

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

УДК 678.01:53:678.742

### КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ИК-СПЕКТРАМИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков

В работах [1—4], посвященных вопросу измерения стереорегулярности полипропилена (ПП) методом ИК-спектроскопии, в качестве меры степени изотактичности ПП используется относительная интенсивность полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре полимера. При количественном анализе [2] используется метод внутреннего эталона толщины образца. В качестве такого эталона выбрана полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$ , коэффициент поглощения которой практически постоянен в спектрах ПП различного типа стереорегулярности [3]. В работе [4] было показано, что спектроскопическая степень изотактичности полипропилена, являющаяся линейной функцией от величины отношения  $D_{973} / D_{1460}$ , соответствует доле пропиленовых звеньев, входящих в изотактические спиральные блоки размером более 4 звеньев. Эти данные позволяют по величине спектральной степени изотактичности определять отношение констант изотактического и синдиотактического присоединения мономерных звеньев [4].

В период выполнения и публикации этих работ в литературе появился ряд статей [5—10], авторы которых рассматривают различные аспекты вопроса о природе полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах полипропилена и о возможности применения предложенного нами метода оценки степени изотактичности [2].

В работе [8] приведены данные приближенного расчета скелетных колебаний коротких изотактических пропиленовых блоков. Было показано, что в спектре таких блоков в области  $980—950 \text{ см}^{-1}$  должна присутствовать серия близко расположенных полос, интервал частот которых практически не изменяется, начиная с изотактических блоков размером более 5 звеньев. Максимум огибающей этих полос должен совпадать с максимумом полосы в спектре высокомолекулярного изотактического ПП, а контур суммарной полосы в случае частично изотактического полимера должен быть асимметричным.

Полученные нами [1—4] и приведенные в литературе экспериментальные данные практически полностью совпадают с результатами этого расчета: в спектре изотактического полипропилена присутствует полоса  $973 \text{ см}^{-1}$ , положение и контур которой специфичны именно для изотактического присоединения пропиленовых звеньев ([4—7], см. также данные, приведенные ниже в этой работе), причем эта полоса характерна для изотактических блоков размером более 4 звеньев [4, 11] и в случае низкорегулярных полимеров асимметрична [12].

Однако авторы работы [8] вслед за [6] и [13] приходят к выводу, что полоса  $973 \text{ см}^{-1}$  не является полосой регулярности, а характеризует лишь присоединение мономерных звеньев «голова к хвосту». Этот вывод осно-

кывается на том, что в соответствии с расчетом распределения потенциальной энергии колебания полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  (лучшее совпадение с экспериментом при расчете достигнуто в [14]) это колебание локализовано преимущественно на группировке  $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$  и не взаимодействует с колебаниями соседних звеньев. Однако с нашей точки зрения этот вывод, основанный на значительной мере приближенном расчете, не согласуется с экспериментальными данными. Эти данные показывают, что характер спектра полипропилена в области  $980-950 \text{ см}^{-1}$  весьма заметно зависит от стереорегулярности полипропилена и конформации его цепи [1, 4, 7, 15, 16], в частности, для изотактического и синдиотактического полимера в различных конформациях спектры различны [4, 7, 15]. Однако для обсуждения данного вопроса наиболее существенно то обстоятельство, что при определении типа стереорегулярности, и в особенности при его количественной оценке, важнейшую роль играет не только положение полосы, но и ее относительная интенсивность. До настоящего времени теоретического анализа интенсивности полос в ИК-спектрах ПП и их зависимости от стереорегулярности и конформации полимерных звеньев не проводилось. В то же время экспериментальные данные [1, 2, 4, 7] свидетельствуют о том, что относительная интенсивность поглощения в области  $973 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ПП различна для образцов различной стереорегулярности. Экспериментально обнаружено также, что существует хорошая корреляция между степенью изотактичности ПП, измеренной по величине отношения  $D_{973}/D_{1460}$  по методу [2], и параметрами кристалличности ПП [4, 17]. Именно совокупность всех этих данных, а также данных по относительной интенсивности полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах сополимеров этилена и пропилена [11] и позволяют утверждать, что полоса  $973 \text{ см}^{-1}$  характеристична как по частоте, так и по интенсивности для изотактического ПП.

