

УДК 678.01:53+678.746

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ  
ПОЛИСТИРОЛА ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

***Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова***

В настоящее время не существует метода количественного определения стереорегулярности полимеров, хотя в ряде случаев при помощи рентгенографии, светорассеяния, ядерного магнитного резонанса и пр. можно судить об их структуре. Основным методом идентификации синдио- и изотактических полимеров является расшифровка строения элементарной ячейки кристаллических фракций таких полимеров при помощи рентгеноструктурного анализа. Однако этот метод неприменим при исследовании аморфных полимеров или полимеров с небольшой глубиной кристаллизации. За последние годы были получены инфракрасные спектры ряда синдио- и изотактических полимеров и найдены различия между ними, которые позволяют судить качественно о преобладании той или иной формы [1, 2, 3].

В статье, опубликованной ранее одним из авторов с Волькенштейном [4], указывалось, что в инфракрасном спектре поглощения изотактического и атактического полистирола наблюдаются различия, связанные не только с кристалличностью изотактического полистирола. Помимо небольших различий в области  $1070 \text{ см}^{-1}$ , как это отмечалось итальянскими авторами [3], мы обнаружили большие изменения спектра в области  $560-540 \text{ см}^{-1}$ . Эти различия сохраняются в спектрах поглощения растворов.

Ниже приводятся результаты количественного исследования этих изменений, выполненные на инфракрасном спектрофотометре Ниппон — Бунко DS-301 с призмами KBr в *n*-ксилоле при концентрациях полистирола от 0,5 до 1,0 моль/л и толщине кювет 0,0252 и 0,050 см. Температурные измерения производили в интервале от 20 до  $135^\circ$  для растворов в *n*-ксилоле и от 20 до  $250^\circ$  для таблеток порошков, спрессованных с KBr.

В растворах изотактического полистирола наблюдалась только полоса поглощения у  $557 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) с небольшим выступом у  $540 \text{ см}^{-1}$ . Наоборот, в растворах атактических полистиролов наблюдалась полоса поглощения у  $540 \text{ см}^{-1}$ , а полоса поглощения у  $557 \text{ см}^{-1}$  проявлялась в виде небольшого выступа (рис. 1). При изменении количества изотактической фракции (например, путем экстракции полистирола, полученного на стероспецифичных катализаторах, различными растворителями) интенсивность полосы поглощения у  $557 \text{ см}^{-1}$  увеличивается с увеличением степени изотактичности полистирола, а поглощение у  $540 \text{ см}^{-1}$  соответственно уменьшается (рис. 2 и 3, *a, б*).

Нами были определены интегральные интенсивности всех имеющихся у нас образцов полистирола (порядка десятка) различного происхождения.

Было найдено, что интегральная интенсивность на участке от 600 до  $500 \text{ см}^{-1}$  всегда составляла  $1800 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , т. е. при изменении степени изотактичности полистирола происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения  $557$  и  $540 \text{ см}^{-1}$ . Для количественного определения стереорегулярности поли-

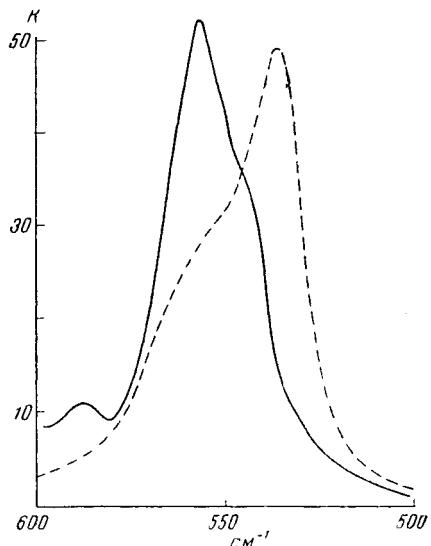


Рис. 1. Спектры поглощения изотактического (сплошная кривая) и атактического (пунктирная кривая) полистирола в *n*-капилле

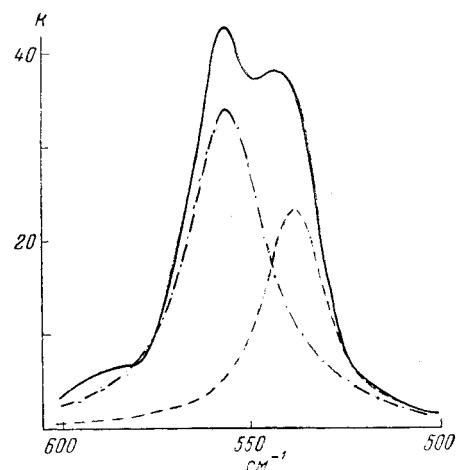


Рис. 2. Спектр поглощения полистирола с небольшой изотактичностью  
Пунктирная кривая — разделение полос поглощения на две

