

УДК 541.64:678.71:544.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА  
И ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*A. Данкович, Ю. В. Киссин*

Изучение процессов двухкомпонентной сополимеризации на катализаторах Циглера — Натта показало, что все случаи сополимеризации можно разделить на две группы в зависимости от структуры цепей сополимеров.

К первой группе относятся сополимеры, в цепях которых распределение мономерных звеньев является хаотическим. К ним относятся сополимеры этилена и пропилена [1, 2], этилена и бутена-1, стирола и гексена-1, стирола и гентана-1 [3] и т. д. В таких сополимерах средние длины блоков, состоящих из звеньев одного типа, сравнительно невелики. Вследствие этого подобные сополимеры являются аморфными и могут быть использованы как каучуки. Имеется ряд работ, посвященных количественному изучению распределения мономерных звеньев в таких сополимерах методом ИК-спектроскопии [1, 2, 4]. Ко второй группе относятся сополимеры, в цепях которых однотипные мономерные звенья образуют длинные блоки: сополимеры пропилена и бутена-1 [5], стирола и 5-метилгексена-1, стирола и 4-метилгексена-1 [3]. В рентгеновских спектрах таких сополимеров присутствуют пики, соответствующие кристаллам двух гомополимеров или одного из них [3].

Настоящая работа посвящена изучению процесса сополимеризации пропилена и стирола на гетерогенных комплексных катализаторах и анализу структуры образующихся сополимеров.

В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию сополимеризации пропилена и стирола [6—14]. В большинстве случаев в качестве катализатора использовали систему  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  [6, 7, 9]; значения констант сополимеризации пропилена и стирола для этой системы следующие:  $r_1 = 62$ ,  $r_2 = 0,93$  [12];  $r_1 = 20,5$ ,  $r_2 = 0,3$  [9];  $r_1 = 7,7$ ,  $r_2 = 0,12$  [10].

В ряде работ были предприняты попытки регулирования молекулярного веса и состава сополимеров путем модификации каталитических систем различными комплексообразующими добавками (эфиры, амины, хлорсодержащие углеводороды [13], производные фурана, меркаптаны [14] и т. д.).

Продукты сополимеризации пропилена и стирола представляют собой кристаллические порошки, и по целому ряду признаков их трудно отличить от смесей изотактических полипропилена и полистирола. Таким образом, если эти продукты действительно являются сополимерами, то их следует отнести к типу блок-сополимеров. Косвенные данные о том, что продукты сополимеризации пропилена и стирола являются сополимерами, были получены при исследовании их термомеханических криевых [6], температуры размягчения [7], хрупкости, величин относительных удлинений и т. д. В ряде случаев для исследования структуры сополимеров привлекали ИК-спектры [9, 12, 15, 16], однако, как правило, анализу подвергались лишь небольшие участки спектра, характеризующие звенья стирола.

**Экспериментальная часть**

Сополимеризацию пропилена и стирола проводили в ампулах емкостью 100 см<sup>3</sup> в инертной атмосфере в среде толуола. Порядок ввода компонентов: толуол, стирол, пропилен (при  $-80^\circ$ ),  $TiCl_3$ ,  $Al(C_2H_5)_3$ . Мольное соотношение между пропиленом и стиролом 4 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7; суммарное количество мономеров  $\sim 20$  г. Соотношение между растворителем и суммарным количеством мономеров (весовое) 1 : 1. Содержание  $TiCl_3$  в системе составляло  $\sim 1$  вес. % в расчете на мономер, мольное соотношение  $Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_3$  — 2 : 1. Температура полимеризации  $50-70^\circ$ , продолжительность опытов 5—180 мин.