Следует подчеркнуть также (этот вопрос подробно рассмотрен в [4]), что различия в величинах  $D_{973}/D_{1460}$  в спектрах различных образцов ПП, полученного на координационно-анионных катализаторах, не могут быть отнесены за счет существенных нарушений химической структуры цепи (присоединение «голова к голове», изомеризация, конверсионная полимеризация), которые в подобных случаях незначительны в отличие от образцов ПП, полученных на катализаторах катионного типа [6].

В работе [9] была предпринята попытка подойти к расшифровке спектра изотактического ПП путем синтеза низкомолекулярных моделей, содержащих по два пропиленовых звена (в изотактическом и синдиотактическом присоединении), по краям которых расположены изопропильные группы. Однако значительные трудности, связанные с невозможностью установить конформации звеньев в различных агрегатных состояниях, а также сложность разграничения колебаний пары пропиленовых звеньев и концевых изопропильных групп (которые к тому же, по-видимому, сильно взаимодействуют между собой) не позволяют до настоящего времени провести отнесение полос к определенным конформациям, что затрудняет сопоставление спектров модельных соединений и полимеров.

В работе [5], автор которой также рассматривает полосу  $973 \text{ см}^{-1}$  как полосу регулярности изотактического ПП, указывается, что интенсивность этой полосы зависит от агрегатного состояния полимера: уменьшается при аморфизации, растет при ориентации \* и т. д. На этом основании автор работы [5] считает, что интенсивность полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  не может быть однозначно связана со степенью изотактичности ПП.

Уже ранее [3] мы указывали, что несмотря на тот факт, что полоса  $973 \text{ см}^{-1}$  чувствительна к агрегатному состоянию полимера, измерения

\* Мы исследовали только неориентированные пленки. Следует отметить, что об-  
счет записанных на приборах типа UR-10 спектров ориентированных пленок сильно  
затрудняется в связи со значительной поляризующей способностью монохроматора  
прибора в области  $1000-900 \text{ см}^{-1}$ .

величины степени изотактичности по отношению  $D_{973} / D_{1460}$  дают однозначные результаты, поскольку полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$  также чувствительна к агрегатному состоянию полимера. Экспериментальные обоснования этому приведены на рис. 1, на котором представлены величины  $D_{973} / D_{1460}$ , измеренные в спектрах кристаллических и аморфных полимеров (расплавов) различной степени изотактичности — от 66 до 96 %. Измерения спектров расплавов проводили в специальной электрообогреваемой ячейке при температуре 180—200°.

На рис. 1 видно, что величины  $D_{973} / D_{1460}$  для образцов в аморфном состоянии практически те же, что и в кристаллическом состоянии. Тангенс угла наклона прямой рис. 1 составляет 0,96, т. е. в пределах ошибки измерения методом ИК-спектроскопии степень изотактичности ПП, измеряемая по методу [2], не зависит от агрегатного состояния полимера и температуры съемки спектра. В работе [10] проведено сопоставление различных методов спектрального определения степени изотактичности ПП, метода [2] и методов, основанных на измерении относительной интенсивности полос в спектре полипропилена, исчезающих при плавлении полимера (в основном это относится к полосе  $998 \text{ см}^{-1}$ ). Из этого сопоставления видно, что метод [2] дает более высокие значения степени изотактичности, чем другие методы. Как было показано нами ранее [17], это обстоятельство связано с тем, что по методу [2] регистрируется доля пропилена в изотактических блоках размером более 4 звеньев, в то время как в случае методов, рассмотренных в работе [10], нижняя граница по размеру блоков составляет  $\sim 10$ — $12$  звеньев. Из этого рассмотрения видно также, что метод [2] дает более точные результаты в случае ПП не очень высокой стереорегулярности, а при анализе высокостереорегулярных образцов желательно использовать совместно метод [2] и методы, рассмотренные в работе [10]. Статистический анализ строения полимеров позволяет количественно сопоставлять данные, полученные разными способами [17].

В настоящей работе рассматривается вопрос о природе второй полосы в спектре ПП, которая, как указывалось ранее [1], чувствительна к стереорегулярности ПП — полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$ . Хорошо известно, что эта полоса является характеристической для метильных групп в последовательностях типа  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_m$  [18], причем ее положение в спектре практически не зависит от величин  $n$  и  $m$ . Присутствует эта полоса и в спектрах ПП и в спектрах сополимеров этилена и пропилена. Однако то обстоятельство, что природа этой полосы хорошо известна, еще не дает оснований считать, что в спектре ПП эта полоса не чувствительна к стереорегулярности. Как уже указывалось ранее, когда говорят о чувствительности какой-либо полосы к стереорегулярности, подразумевают изменение интенсивности этой полосы в полимерах различного строения, а подобного исследования полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  до настоящего времени не проводилось.

