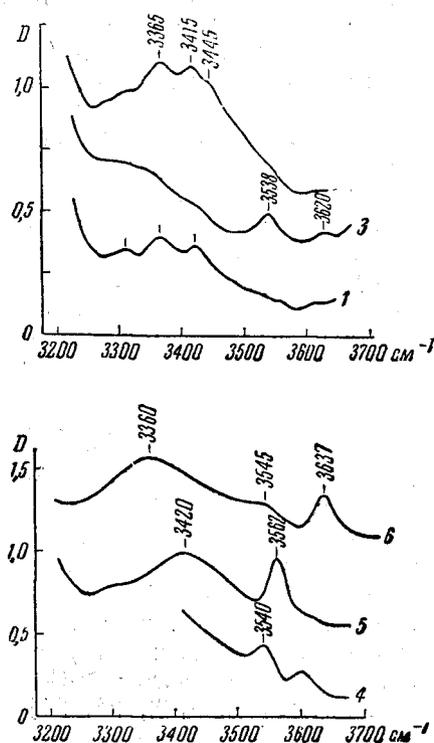


Рис. 3

Рис. 3. Инфракрасные спектры ПП, спирта, гидроперекиси и кислоты в области $3200-3700\text{ см}^{-1}$.

1 — ПП до вальцевания; 2 — ПП после 20 мин. вальцевания; 3 — образец 2 при 180° , толщина образцов $0,200\text{ мм}$; 4 — нонановая кислота, 1%-ный раствор в *n*-октане, $d = 2\text{ мм}$; 5 — гидроперекись третичного бутила, 1%-ный раствор в *n*-октане; $d = 0,75\text{ мм}$; 6 — нонановый спирт, 1%-ный раствор в *n*-октане; $d = 1\text{ мм}$

Как и при вальцевании ПЭ, преобладающим типом карбонильных групп являются кетонные группы.

В отличие от ПЭ в ПП наблюдается весьма заметное последствие термомеханической обработки. Так, в образцах, вальцованных 20 мин. и хранившихся в темноте при комнатной температуре в течение 1 года 9 мес., количество $>C=O$ -групп возросло в 2 раза (рис. 2, кривые 2, 4). Образцы, не подвергавшиеся вальцеванию, окисления за это время не обнаружили.

Рядом с карбонильным поглощением (в области $1600-1700\text{ см}^{-1}$) расположено значительно менее интенсивное поглощение, величина которого при вальцевании практически не меняется (рис. 2). Оно, очевидно, относится к валентным колебаниям $>C=C<$ связей. Так, полоса 1640 см^{-1} может быть отнесена к винильной группе, для которой характерна частота $1639-1645\text{ см}^{-1}$ [16].

Наряду с образованием карбонильных групп наблюдается также заметный рост количества гидроксильных групп (рис. 3). Полосы поглощения в интервале $3300-3500\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых увеличивается

за 20 мин. вальцевания в 2—3 раза, относятся к ассоциированным —ОН-группам, связанным межмолекулярными водородными связями. По своему характеру они могут быть спиртовыми и гидроперекисными группами (рис. 3, кривые 5, 6), для которых характерны полосы поглощения в данном интервале частот [22].

По грубой оценке количество —ОН-групп в образце, вальцованном 20 мин, составляет $\sim 0,1\%$ (—ОН-групп по весу).

Не исключена возможность, что часть поглощения в этой области относится к молекулам воды.

При плавлении ПП интенсивность этих полос резко падает, а при охлаждении образца принимает первоначальное значение. В спектре расплавленного ПП отчетливо видна полоса поглощения 3538 см^{-1} , которая до плавления была сильно замаскирована (рис. 3, кривая 3). Из сопоставления со спектрами кислоты, гидроперекиси и спирта (рис. 3, кривые 4, 5, 6) видно, что она по частоте совпадает с —ОН-мономерной полосой кислоты, к которой, очевидно, и относится, хотя также возможно отнесение ее к —ОН-группе димера спирта, имеющей близкую частоту.

Полоса 3620 см^{-1} , заметная в спектре расплавленного ПП, по-видимому, относится к спиртовым —ОН-группам, в которых атом водорода не участвует в водородной связи.

Наблюдаемое сильное уменьшение интенсивности —ОН-полос поглощения при плавлении окисленного ПП можно в значительной мере объяснить участием —ОН-групп в межмолекулярной водородной связи.

Одновременное с этим изменение при плавлении интенсивности карбонильных полос поглощения: уменьшение интенсивности поглощения в интервале $1690\text{—}1730\text{ см}^{-1}$ и увеличение в интервале $1750\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ позволяют предположить, что часть водородных связей осуществляется за счет взаимодействия гидроксила одной молекулы с карбонильной группой другой молекулы: $>\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$.

Как и в ПЭ [23, 24, 25], наблюдаемый рост количества полярных групп (карбонильных и гидроксильных) следует считать основной причиной увеличения тангенса угла диэлектрических потерь [26].

Кроме рассмотренных выше, некоторые изменения в спектре наблюдаются в области $800\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ (табл. 1).

Из таблицы видно, что интенсивность большинства полос поглощения убывает. Ряд полос уменьшается по интенсивности на 10—30%. Некоторые (1255 и 1300 см^{-1}) более чем вдвое.

Интенсивность полос поглощения 1045 и 1100 см^{-1} после 20 мин. вальцевания возрастает почти вдвое, а после 40 мин. вальцевания убывает до первоначального значения.