ИК-спектры сополимеров стирола и пропилена, а также гомополимеров были записаны на спектрофотометре UR-10 в диапазоне 3300—400 см<sup>-1</sup>. Образцы для

съемок были приготовлены в виде таблеток полимеров с КВг и в виде пленок. Пленки сополимеров толщиной 10–20 мк были получены методом горячего прессования порошков (220°) между пленками целлофана. Было обнаружено, что в ходе прессования происходит фракционирование сополимеров: более легкоплавкие части сополимеров с большим содержанием пропилена расплывались по периферии пленки, а более тугоплавкие компоненты, обогащенные стиролом, оставались в ее центре. Большие размеры пленки (диаметр 5–7 см) позволили записать спектры отдельных «фракций», значительно отличающихся друг от друга по составу и структуре цепи.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены кинетические данные о сополимеризации пропилена и стирола для случаев различного соотношения между компонентами смеси мономеров, а также при использовании модифицированных катализаторов.

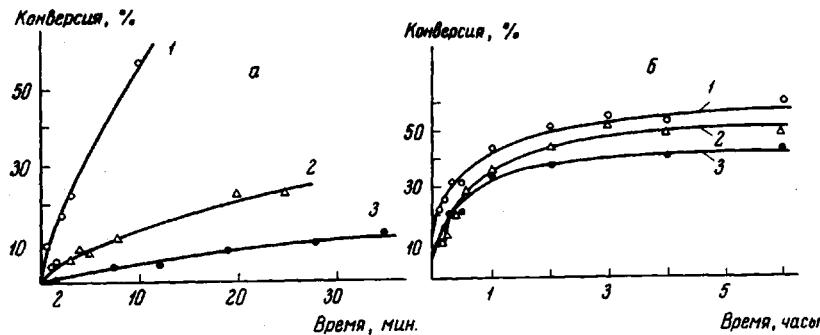


Рис. 1. Кинетика сополимеризации пропилена и стирола при 40° на катализитической системе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  без добавок (а, 1б) и в присутствии диэтилового эфира (2б) и дифениламина (3б). Содержание пропилена в смеси мономеров: 1а, 1б – 36 – 80%, 2а – 50%, 3а – 25%

Как следует из рис. 1, выход сополимера в единицу времени падает по мере увеличения времени полимеризации.

Кинетические уравнения, описывающие процесс сополимеризации, в нашем случае имеют следующий вид:

$$-dM_1/dt = k_{pp}n_p M_1 + k_{cp}n_c M_1$$

$$-dM_2/dt = k_{cc}n_c M_2 + k_{pc}n_p M_2$$

$$\frac{n_c}{n_p} \approx \left( \frac{M_2}{M_1} \right)_{\text{пол}} = \frac{M_2}{M_1} \frac{r_2}{r_1} \frac{M_2 + M_1}{M_1 + M_2}$$

$$n_p + n_c = n_0,$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — концентрации соответственно пропилена и стирола в реакционной смеси,  $n_p$  и  $n_c$  — концентрации центров роста, оканчивающихся соответственно пропиленовыми и стирольными звеньями,  $n_0$  — общая концентрация активных центров полимеризации (в случае каталитической системы  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  ее в первом приближении можно принять постоянной),  $(M_2/M_1)_{\text{пол}}$  — соотношение между содержанием звеньев стирола и пропилена в сополимере;  $r_1 = k_{pp}/k_{pc}$  и  $r_2 = k_{cc}/k_{cp}$  — константы сополимеризации.

Анализ экспериментальных данных в рамках этой кинетической схемы при условии изменения концентраций пропилена и стирола во времени весьма затруднен. Можно лишь предположить, что уменьшение скорости полимеризации во времени связано с двумя факторами: уменьшением концентраций обоих компонентов (и прежде всего пропилена — более активного мономера) в ходе полимеризации; увеличением  $n_c/n_p$  вследствие преимущественного исчерпывания пропилена в системе, что приводит к увеличению числа ситуаций, когда пропилен вступает в цепь после стирола.

