

УДК 678.01:53+678.742

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТАКТИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков**

*(По поводу статьи Б. З. Волчка)*

В статье Б. З. Волчка [1] содержатся критические замечания по поводу нашей работы [2], посвященной методу определения изотактичности полипропилена по его ИК-спектрам.

С нашей точки зрения, степень изотактичности полипропилена, измеряемая при помощи ИК-спектров [2], соответствует доле пропиленовых звеньев в изотактических блоках спиральной конформации [2, 3]. В соответствии с терминологией Б. З. Волчка [1, 4], получаемая величина есть, по-видимому, степень микротактичности полипропилена. Что касается выражения «стереорегулярность полипропилена», то этот термин не имеет однозначного количественного определения. Так, при определении стереорегулярности путем фракционирования полимера различными растворителями, предложенным Натта, степень стереорегулярности есть, по-видимому, доля мономера, входящего в полностью стереорегулярные молекулы. При исследовании ЯМР-спектров полимеров степень стереорегулярности в зависимости от типа полимера определяется либо как доля мономера в стереорегулярных триадах, либо как относительное количество изотактических и синдиотактических присоединений звеньев в макромолекулах [5]. Следует отметить, что применительно к полипропилену данные по спектрам ЯМР, приводимые различными авторами [6—8], в значительной степени противоречивы, что пока не позволяет использовать метод ЯМР для измерения стереорегулярности этого полимера.

В настоящее время не известна минимальная длина изотактического блока, достаточная для появления полосы  $976 \text{ см}^{-1}$  в спектре полипропилена, по интенсивности которой производили определения степени изотактичности.

По нашим предварительным данным, эта минимальная длина блока составляет 3—6 мономерных единиц. После уточнения этой величины, по степени изотактичности полипропилена, определяемой по методу [2], при использовании статистических закономерностей строения полимеров [9] можно будет определить величину отношения констант изо- и синдио-присоединения пропилена — количественную характеристику стереоспецифического действия катализатора.

В нашей статье [2] за меру изотактичности полипропилена принимается величина  $D_{976}/D_{1460}$ . Полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$  — внутренний эталон толщины образца. Коэффициент поглощения этой полосы не зависит от стереорегулярности полипропилена: для изотактического, синдиотактического и катионного атактического полипропилена он одинаков и равен  $23,2 (\pm 2,5\%) \text{ л/моль} \cdot \text{см}$  (измерения проводили в растворах в  $\text{CCl}_4$ ). Что касается отне-

сения полосы  $1460 \text{ см}^{-1}$ , которое обсуждается в статье [1], то это вопрос сложный и к методу [2] отношения не имеет.

Величина  $D_{976}/D_{1460}$  не зависит от агрегатного состояния высокомолекулярного полипропилена (сохраняется при плавлении) и от предыстории образца. Поэтому данные об изменении интенсивности полосы  $976 \text{ см}^{-1}$  при изменении агрегатного состояния полимера (без учета изменения интенсивности других полос) не могут опровергнуть правомерности использования величины  $D_{976}/D_{1460}$  как меры изотактичности полипропилена. От-

Фракция	Степень изотактичности [2], %		
	$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{пиридин}$
Нерастворимая в горячем <i>n</i> -гептане	98	100	92
Расторимая в холодном <i>n</i> -гептане	69	74	55

метим, что и сам Б. З. Волчок в своей работе [4] использовал именно величины  $D_{976}/D_{1460}$  и  $D_{976}/D_{1380}$  в качестве сравнительной меры микротактичности полипропилена без учета предыстории образцов.

При калибровке метода [2] в качестве образцов, приближающихся к 100%-ному изотактическому полипропилену, мы выбрали нерастворимые в горячем *n*-гептане фракции некоторых полимеров, синтезированных на системах  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{J}$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{пиридин}$  и характеризующихся наиболее высокими величинами  $D_{976}/D_{1460}$ . Судя по данным, полученным в течение 1,5 лет после опубликования работы [2], принятая нами за 100% изотактичности величина  $(D_{976}/D_{1460})_{\max} = 0,30$  (при условиях съемки спектров, указанных в [2]), по-видимому, близка к истинному пределу.

По нашим данным, степень изотактичности фракций полипропилена, нерастворимых в горячем *n*-гептане, может изменяться в пределах 75—100% и зависит от типа катализатора, на котором получен полимер. Эти различия находят отражение и в механических свойствах полимеров. Низкое значение величин  $D_{976}/D_{1460}$ , приведенных в статье [1] не удивительно, поскольку исследовались полимеры, полученные на сравнительно низко стереоспецифических катализаторах  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  [10]. На невысокую степень стереорегулярности исследованных Б. З. Волчком полимеров указывает и тот факт, что в их спектрах интенсивность полосы  $997 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая межмолекулярную упорядоченность образца, ниже, чем полосы  $976 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектрах высокостереорегулярных образцов эти полосы имеют одинаковую интенсивность [11].

Фракционирование полипропилена с помощью *n*-гептана не приводит к полному разделению стереорегулярных структур (см. таблицу).

В большинстве случаев степень изотактичности фракций, растворимых в холодном *n*-гептане, ниже, однако ее абсолютные значения достаточно высоки, что подтверждается исследованием их кристалличности при низких температурах [12].

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
8 I 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., 6, 1952, 1964.
2. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
3. Ю. В. Киссин, Г. П. Белов, И. В. Еремина, Е. А. Величенкова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 1117, 1963.

4. Б. З. Волчек, Сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 260.
  5. Ф. А. Бови, Г. Тирс, Химия и технол. полимеров, 9, 3, 1964.
  6. S. Satoh, R. Chujo, T. Ozeiki, E. Nagai, J. Polymer Sci., 62, 101, 1962.
  7. J. C. Woodbury, J. Polymer Sci., B2, 315, 1964.
  8. F. C. Stehling, J. Polymer Sci., A2, 1815, 1964.
  9. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 46, 303, 1960.
  10. F. Danusso, J. Polymer Sci., C4, 1497, 1964.
  11. J. P. Sibilia, R. C. Wincklhofer, J. Appl. Polymer Sci., 6, 56, 1962.
  12. А. П. Фирсов, И. В. Еремина, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 6, 377, 1964.
- 

## DETERMINATION OF THE ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE BY MEANS OF IR SPECTROSCOPY

*Yu. V. Kissin, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov*

### Summary

The degree of isotacticity of polypropylene as determined by IR spectroscopy (2) corresponds to the fraction of the polypropylene units in the isotactic blocks of helical conformation. In order to estimate with the aid of this method the ratio of the *iso*- and *syndio* addition constants of propylene, the values for the minimal size of the isotactic block sufficient to appear in the  $976 \text{ cm}^{-1}$  band of the polypropylene spectrum must be accurately determined. A number of basic principles underlying the method (2) have been discussed.