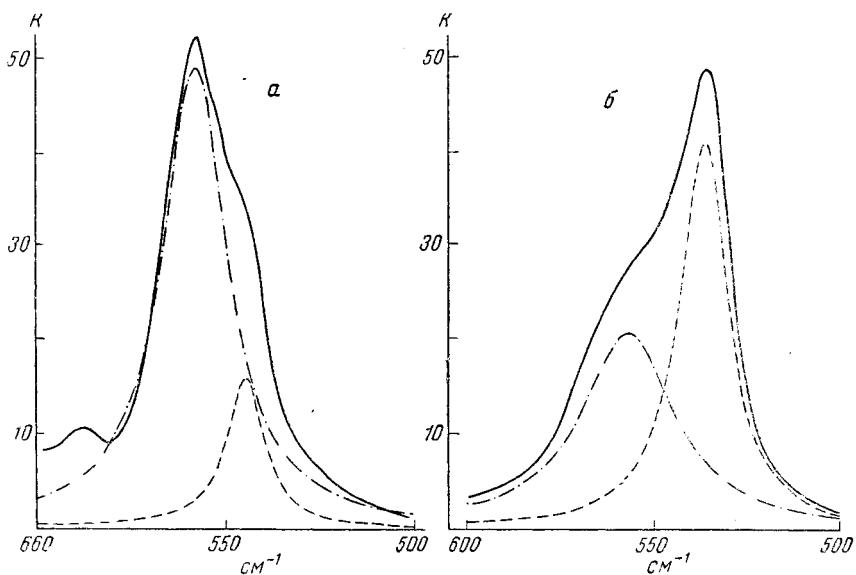


Рис. 3. Разделение полос поглощения (пунктирные кривые) изотактического (а) и атактического (б) полистирола на две

стирола мы сравнивали интегральное поглощение полос у  $557$  и  $540 \text{ см}^{-1}$  для каждого исследовавшегося нами образца. Для этого в спектрах поглощения, полученных на спектрофотометре, определяли  $k = \ln (I_0 / I) / cd$  (где  $I_0 / I$  — величина, обратная проценту пропускания,  $c$  — концентрация в моль/л и  $d$  — толщина кюветы в см).

После построения кривой зависимости  $k$  от  $\nu$  от  $600$  до  $500 \text{ см}^{-1}$  (причем  $k$  определяли через  $1 \text{ см}^{-1}$ ) находили  $k_{\max}$  в максимуме для одной

из полос поглощения и определяли ее полуширину  $\Delta\nu_{1/2}$ . Расчет всегда удобнее начинать с более интенсивной полосы поглощения, хотя результаты и не зависят от того, с какой полосы поглощения начинать расчет. Взяв в нулевом приближении  $k_{\max}$ , полученное из опыта по дисперсионной формуле  $k^v = a / (\nu - \nu_0)^2 + b$  (где  $k^v$  — коэффициент у какой-то

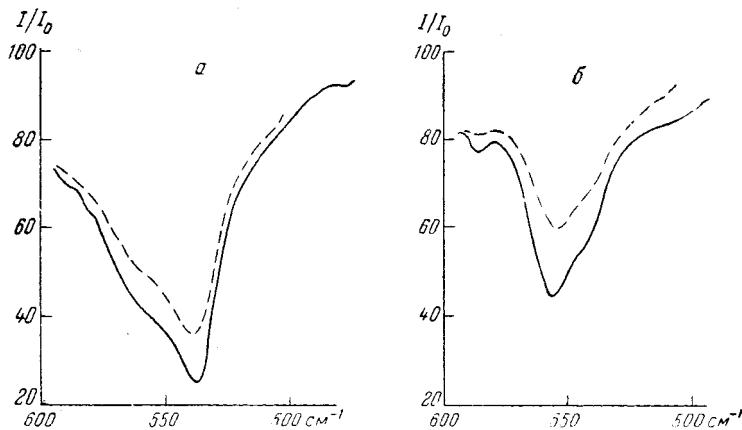


Рис. 4. Атактический (а) и изотактический (б) полистирол в *n*-ксиоле  
Сплошная кривая — при 20°, пунктирная — при 130°