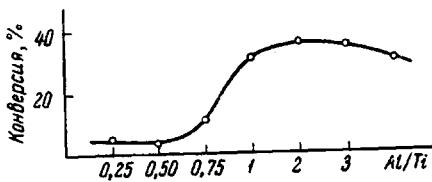


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от мольного соотношения  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$

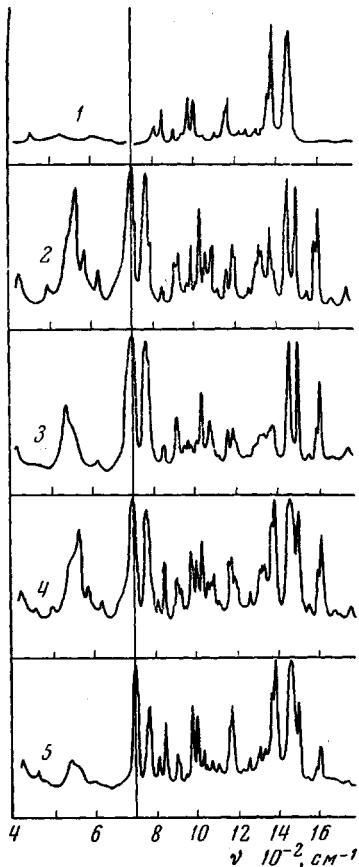


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — изотактический полипропилен,  
2 — изотактический полистирол, 3 —  
атактический полистирол, 4, 5 —  
сополимеры пропилена и стирола (со-  
держание пропилена 86 и 90% соот-  
ветственно)

ла (как будет следовать из дальнейшего,  $k_{\text{сп}} < k_{\text{пп}}$ ).

Из рис. 1 также следует, что, поскольку пропилен является более реакционноспособным компонентом, начальные скорости сополимеризации падают по мере уменьшения содержания пропилена в системе.

Скорость сополимеризации, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом концентрации  $\text{TiCl}_3$ , причем эта зависимость близка к линейной.

Зависимость выхода сополимера за постоянное время от величины отношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  приведена на рис. 2. В диапазоне отношений 0,5—5,0 эта зависимость совпадает с данными [9]. Однако при малых величинах отношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  скорость полимеризации вновь переходит зависеть от этого соотношения.

Процесс сополимеризации стирола и пропилена изучали также в присутствии модифицирующих добавок: дифениламина, диэтилового эфира, диоксана, тетрагидрофурана, диэтиламина и триэтиламина. Характер кинетики сополимеризации в случае диэтилового эфира и дифениламина представлен на рис. 1, б. При введении в систему дифениламина, диэтилового эфира и диоксана продуктом сополимеризации являлся сополимер пропилена и стирола, а при использовании тетрагидрофурана, диэтиламина и триэтиламина при мольном соотношении [добавка] :  $[\text{TiCl}_3] > 0,5$  продукт полимеризации представляет собой атактический полистирол.

ИК-спектры сополимеров пропилена и стирола, полученных на каталитической системе  $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а также спектры изотактического полипропилена и изотактического и атактического полистирола приведены на рис. 3; из сопоставления их видно, что в первом приближении спектры сополимеров можно рассматривать как наложение спектров изотактического полипропилена и изотактического и атактического полистирола. Ниже перечислены полосы в ИК-спектрах сополимеров, присутствующие также в спектрах гомополимеров (подчеркнуты те полосы, интенсивность которых резко уменьшается при плавлении соответствующих гомополимеров).

Полосы, присутствующие в ИК-спектрах сополимеров пропилена и стирола и в спектре изотактического кристаллического пропилена: 1460, 1380, 1170, 1155, 998, 973, 902, 841, 812  $\text{cm}^{-1}$ .

Полосы, присутствующие в ИК-спектрах сополимеров пропилена и стирола и в спектрах кристаллического изотактического и атактического полистирола (отмечены \*): 1603, 1494, 1455, 1365, 1330, 1315, 1308, 1185, 1155, 1085, 1070\*, 1053, 984, 923, 907\*, 842, 761, 700, 618, 585, 565, 542\*, 499  $\text{cm}^{-1}$ .

