

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1964

УДК 678.01:53+678.742

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТЕПЕНИ МИКРОТАКТИЧНОСТИ
В ИЗОТАКТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Б. З. Волчек

Как было показано нами в работах [1—3], полоса 974 см^{-1} наиболее удобна для исследования относительной степени микротактичности полипропилена. Эта полоса, вероятно, характеризует спиральную конформацию, которую образуют молекулярные цепи изотактического полипропилена (спираль Z_1). Однако точного отнесения этой полосы поглощения к определенному типу колебаний пока не существует; непонятно также, какой степени упорядоченности отвечает появление этой полосы поглощения. Имеющиеся по этому вопросу данные [4, 5] нельзя считать оконча-

Отношение оптических плотностей полос 974 и 1460 см^{-1}

Образец	Катализатор		
	$\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \beta \text{TiCl}_3$	$\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \alpha \text{TiCl}_3$
Остаток от гептановой фракции	0,25 *	0,26 *	0,26 *
Гептановая фракция	0,24	0,23	0,22

* Разница в значениях отношения D_{974}/D_{1460} от 0,30 связана с тем, что измерения проводились, в отличие от [5], на приборе UR-10.

тельными. В этой связи вызывает удивление работа Киссина, Цветковой и Чиркова [5], которые использовали полосу 974 см^{-1} для количественного определения стереорегулярности полипропилена. Действительно, как было показано [1—3], эта полоса поглощения зависит не только от стереорегулярности полимера, но и от его агрегатного состояния. Так, например, интенсивность полосы 974 см^{-1} заметно понижается при переходе образца из блочного состояния в раствор и увеличивается при растяжении изотактического образца полипропилена. Ясно, что эта полоса поглощения, так же как полоса поглощения 997 см^{-1} , характеризующая межмолекулярную упорядоченность в образце, связана как со стереорегулярностью полипропилена, так и с предысторией образца. Для количественных измерений авторы [5] постулировали положение, что образцы, приготовленные из остатка от фракционирования горячим гептаном, имеют степень стереорегулярности 100 %. Это положение авторами не доказывается. Как видно из таблицы, образцы, растворимые в кипящем гептане и нерастворимые в нем, имеют одинаковую микротактичность; с другой стороны, их межмолекулярная упорядоченность (рис. 1, полоса 997 см^{-1}) заметно различается.

Однаковая микротактичность образцов и их разная межмолекулярная упорядоченность указывают* на то, что их отличие, по-видимому, состоит в различных длинах стереоблоков. Поэтому ни один из этих образцов не имеет 100% микротактичности. Это обстоятельство, а также зависимость интенсивности полосы 974 см^{-1} от предыстории образца указывают на то, что выбор авторами стандартного образца 100% стереорегулярности произведен неверно. Следует отметить, что сами авторы ранее [6] указывали на сложность процесса фракционирования полипропилена, связывая его в основном с молекулярно-весовым распределением, а не со стереорегулярностью. Основная трудность в определении абсолютного значения микротактичности в образцах полипропилена, так же как и других стереорегулярных полимеров, при помощи ИК-спектроскопии состоит в выборе эталонного образца для исследования (таким образом мог бы быть, например, полимер, имеющий кристалличность 100%). В случае необоснованного постулирования такого эталонного образца все количественные измерения носят относительный характер.

Как известно, даже в атактическом полимере 25% мономерных единиц будут иметь с обеих сторон идентичное стереорегулярное расположение.

Отсутствие полосы 974 см^{-1} в образцах, синтезированных на специальных нестереоспецифических катализаторах, свидетельствует не о нулевом проценте стереорегулярности [5], а о том, что эта полоса связана с достаточно большой степенью внутримолекулярной упорядоченности. Это обстоятельство также указывает на то, что количественные измерения в том смысле, в котором это делают авторы [5], не оправданы. Хорошо известно [7—9], что при переходе от изотактического образца полипропилена к атактическому происходит относительное перераспределение интенсивностей

полос 1460 и 1380 см^{-1} . Относительное изменение интенсивностей этих полос для изотактических образцов полипропилена и их фракций в пределах 5—7% остается постоянным. Поэтому безразлично, какую из этих полос поглощения использовать в качестве внутреннего стандарта для