Мы рассчитали относительные интенсивности полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  в спектрах сополимеров этилена и пропилена различного состава, полученных на катализитических системах  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и ацетилацетонат  $\text{V} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .

\* Образцы любезно были предоставлены нам Д. М. Лисицыным, В. В. Пебалком и Н. Д. Костровой.

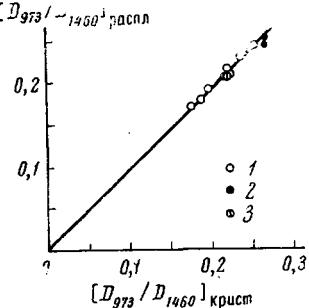


Рис. 1. Соотношение между величинами  $D_{973} / D_{1460}$  в ИК-спектрах кристаллических и расплавленных образцов (при 180—200°) ПП различной степени изотактичности:

1 — запись на приборе UR-10;  
2 — запись на приборе EPI-S2;  
3 — запись на приборе ИКС-14

Из этого рассмотрения видно также, что метод [2] дает более точные результаты в случае ПП не очень высокой стереорегулярности, а при анализе высокостереорегулярных образцов желательно использовать совместно метод [2] и методы, рассмотренные в работе [10]. Статистический анализ строения полимеров позволяет количественно сопоставлять данные, полученные разными способами [17].

В качестве эталона содержания пропиленовых звеньев в сополимере взята полоса  $1380 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к симметричным деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_3$ . В случае сополимеров этилена и пропилена величина оптической плотности этой полосы пропорциональна содержанию пропилена \*.

В качестве меры состава сополимера удобно пользоваться величиной  $D_{720} / D_{1380}$ . Полоса  $720 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к маятниковым колебаниям блоков  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n \geq 5$ , служит мерой содержания этилена в сополимере [19, 20]. На рис. 2, а представлена зависимость  $D_{1155} / D_{1380}$  от величины

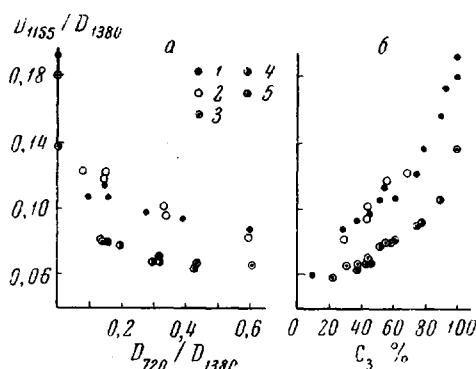


Рис. 2. Зависимость величины  $D_{1155} / D_{1380}$  в ИК-спектрах сополимеров этилена и пропилена от состава сополимеров.

Сополимеры, полученные на системах  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (1),  $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (2), ацетилацетонат  $\text{V} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$  (3),  $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (4) и величина  $D_{1155} / D_{1380}$  в ИК-спектре расплавленного ПП, полученного на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (5). В диапазоне 10—70%  $\text{C}_3$  составы сополимеров определены по методу [2], а в диапазоне 70—100%  $\text{C}_3$  рассчитаны по кинетическим данным сополимеризации

$D_{720} / D_{1380}$  для сополимеров, полученных на вышеперечисленных катализитических системах. На рис. 2, б представлена зависимость  $D_{1155} / D_{1380}$  от состава сополимера, измеренного по методу [21] (при использовании для определения состава метода [19] получается та же зависимость).

Данные рис. 2 позволяют сделать следующие выводы: во-первых, величина  $D_{1155} / D_{1380}$  сильно зависит от состава сополимера (для сополимеров, полученных на катализаторах одного типа). В случае сополимеров, полученных на низкостереоспецифических катализаторах (ацетилацетонат  $\text{V} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ) величина  $D_{1155} / D_{1380}$  на участке 100—20%  $\text{C}_3$  уменьшается более чем в 2 раза. Это изменение, по-видимому, связано с изменением распределения пропиленовых