Присутствие в ИК-спектрах сополимеров полос, характерных для спектров изотактических кристаллических гомополимеров, указывает на блочную структуру этих продуктов. В то же время, как будет ясно из дальнейшего, анализ ИК-спектров позволяет утверждать, что исследуемые продукты не являются смесями гомополимеров. Следует подчеркнуть также, что присутствие в сополимерах кристаллических блоков обоих типов не является следствием резкого изменения соотношения концентраций мономеров в ходе одного опыта, поскольку наличие блоков в сополимерах наблюдается и в тех случаях, когда полимер получен с малым выходом. Блочная структура характерна также для отдельных фракций сополимеров, полученных в ходе одного опыта. Полидисперсность сополимеров по составу в этих опытах связана с изменением состава мономерной смеси в ходе опыта (большая часть фракций, рассмотренных в этой работе, получена из сополимера, в ходе синтеза которого содержание пропилена в мономерной смеси падало от 50 до 21 мол. %).

Метод ИК-спектроскопии позволяет определять составы сополимеров пропилена и стирола. В качестве меры содержания стирола в сополимере выбрана оптическая плотность полосы 1603  $\text{cm}^{-1}$ . Измерения коэффициентов поглощения этой полосы в спектрах тонких пленок полистирола различной стереорегулярности показали, что эта величина практически не зависит от структуры полимера. В качестве меры содержания пропилена в сополимере выбрана оптическая плотность полосы 1380  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные деформационные колебания метильной группы). То обстоятельство, что в спектре полистирола также имеется слабое поглощение в области 1380  $\text{cm}^{-1}$ , усложняет выражение для состава сополимера.

Для оптических плотностей полос 1603 и 1380  $\text{cm}^{-1}$  справедливы следующие соотношения:

$$D_{1603} = K_{1603}(1 - m_1) \cdot l$$

$$D_{1380} = [K_{1380}^{\text{ст}} m_1 + K_{1380}^{\text{пп}}(1 - m_1)] \cdot l,$$

где  $l$  — толщина пленки сополимера,  $K_{1603}$ ,  $K_{1380}^{\text{ст}}$  и  $K_{1380}^{\text{пп}}$  — коэффициенты поглощения стирола при 1603 и 1380  $\text{cm}^{-1}$  и пропилена при 1380  $\text{cm}^{-1}$  соответственно;  $m_1$  — содержание пропилена в сополимере (мольная доля). Далее можно записать:

$$D_{1380}/D_{1603} = K_{1380}^{\text{ст}}/K_{1603} + (K_{1380}^{\text{пп}}/K_{1603})m_1/(1 - m_1)$$

Величина  $K_{1380}^{\text{ст}}/K_{1603}$ , измеренная по спектрам полистирола, составляет 0,23 (изотактический полистирол) и 0,24 (атактический полистирол); среднее значение — 0,235. Коэффициенты поглощения полос 1380 и 1603  $\text{cm}^{-1}$ , измеренные по спектрам тонких пленок гомополимеров, равны:  $K_{1603} = 15,5 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$  (одинаковый для изотактического и атактического полистирола);  $K_{1380}^{\text{пп}} = 27,9 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$  (для изотактического полипропилена). Таким образом, калибровочная кривая для определения состава сополимера пропилена и стирола описывается выражением

$$D_{1380}/D_{1603} = 0,235 + 1,80m_1/(1 - m_1)$$

В случае сополимеров с большим содержанием пропилена вместо полосы 1380  $\text{cm}^{-1}$  в качестве эталонной удобно использовать полосу 973  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах исследованных нами сополимеров с высоким содержанием пропилена величина  $D_{973}/D_{1603}$  равна 0,175\* и мало зависит от состава.

Выражение для оптической плотности полосы 973  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах сополимеров имеет вид:  $D_{973} = K_{973}m_1 l$ , а выражение для состава сополимеров:  $D_{1603}/D_{973} = (K_{1603}/K_{973})(1/m_1 - 1)$ , где  $K_{1603}/K_{973} = 3,18$ . Далее в тексте и на рисунках состав сополимера везде указан в мол. % (т. е.  $m_1 \cdot 100$ ).