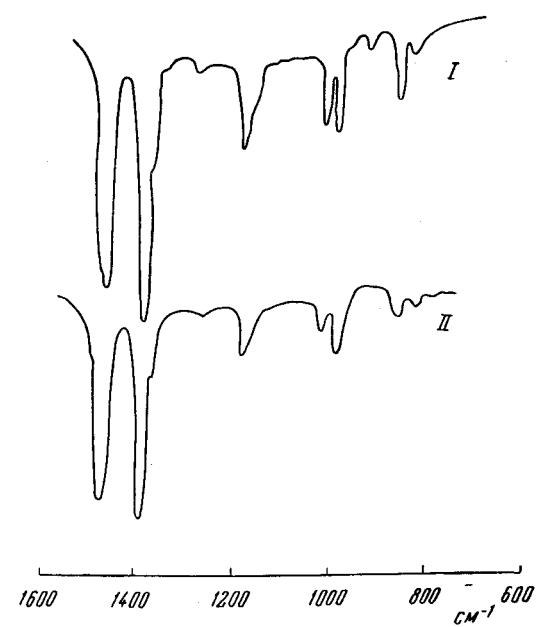


Рис. 1. ИК-спектр изотактического полипропилена, полученного на катализаторе $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$:

I — остаток от экстракции горячим гептаном; II — фракция, растворимая в горячем гептане

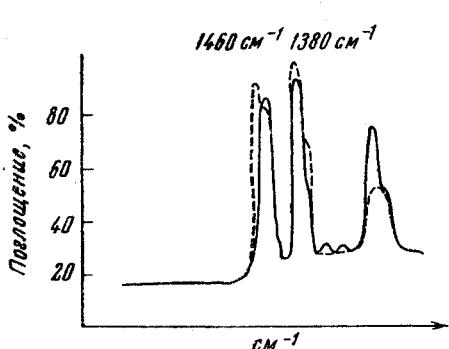


Рис. 2. ИК-спектр технического полипропилена в поляризованном излучении

* Нагрев образца при съемке составлял не более 35—40°.

определения степени микротактичности изотактических образцов. Следует иметь в виду, что полоса 1460 см^{-1} — сложная, относится к асимметричному δCH_3 -колебанию (Киссин и др. [5] ошибочно относят ее к ножничным колебаниям CH_2 -группы); в изотактическом полипропилене она состоит из двух компонент (рис. 2), имеющих различную поляризацию. Это указывает на то, что полоса 1460 см^{-1} связана в какой-то мере с внутримолекулярной упорядоченностью изотактических образцов. Таким образом, из имеющихся в настоящее время данных ясно, что полоса поглощения 974 см^{-1} непосредственно не связана со степенью стереорегулярности полипропиленена, в том смысле, в котором эта величина определяется методом ядерного магнитного резонанса, а характеризует некую внутримолекулярную упорядоченность полипропиленена, зависимость которой от степени стереорегулярности в настоящее время не ясна. Поэтому в данный момент метод инфракрасной спектроскопии не может быть применен для количественного измерения степени стереорегулярности полипропиленена.

Выводы

Показано, что изменение интенсивности полосы поглощения 974 см^{-1} в инфракрасном спектре поглощения изотактического полипропиленена может быть использовано только для качественного измерения степени внутримолекулярной упорядоченности в молекулярных цепях полипропиленена.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. З. Волчек, Тезисы докладов X конференции ИВС АН СССР, 1963, 12.
2. Б. З. Волчек, Тезисы докладов XIV Всесоюзного совещания по спектроскопии, М., ноябрь 1960.
3. Б. З. Волчек, сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, 1963, стр. 260.
4. М. А. Маргунов, И. А. Словохотова, В. А. Карагин, Доклад на Всесоюзном совещании по спектроскопии, Минск, 1963.
5. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, **152**, 1162, 1963.
6. А. П. Фирсов, Б. Г. Кашпоров, Ю. В. Киссин, Н. И. Чирков, Высокомолек. соед., **5**, 1184, 1963.
7. C. Y. Lang, W. R. Watt, J. Polymer Sci., **51**, 14, 1961.
8. V. L. Volt, J. Shipman, S. Krimm, J. Polymer Sci., **61**, 17, 1962.
9. M. McDonald, I. Ward, Polymer, **2**, 341, 1961.

DETERMINATION OF THE DEGREE OF MICROISOTACTICITY IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE SPECIMENS

B. Z. Volchek

Summary

In connection with the paper by Yu. Kissin, V. N. Tsvetkova and I. M. Chirkov, Doklady Akad. Nauk, 1162, 1963, has been discussed the possibility of determining the degree of isotacticity of polypropylene by means of the IR absorption spectra. It has been shown that the method proposed by Yu. Kissin et al. cannot be used for quantitative determination of isotacticity.