частоты  $\nu$ ;  $\nu_0$  — положение  $k_{\max}$ ;  $b = (1/2 \Delta\nu_{1/2})^2$  и  $a = k_{\max} + b$ ), мы находили контур одной из полос поглощения, пренебрегая в нулевом приближении наложением поглощения второй полосы. Вычисленный контур вычитали из фактического поглощения в области 600—500  $\text{cm}^{-1}$ , что позволяло определить поглощение, даваемое второй полосой. Определив таким способом  $k_{\max}$  второй полосы и ее полуширину, опять по дисперсионной формуле находили ее контур и, вычитая его из фактической кривой, находили  $k_{\max}$  и  $\Delta\nu_{1/2}$  первой полосы в следующем приближении (рис. 2 и 3, а).

Обычно уже после третьего приближения  $k$  в максимумах обеих полос поглощения полуширины, а следовательно, и их интегральные интенсивности переставали меняться. Суммарные интегральные интенсивности соответствовали фактическим интегральным интенсивностям в этой области (600—500  $\text{cm}^{-1}$ ). Сравнивая интегральные интенсивности полос поглощения 557 и 540  $\text{cm}^{-1}$ , мы сразу получали и относительные количества изотактической фракции полистирола. В исследованных нами образцах изотактическая фракция составляла от 85 до 60 %. В атактических образцах изотактическая часть полимера составляла 50 %. К сожалению, мы не располагаем образцами синдиотактического полистирола для подтверждения высказанного ранее предположения об отнесении полосы поглощения у 540  $\text{cm}^{-1}$  к синдиотактической части полистирола. Вероятно, исследованные нами полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями бензольного кольца  $\nu_4(B_2)$  [5], являются одной полосой поглощения в этой области спектра, которая расщепляется на две при наличии различных структур полистирола, и зависит от положения бензольного кольца по отношению к углеродной цепочке [6—8]. Необходимо отметить, что при увеличении количества изотактической фракции в полимере максимум полосы поглощения у 540  $\text{cm}^{-1}$  немножко смещается в сторону больших частот. Расхождения при определении количества изотактической фракции в одних и тех же образцах при повторных определениях и различных концентрациях с не превышали  $\pm 2\%$ . Слабая полоса поглощения у 588  $\text{cm}^{-1}$  усиливается при увеличении изотактичности полистирола, но  $k_{\max}$  этой

полосы поглощения на порядок меньше, чем  $k_{\max}$  у  $557$  и  $540 \text{ см}^{-1}$ , что не вносит большой ошибки в определения изотактичности. Приготовленная искусственная смесь атактического и наиболее изотактического полистирола содержала  $64\%$  изотактической фракции. Найдено описанным выше способом  $64 \pm 1\%$ .

При нагревании растворов полистиролов в *n*-ксилоле до  $130^\circ$  отношение площадей полос поглощения у  $557$  и  $540 \text{ см}^{-1}$  остается практически