На рис. 4 приведена зависимость составов сополимеров, рассчитанных по ИК-спектрам вышеприведенными способами, от состава исходной моно-

\* Величина  $D_{973}/D_{1603}$  характеризует распределение пропиленовых звеньев в сополимерах [17, 18].

мерной смеси. На этом же рисунке приведены аналогичные данные для сополимеров пропилена и стирола, полученных на катализитической системе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ , взятые из работы [9]. Как видно из рис. 4, экспериментальные данные удовлетворительно согласуются друг с другом.

Распределение стирольных звеньев в сополимерах. В ИК-спектре полистирола есть несколько полос, чувствительных к стереорегулярности полимера. Особенно удобны для анализа две области спектра — 1100—1050  $\text{cm}^{-1}$  и 600—500  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5). В области 1100—1050  $\text{cm}^{-1}$  в спектре изотактического полистирола присутствуют две полосы средней интенсивности при 1085 и 1053  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре атактического полистирола в этом диапазоне присутствует одна полоса 1070  $\text{cm}^{-1}$ . Изолированные сти-

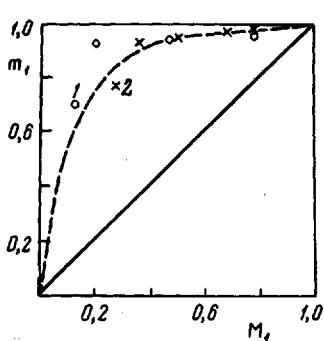


Рис. 4

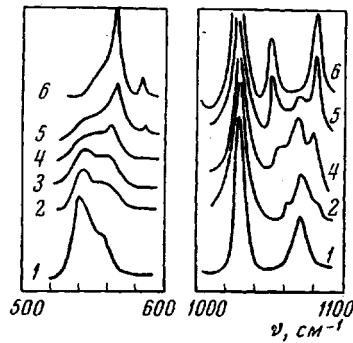


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров: 1 — данные настоящей работы; 2 — данные работы [9]

Рис. 5. ИК-спектры сополимеров различного состава:

1 — атактический полистирол, 2—5 — сополимеры пропилена и стирола с содержанием пропилена 95 (2), 90 (3), 80 (4), 66% (5); 6 — изотактический полистирол

рольные звенья в хаотически построенных сополимерах стирола характеризуются полосой 1075  $\text{cm}^{-1}$  [19]. В спектрах сополимера пропилена и стирола, как правило, присутствуют все три полосы: 1085, 1070—1072 и 1053  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5). Соотношение интенсивностей этих полос зависит от состава сополимера: по мере увеличения содержания пропилена в сополимере интенсивность полосы 1070—1072  $\text{cm}^{-1}$  увеличивается, и она смещается до  $\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$ , а относительная интенсивность полос 1085 и 1053  $\text{cm}^{-1}$  уменьшается, и в некоторых спектрах они вообще отсутствуют. Эти данные свидетельствуют о том, что в смесях пропилена и стирола происходит сополимеризация, причем по мере уменьшения содержания стирола в сополимере доля стирольных звеньев, входящих в изотактические блоки, падает, а доля стирольных звеньев, расположенных раздельно и входящих в короткие (и, по-видимому, нерегулярные) блоки, растет.