звеньев в сополимере (по мере роста содержания этилена увеличивается доля одиночных пропиленовых звеньев и падает доля пропиленовых звеньев в длинных блоках) и указывает на то, что коэффициент поглощения полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  в расчете на одно звено  $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)$  для изолированных пропиленовых звеньев меньше, чем для звеньев в блоках  $[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)]_n$ . В случае сополимеров, полученных на высокостереоспецифических катализаторах ( $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ ,  $\text{VCl}_3 - \text{AlEt}_3$ ) различия между значениями  $D_{1155} / D_{1380}$  для сополимеров разных составов формально являются еще большими (более чем в 3 раза). Однако эта величина несколько завышена, так как в спектре кристаллических ПП и сополимеров этилена и пропилена полоса  $1155 \text{ см}^{-1}$  перекрывается полосой  $1170 \text{ см}^{-1}$ , исчезающей при плавлении полимеров (в этих случаях измерения оптической плотности проводились по максимуму сложной полосы, т. е. практически по полосе  $1170 \text{ см}^{-1}$ ). О степени завышения данных в

\* В работе [2] показано, что коэффициент поглощения полосы  $1380 \text{ см}^{-1}$  также зависит от стереорегулярности ПП. Поэтому более правильным будет использование в качестве параметра относительной интенсивности полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  не величины  $D_{1155} / D_{1380}$ , а  $D_{1155}(1 + 0.97a) / D_{1380}$ , где  $a$  — степень изотактичности ПП блоков. Однако поправочный коэффициент  $(1 + 0.97a)$  играет существенную роль только в случае сополимеров, полученных на стереоспецифических катализаторах и в диапазоне составов 70—100%  $\text{C}_3$  [11], и не сказывается на остальных результатах. Что же касается поправки в диапазоне 70—100%  $\text{C}_3$ , то она еще более увеличивает расхождение между данными для сополимеров, полученных на катализаторах различной стереоспецифичности, чем это представлено на рис. 2, б. На данных рис. 2, а эта поправка практически не сказывается, так как величина  $D_{1380}$  входит в знаменатели выражений и по абсциссе, и по ординате.

этой области можно судить по величине  $D_{1155} / D_{1380}$  в спектре расплавленного полипропилена, т. е. для случая, когда полоса  $1170 \text{ см}^{-1}$  отсутствует. Для расплава  $D_{1155} / D_{1380} = 0,180$ , а для кристаллического полимера  $D_{1170} / D_{1380} = 0,193$ . Однако уже при содержании пропилена в сополимере  $\sim 70\%$  полоса  $1170 \text{ см}^{-1}$  в спектре практически исчезает, и при более низком содержании пропилена падение величины  $D_{1155} / D_{1380}$  реально отражает изменение коэффициента поглощения полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$ .

Из рис. 2 видно, что в данном случае, как и в случае сополимеров, полученных на низкостереоспецифических катализаторах, величина  $D_{1155} / D_{1380}$  падает по мере роста содержания этилена в сополимере, и в пределе (при  $\sim 10\% C_3$ ) одинакова со значением для сополимеров, полученных на системах ацетилацетонат  $V - Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $VCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ . Это предельное значение  $D_{1155} / D_{1380} \approx 0,06$  соответствует, по-видимому, отношению коэффициентов поглощения полос 1150 и  $1380 \text{ см}^{-1}$  для изолированных пропиленовых звеньев.

Второй вывод при рассмотрении данных рис. 2 заключается в том, что величина  $D_{1155} / D_{1380}$  при одинаковых составах сополимеров в диапазоне 40—70%  $C_3$  существенно (в 1,5—1,4 раза) выше в случае сополимеров, полученных на высокостереоспецифических катализаторах. В работе [11] было показано, что во всех рассматриваемых случаях сополимеры имеют статистическую природу и отличаются только характером стереорегулярности пропиленовых блоков, а количество и распределение этих блоков для сополимеров одного состава примерно одинаковы. Отсюда можно заключить, что коэффициент поглощения полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  для звеньев  $CH_2 - CH(CH_3)$ , входящих в стереорегулярные (изотактические) блоки, выше, чем для звеньев, входящих в нерегулярные блоки, т. е. что коэффициент поглощения полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  чувствителен к стереорегулярности ПП.

Приведенные на рис. 2 данные показывают, что методы измерения составов сополимеров этилена и пропилена, в которых за меру содержания пропилена принимается интенсивность полосы  $1155 \text{ см}^{-1}$  [19, 20], в ряде случаев могут давать искаженные значения, так как оптическая плотность этой полосы зависит, по-видимому, не только от состава сополимера, но и от стереорегулярности пропиленовых блоков в нем. Примеры этого приведены в [21].