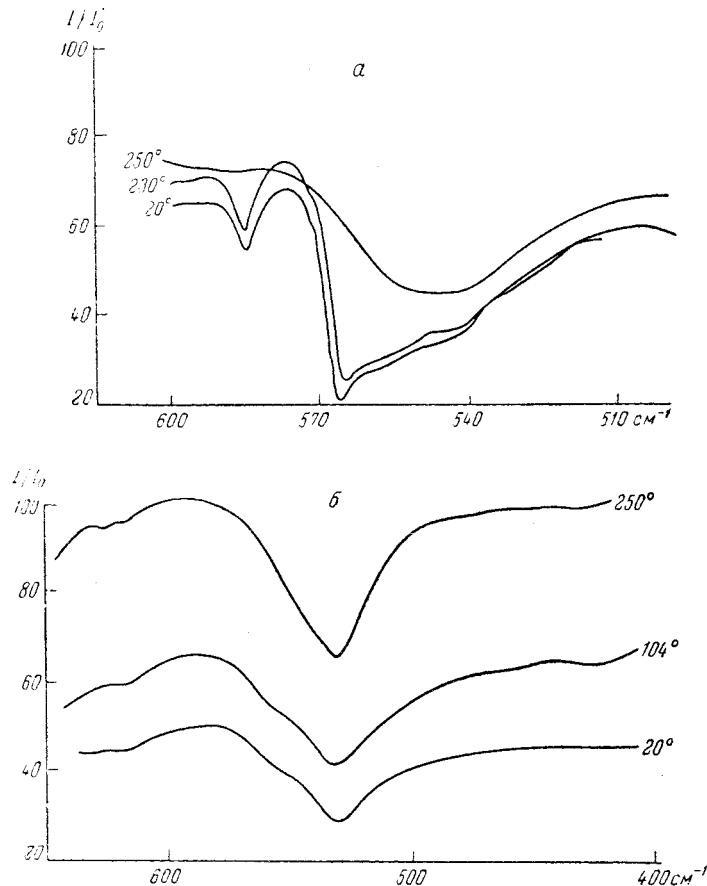


Рис. 5. Спектры поглощения изотактического (а) и атактического (б) полистирола в таблетке КВр при различных температурах

постоянным (рис. 4, а и б). Некоторое уменьшение поглощения в этой области связано с расширением раствора при нагревании. Для полистиролов, нагревавшихся в таблетках КВр до температуры плавления, не было замечено существенных изменений. При плавлении в спектре кристаллических изотактических полистиролов исчезает полоса поглощения у  $567 \text{ см}^{-1}$ , связанная с дальним порядком (рис. 5, а). Полоса поглощения  $557 \text{ см}^{-1}$  смещается к  $550 \text{ см}^{-1}$ . В расплавленном атактическом полистироле (рис. 5, б) полоса поглощения  $540 \text{ см}^{-1}$  смещается. Необходимо отметить, что в расплаве обе эти полосы поглощения асимметричны, но разрешить их на две нам не удалось. Кажется маловероятным, что возникновение полос поглощения у  $557$  и  $540 \text{ см}^{-1}$  связано с близким порядком, сохраняющимся в растворе, так как отношение их интенсивностей не зависит от температуры.

В заключение благодарим Б. Г. Беленьского и М. В. Волькенштейна за обсуждение полученных результатов.

## Выводы

1. Разработана методика количественного определения стереорегулярности полистирола по инфракрасным спектрам поглощения. Для анализа использованы полосы поглощения 557 и  $540 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к изотактической и синдиотактической структуре полистирола соответственно.

2. Определена стереорегулярность ряда полистиролов со степенью изотактичности от 85 до 60%. В атактических образцах содержание изотактической и синдиотактической фракций составляет по 50%.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IV 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Morero, A. Santamrogio, L. Porri, F. Ciampelli, *Chemica e industria*, **41**, 758, 1959.
2. G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, *Chemica e industria*, **41**, 398, 1959.
3. D. Morero, E. Mautica, F. Ciampelli, D. Sianesi, *Del Nuovo cimento supplemento ol. vol. XV, Serie X, N 1*, стр. 422, 1960.
4. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физ., **23**, 1208, 1959.
5. C. Liang, S. Krimm, *J. Polymer Sci.*, **27**, 241, 1958.
6. M. Takeda, K. Jimura, A. Yamada, Y. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1150, 1959.
7. H. Tadokoro, S. Nozakura, T. Kitazawa, V. Vasuhara, S. Miratachi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 313, 1959.
8. M. Takeda, K. Jimura, A. Yamada, Y. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1219, 1960.

---

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE STEREOREGULARITY OF POLYSTYRENE WITH THE AID OF INFRARED SPECTROSCOPY

*E. I. Pokrovskii, E. F. Fedorova*

### Summary

An independent method has been devised for the quantitative determination of the stereoregularity of *p*-xylene solutions of polystyrene from their IR absorption spectra. The integral intensities of the 557 and  $540 \text{ cm}^{-1}$  bands, susceptible to stereoregularity were determined and it was shown that with change in the latter redistribution of the intensities takes place, the integral intensity of the bands remaining constant. By separating the superposed 557 and  $540 \text{ cm}^{-1}$  bands with the aid of the dispersion formula, the integral densities of each band alone were determined and the amount of isotactic and atactic polystyrene was found from the band ratios. The amount of isotactic fraction in a number of specimens investigated was 60 to 85%. Atactic polystyrene contained up to 50% isotactic and syndiotactic fractions. In order to confirm the assignment of the bands to the above fractions the solutions were investigated at temperatures ranging from 20 to  $135^\circ$ . A study was also made of powdered polystyrenes pressed together with KBr at temperatures from 20 to  $250^\circ$ .