К аналогичному выводу приводят рассмотрение спектров сополимеров в области 600—500  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре изотактического полистирола в этом диапазоне присутствует интенсивная полоса 565  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая поглощению изотактических блоков, и слабое плечо  $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ , относящееся, по-видимому, к поглощению коротких и нерегулярных блоков. В спектре атактического полистирола присутствует интенсивная полоса 540  $\text{cm}^{-1}$  и плечо в области 560  $\text{cm}^{-1}$ . Изолированным звеньям стирола в хаотически построенных сополимерах соответствует слабая полоса 560—555  $\text{cm}^{-1}$  [15, 19]. В исследованных нами спектрах сополимеров пропилена и стирола при высоких содержаниях стирола присутствуют полосы 565 и 540  $\text{cm}^{-1}$  сравнимой интенсивности. Полоса 565  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается даже в спектрах сополимера с содержанием пропилена 83 %. В то же время в спектре сополимера стирола и бутадиена, построенного хаотически, при

таком же составе сополимера стирольные звенья уже расположены в основном раздельно, и им соответствует слабая широкая полоса  $555 \text{ см}^{-1}$  [15]. Уменьшение содержания стирола в сополимерах пропилена и стирола до 10—5% сопровождается исчезновением узкой полосы  $565 \text{ см}^{-1}$ , однако полоса  $540 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая атактические блоки стирола, еще сохраняется наряду с плечом  $\sim 555 \text{ см}^{-1}$ , относящимся к поглощению одиночных звеньев стирола \*.

Распределение стирольных звеньев в сополимерах пропилена и стирола может быть оценено количественно. Поскольку при синтезе этих сополимеров использовали высокостереоспецифический катализатор

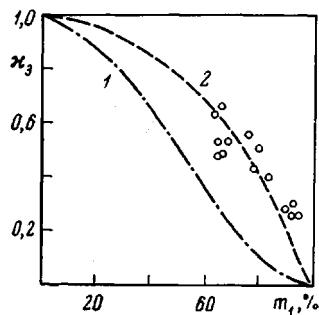


Рис. 6

Рис. 6. Распределение стирольных звеньев в сополимерах пропилена и стирола (см. текст)

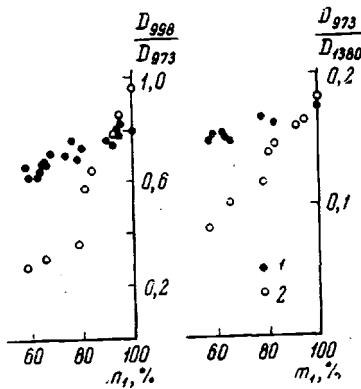


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость величин  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{973}/D_{1380}$  в ИК-спектрах сополимеров пропилена от составов сополимеров:

1 — сополимеры пропилена и стирола, 2 — сополимеры пропилена и этилена

$\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , в первом приближении можно принять, что все стирольные блоки большой длины имеют изотактическое строение, и звенья в этих блоках поглощают при  $565 \text{ см}^{-1}$ . Тогда для оптической плотности полосы  $565 \text{ см}^{-1}$  в спектре сополимера можно записать следующее выражение:  $D_{565} = K_{565}(1 - m_1)\chi_{m+1}l$ , где  $\chi_{m+1}$  — доля звеньев стирола во всех блоках, размер которых более  $m$  звеньев. В случае бинарных сополимеров выражение для  $\chi_{m+1}$  имеет вид:

$$\chi_{m+1} = \frac{[r_2(M_2/M_1) + m + 1][r_2(M_2/M_1)]^m}{[1 + r_2(M_2/M_1)]^{m+1}}$$

В качестве внутреннего эталона толщины образца сополимера можно использовать полосу  $1603 \text{ см}^{-1}$ , для которой  $D_{1603} = K_{1603}(1 - m_1)l$ . Тогда  $D_{565}/D_{1603} = (K_{565}/K_{1603})\chi_{m+1}$ . Величина  $K_{565}/K_{1603}$ , определенная по спектру изотактического полистирола, равна 1,67.

На рис. 6 представлена зависимость величины  $(D_{565}/D_{1603})$ :  $(K_{565}/K_{1603})$ , измеренной по спектрам сополимеров и их фракций, от состава сополимеров. На этом же рисунке приведена теоретическая зависимость между  $\chi_{m+1}$  и составом сополимера для случаев  $r_1r_2 = 1$  (кривая 1) и  $r_1r_2 = 5$  (кривая 2) и для  $m = 2$  (т. е. в предположении, что полоса  $565 \text{ см}^{-1}$  соответствует поглощению изотактических блоков размером не менее трех звеньев, т. е. не менее одного витка изотактической спирали).