Эти две полосы по частоте [27] могут быть отнесены к вторичным и первичным спиртовым группам соответственно (—С—О-валентное колебание).

Аналогичный рост и убывание интенсивности —ОН-полос поглощения имели место в области $3300\text{—}3500\text{ см}^{-1}$.

Как и в случае ПЭ, инфракрасные спектры в области карбонильного поглощения позволяют судить об эффективности действия антиоксидантов ПП.

Были испытаны три антиоксиданта: смесь фенил- α -нафтиламина с дифенил-*n*-фенилендиамином; дикрезилпропан и продукт реакции стирола с фенолом (П-24).

В присутствии 0,3% смеси фенил- α -нафтиламина с дифенил-*n*-фенилендиамином (2 : 1) количество карбонильных групп за 1,5 часа вальцевания при 170° увеличилось только в 1,5 раза (с 0,1 до 0,15%).

После 1 часа вальцевания ПП с 0,2% дикрезилпропана количество карбонильных групп было в 3 раза меньше, а с 0,2% П-24 в 4 раза меньше, чем в ПП без стабилизатора.

Выражаю глубокую благодарность В. М. Чулановскому за ценные

советы, Е. М. Антокольской и Н. П. Лазаревой за предоставление образцов полипропилена, Г. А. Носаеву за предоставление гидроперекиси третичного бутила.

Выводы

При термомеханической обработке ПП происходит быстрое окисление с образованием карбонильных групп разного типа: кислотных, кетонных, альдегидных и др. Преобладают кетонные группы. Часть карбонильных групп находится в сопряжении с $>C=C<$ связями.

Наряду с этим происходит образование гидроксильных групп, вступающих в водородную связь.

В ПП (в отличие от ПЭ) имеет место заметное последствие термомеханической обработки, выражающееся в дальнейшем росте количества карбонильных групп.

При плавлении окисленного ПП наблюдается значительное уменьшение интенсивности гидроксильных полос, и перераспределение интенсивности карбонильных полос поглощения, что можно объяснить участием $-OH-$ и части $>C=O-$ групп в межмолекулярной водородной связи.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
28 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 403, 1958.
2. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Лафер. Высокомолек. соед., 1, 1696, 1959.
3. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 1, 1703, 1959.
4. С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., 2, 130, 1960.
5. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 115, 552, 1957.
6. K. Abe, K. Yanagisawa, J. Polymer Sci., 36, 536, 1959.
7. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
8. E. J. Hartwell, R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1948, 1436.
9. L. H. Cross, A. C. Rolfe, Trans. Faraday Soc., 47, 354, 1951.
10. F. M. Rugg, J. J. Smith, R. C. Vason, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
11. А. Л. Гольденберг, В сб.: Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельском хозяйстве. Изд-во ЛГУ, Л., 1957 стр. 82.
12. И. В. Березин, Г. Б. Мелузова, Ж. аналит. химии, 13, 476, 1958.
13. E. R. Blout, M. Fields, R. Karplus, J. Amer. Chem. Soc., 70, 194, 1948.
14. R. B. Turner, D. M. Voitle, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1403, 1951.
15. O. D. Shreve, M. R. Neether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., 22, 1498, 1950.
16. Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста; перев. с англ. под ред. Я. М. Варшавского). Изд. ин. лит., М., 1959, стр. 394.
17. E. R. Stephens, R. L. Haust, R. C. Doerr, Anal. Chem., 29, 776, 1957.
18. W. H. Davison, J. Chem. Soc., 1951, 2456.
19. R. S. Rasmussen, R. R. Bratton, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1073, 1949.
20. R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel, V. Z. Williams, Infrared spectroscopy, Reinhold, N. Y., 1944, стр. 71.
21. D. S. Swern, L. P. Witnauer, C. R. Eddy, W. E. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5537, 1955.
22. H. R. Williams, H. S. Mosher, Anal. Chem., 27, 517, 1955.
23. C. S. Myers, Industr. and Engng. Chem., 44, 1095, 1952.
24. V. S. Biggs, NBS Circ., № 525, 137, 1953.
25. Б. И. Сажин, И. А. Марахонов, А. Л. Гольденберг, И. Н. Андреева, Пластические массы, 1959, № 4, стр. 3.
26. Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Ю. А. Ильин, Высокомолек. соед. 1, 1383, 1959.
27. H. H. Zeiss, M. Tsutsui, J. Amer. Chem. Soc., 75, 897, 1953.

THERMOMECHANICAL INDUCED CHANGES IN THE INFRARED
POLYPROPYLENE SPECTRUM

A. L. Goldenberg

S u m m a r y

An infrared study in the region of $650-6000\text{ cm}^{-1}$ was made of polypropylene milled for 20 and 40 minutes at 170° . Different types of carbonyl groups, namely acidic, ketonic, aldehyde, etc. were shown to form during the milling process, ketonic groups being predominant. Some of the carbonyl groups are conjugated with the $\text{C}=\text{C}$ bonds.

Concurrently hydrogen bonded hydroxyl groups are formed. Further increase in the quantity of carbonyl groups takes place on storage of the milled polypropylene. When oxidized polypropylene is melted a significant decrease occurs in the intensity of the hydroxyl bands and redistribution of the intensity of the carbonyl bands. This can be explained by intermolecular hydrogen bondage between the hydroxyl groups and some of the carbonyl groups.