В статье [6] рассматривается также вопрос о формулировке понятия «атактический полимер». По мнению авторов этой статьи, атактическими полимерами следует называть линейные полимеры, построенные по типу «голова к хвосту» и обладающие той же химической регулярностью, что и соответствующие им тактические полимеры, но отличающиеся от последних отсутствием стерической регулярности. С нашей точки зрения это определение содержит один недостаток, заключающийся в отсутствии количественных характеристик, что может привести к неоднозначности при практическом использовании понятия «атактический полимер». По-видимому, в первом приближении в качестве количественной характеристики характера и степени стереорегулярности можно использовать величину  $r_{\text{пол}} = K_{\text{изо}} / K_{\text{синдио}}$  (отношение констант изо- и синдиотактического присоединения). Способ экспериментального определения величины  $r_{\text{пол}}$  для частично изотактических полимеров пропилена приведен в работе [4]. В случае полностью изотактического полимера  $r_{\text{пол}} \rightarrow \infty$ , а для чисто синдиотактического полимера  $r_{\text{пол}} = 0$ . При таком подходе атактический полимер соответствует  $r_{\text{пол}} = 1$ . В случае ПП, полученного на комплексных катализаторах в обычных условиях, как уже говорилось выше,  $r_{\text{пол}}$  находится в диапазоне  $25 \div 30 - 2 \div 3$ . Все эти полимеры представляют собой градации частично изотактического ПП, и применение к некоторым из них (например, к фракциям ПП, растворимым в эфире, которым соответствует  $r_{\text{пол}} 3-4$ ) термина атактические полимеры, как это делалось раньше, вряд ли целесообразно. Для удобства нормировки можно предположительно ввести функцию тактичности  $T = (r_{\text{пол}} - 1) / (r_{\text{пол}} + 1)$ , которая равна

+1 (или +100%) для чисто изотактического полимера, -1 (или -100%) в случае чисто синдиотактического полимера и 0 для атактического.

Ниже приводится пример полипропилена, который, пожалуй, из всех исследованных нами образцов ближе всего подходит под определение атактического. Этот образец ПП получен при полимеризации пропилена в 25%-ном водном растворе  $\text{AgNO}_3$  в присутствии инициатора —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при  $26^\circ$ \*. ИК-спектр этого полимера в области валентных и деформационных колебаний С—Н близок к спектрам аморфных полимеров, образующихся на комплексных катализаторах, и существенно отличается от спектра катионного ПП, имеющего разветвленную структуру [6]. Так, в спектре описываемого полимера полоса  $1380 \text{ cm}^{-1}$  более интенсивна, чем полоса  $1460 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как в спектре катионного ПП соотношение интенсивностей обратное [6]. В области валентных колебаний С—Н в спектре ПП, полученного на системе  $\text{AgNO}_3$  —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , как и в спектрах образцов ПП, полученных на комплексных катализаторах, присутствуют четыре интенсивные полосы:  $2840$ ,  $2870$ ,  $2920$  и  $2960 \text{ cm}^{-1}$ , в то время как в спектре катионного полимера первая из перечисленных полос отсутствует [23]. В спектре рассматриваемого полимера присутствуют также полосы средней интенсивности при  $1155$  и в области  $980$ — $960 \text{ cm}^{-1}$ . Это дает нам основание считать, что рассматриваемый полимер имеет линейную структуру и построен по типу «голова к хвосту». На рис. 3 представлена полоса, наблюдаемая в спектре этого полимера в области  $980$ — $960 \text{ cm}^{-1}$  (раствор в  $\text{CS}_2$ ), а также для сравнения — полосы в этом диапазоне в спектрах аморфного изотактического (расплав) и синдиотактического (раствор в  $\text{CS}_2$ ) полимеров. Как видно из рис. 3, в спектре рассматриваемого полимера максимум приходится на  $971$ — $970 \text{ cm}^{-1}$  с плечом  $\sim 965 \text{ cm}^{-1}$ . По-видимому, наблюдаемый контур представляет собой наложение полос поглощения преимущественно коротких (по 3—5 звеньев) блоков изотактического и синдиотактического строения, и звеньев (помеченных \*) в группировках типа  $-DDL^*DD-$ ,  $--DDL^*L^*DD-$  и  $-DDL^*L^*D^*L^*DD-$  и т. д. ( $D$  и  $L$  — стерические конфигурации мономерных звеньев).