\* Анализ ИК-спектров сополимеров пропилена и стирола, приведенных в [9] и [15] свидетельствует о том, что исследование подвергали сополимеры с очень низким содержанием стирола, в которых стирольные звенья расположены в основном раздельно. Это обстоятельство не позволило обнаружить кристаллические изотактические стирольные блоки.

Из рис. 6 видно, что величина  $(D_{565} / D_{1603}) = (K_{565} / K_{1603})$  уменьшается по мере роста содержания звеньев пропилена в сополимере. Это свидетельствует о том, что исследуемые продукты являются истинными сополимерами. Приведенные данные указывают также, что анализируемые сополимеры являются блок-сополимерами, и величина произведения  $r_1r_2$  близка к пяти.

Распределение пропиленовых звеньев в сополимерах. В качестве меры стереорегулярности пропиленовых звеньев в сополимерах пропилена и этилена обычно используют интенсивности полосы  $998 \text{ см}^{-1}$  [20], соответствующей колебаниям в сравнительно длинных изотактических блоках [21], или полосы  $973 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям изотактических блоков размером более четырех звеньев [2]. Оба этих способа можно использовать и для оценки распределения пропиленовых звеньев в сополимерах пропилена и стирола. На рис. 7 представлены зависимости  $D_{998} / D_{973}$  и  $D_{973} / D_{1380}$  в спектрах сополимеров пропилена и стирола от их состава, а также аналогичные данные и для сополимеров этилена и пропилена, полученных на каталитической системе  $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Из рис. 7 следует, что по мере роста содержания звеньев стирола в сополимере величины  $D_{998} / D_{973}$  и  $D_{973} / D_{1380}$  несколько уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении доли пропилена, входящего в изотактические блоки. Однако это понижение выражено значительно слабее, чем в случае сополимеров пропилена и этилена (для которых  $r_1r_2 \approx 1$ ), что также свидетельствует о блочном характере сополимеров пропилена и стирола.

Факт блок-сополимеризации стирола и пропилена на гетерогенном комплексном катализаторе представляет значительный интерес для понимания механизма стереоспецифического катализа. В соответствии с современными представлениями, этот катализ является координационно-анионным, т. е. атом углерода на растущем конце молекулы полимера имеет частичный отрицательный заряд, и молекула мономера перед вступлением в полимерную цепь координируется с атомом переходного металла. Можно ожидать, что в случае ионной полимеризации активности различных мономеров мало зависят от структуры последнего звена, вступившего в полимерную цепь, и величина  $r_1r_2$  должна быть близка к единице. Действительно, при сополимеризации олефинов, у которых алкильные группы малы или вообще отсутствуют (например, при сополимеризации этилена и пропилена), величины  $r_1r_2$  примерно равны единице [2, 20]. В то же время при сополимеризации олефинов с объемными заместителями [3] величина  $r_1r_2$ , как правило, выше единицы, что подтверждают и результаты данной работы.

Можно предложить два механизма, объясняющие это явление. Первое объяснение, выдвинутое в [3], заключается в том, что на гетерогенных комплексных катализаторах имеет место значительная полидисперсность активных центров по относительной активности в сополимеризации. Абсолютные значения  $r_1$  и  $r_2$  для разных центров существенно различаются друг от друга. В результате среднее значение произведения  $r_1r_2$ , которое измеряется на опыте, не отражает реальных соотношений между активностями мономеров. В пользу предположения о полидисперсности активных центров гетерогенных стереоспецифических катализаторов при сополимеризации пропилена и стирола свидетельствуют экспериментальные данные о наличии такой полидисперсности в случае сополимеризации этилена и пропилена [22], полученные при исследовании фракционированных образцов сополимеров.

Второй моделью, объясняющей образование блок-сополимеров пропилена и стирола, может являться предположение о том, что активные центры существенно не отличаются друг от друга по активности, но вследствие стерических условий вблизи центра константы скоростей присоединения стирола к цепи, оканчивающейся пропиленовым звеном, и пропи-

лена к цепи, оканчивающейся стирольным звеном (т. е. константы  $k_{\text{пр}}$  и  $k_{\text{сп}}$ ) малы. Это явление в принципе может иметь место (несмотря на то, что стабильной конфигурацией и изотактического полипропилена, и изотактического полистирола является спираль 3) вследствие специфического стерического отталкивания метильной группы и бензольного кольца в актах внедрения мономера в полимерную цепь.

С нашей точки зрения, ответом на вопрос о справедливости одного из предложенных механизмов образования блок-сополимеров может явиться исследование структуры отдельных фракций сополимера пропилена и стирола, полученного в условиях строго постоянного соотношения между концентрациями обоих мономеров в ходе опыта.

### Выводы

1. Получены сополимеры пропилена и стирола в присутствии катализической системы  $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Определены основные кинетические характеристики процесса сополимеризации пропилена и стирола.

2. Исследование ИК-спектров сополимеров показало, что в полимерных цепях присутствуют одновременно кристаллические изотактические блоки пропилена и стирола.

3. Проведено количественное изучение распределения в сополимерах звеньев стирола по полосе  $565 \text{ см}^{-1}$  и пропилена по полосам  $998$  и  $973 \text{ см}^{-1}$ .

Институт  
пластмассовой промышленности ВНР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
13 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Biscsi, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
2. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1374, 1967.
3. I. H. Anderson, G. M. Burnett, W. C. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 461, 1967.
4. F. Ciampelli, A. Valvassori, Symposium on Makromolecular Chemistry, Praha, 1965, p. 628.
5. H. W. Coover, L. McDonnel, F. B. Joyner, P. F. Slonaker, R. L. Combs, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2563, 1966.
6. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, И. З. Шапиро, Высокомолек. соед., 4, 1833, 1962.
7. К. С. Минскер, Р. П. Черновская, А. С. Захарова, Высокомолек. соед., 5, 1627, 1963.
8. Y. Hajashi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 1350, 1963.
9. N. Ashikari, T. Kanemitsu, K. Yanagisawa, K. Nakagawa, H. Okamoto, S. Kobayashi, A. Nishioka, J. Polymer Sci., A2, 3009, 1964.
10. A. Hajashi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 1356, 1963.
11. A. Hajashi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 258, 1964.
12. Р. П. Черновская, В. П. Лебедев, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 6, 1313, 1964.
13. A. Dankovich, Vagyesz Konferencia anyaga, Pecs, 1967.
14. A. Nishioka, N. Ashikari, Electr. Commun. Lab. Tech. J., 13, 1403, 1964.
15. K. Yanagisawa, N. Ashikari, T. Kanemitsu, Chem. High. Polymer. Japan, 21, 319, 1964.
16. Г. Шнелл, Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 53.
17. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
18. Ю. В. Киссин, Диссертация, 1965.
19. B. Baker, R. Y. T. Tait, Polymer, 8, 225, 1967.
20. G. Zerbini, M. Gussioni, F. Ciampelli, Spectrochim. Acta, 23A, 301, 1967.
21. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A10, 1092, 1968.
22. Е. И. Визен, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A11, 1774, 1969.

### STUDIES OF STRUCTURE OF COPOLYMERS OF STYRENE AND PROPYLENE BY MEANS OF INFRARED SPECTROSCOPY

A. Dankovich, Yu. V. Kissin  
Summary

Synthesis of propylene-styrene copolymers and kinetic characteristics of the process have been described. As shown by analysis of the infrared spectra, the copolymer chains are made up of crystalline blocks of isotactic polypropylene and polystyrene. Distribution of the monomer units in the copolymers has been characterized.