Результирующий контур полосы не похож ни на спектр в этой области изотактического полимера (узкая полоса  $973 \text{ cm}^{-1}$ ), ни синдиотактического полимера (полосы  $962 \text{ cm}^{-1}$  за счет ТТ-конформации и  $977 \text{ cm}^{-1}$  за счет ТГ-конформации [7]). Степень изотактичности ПП, полученного на системе  $\text{AgNO}_3$  —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  с учетом перекрывания полос  $965$  и  $971 \text{ cm}^{-1}$ , равна  $\sim 30 \pm 5\%$ , что соответствует  $r_{\text{пол}} \sim 1-1,5$  ([4], симметричный полимер), т. е. изотактическое и синдиотактическое присоединение мономерных звеньев при синтезе такого полимера примерно равновероятно.

### Выводы

1. Показано, что измеряемая по ранее предложенному методу [2] величина спектроскопической степени изотактичности полипропилена практически не зависит от агрегатного состояния полимера и температуры съемки спектра.

2. При исследовании ИК-спектров сополимеров этилена и пропилена, полученных на катализаторах различной стереоспецифичности, установ-

\* Условия полимеризации аналогичны тем, которые приведены в работе [22], посвященной полимеризации этилена. Выход низкомолекулярного полипропилена очень мал.

лено, что коэффициент поглощения полосы  $1155 \text{ cm}^{-1}$  чувствителен к степени стереорегулярности пропиленовых блоков и распределению звеньев в сополимерах.

3. Полипропилен, синтезированный в водных растворах  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , имеет стерическую структуру, наиболее близко соответствующую термину «атактическая». При его синтезе изотактическое и синдиотактическое присоединение мономерных звеньев примерно равновероятно.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 IX 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Киссин, Г. П. Белов, И. В. Еремина, Е. А. Величенкова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 1117, 1963.
2. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
3. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 1288, 1965.
4. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А9, 1104, 1967.
5. Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., 9, 1952, 1964.
6. G. Natta, A. Valvassori, F. Ciampelli, G. Mazzanti, J. Polymer Sci., A3, 1, 1965.
7. M. Peraldo, G. Natta, A. Zambelli, Makromolek. Chem., 89, 273, 1965.
8. G. Zerbi, M. Gussoni, F. Ciampelli, Spectrochim. Acta, 23A, 301, 1967.
9. E. Benedetti, S. Rucci, P. Pino, V. Schettino, S. Califano, Spectrochim. Acta, 23A, 2371, 1967.
10. A. Kotskina, M. Grell, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Praha, 1965, p. 392.
11. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А9, 1374, 1967.
12. I. L. Koenig, A van Roggen, J. Appl. Polymer Sci., 9, 359, 1965.
13. T. Miyazawa, Polymer Letters, 2, 847, 1964.
14. R. G. Snyder, I. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta, 20, 853, 1964.
15. M. Peraldo, M. Cambini, Spectrochim. Acta, 21, 1509, 1965.
16. M. Okamoto, K. Miyamichi, O. Ishiruka, Chem. Hugh Polymers Japan, 21, 218, 1964.
17. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, 1097, 1968.
18. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 6, под ред. М. Д. Тиличева, ГНТ Изд-во нефт. и газ. пром-сти, 1957.
19. T. Gössl, Makromolek. Chem., 42, 1, 1960.
20. P. E. Wei, Analyt. Chem., 33, 215, 1961.
21. Ю. В. Киссин, И. Т. Попов, Д. М. Лисицын, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Производство шин, резино-технических и асбестотехнических изделий, ЦНИИНефтехим, 1966, № 7, 22.
22. G. Bier, G. Mess warb, E. Nölken, M. Lederer, W. Elchborn, K. Hoffmann, Angew. Chem., 74, 977, 1962.
23. C. Y. Liang, M. R. Lytton, C. I. Boone, J. Polymer Sci., 47, 139, 1960; 54, 523, 1961.

#### CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND INFRARED SPECTRA OF POLYPROPYLENE

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

#### Summary

Some aspects of correlation between infrared spectra and stereoregularity of polypropylene have been considered. Degree of isotacticity as measured by means of the method [2] does not depend on aggregate state of the polymer and temperature of spectra recording. Extinction coefficient at  $1155 \text{ cm}^{-1}$  in spectra of polypropylene and copolymers of ethylene and propylene is sensible to stereoregularity of propylene blocks. Propylene polymerization in aqueous 25% solutions of  $\text{AgNO}_3$  in presence of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  results in rising of linear atactic polypropylene with low yield.