

**НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ
ОКСИ ПРОПИЛЕНА**

И. В. Кужпаненко, К. С. Казанский

Структура стереорегулярных полиэпоксидов и механизм их образования в процессе полимеризации продолжают привлекать внимание исследователей. Если не считать работы Тани с сотрудниками по ЯМР-спектроскопии поли-2*d*-пропиленоксида [1], в настоящее время нет метода количественного определения тактичности этого типа полимеров. Это, естественно, тормозит развитие представлений о механизме стереорегулирования при полимеризации замещенных полиэпоксидов.

В связи с этим нами продолжено изучение колебательных спектров полипропиленоксида (ППО). В данной работе сделан расчет нормальных колебаний изолированной цепочки ППО и приведены предварительные результаты исследования влияния температуры на спектры различных образцов этого полимера. Последний метод позволяет надеяться на возможность количественного анализа стереосостава ППО.

Нормальные колебания молекулы полипропиленоксида. Структура полимерной цепи. Прежде чем перейти к вычислению и интерпретации колебательного спектра ППО, рассмотрим структуру этого полимера. Следует подчеркнуть, что полный теоретический расчет нормальных колебаний такой достаточно сложной молекулы, какой является молекула ППО, может быть выполнен лишь для полимерной цепи, удовлетворяющей постулату геометрической эквивалентности мономерных единиц относительно некоторых элементов симметрии [2]. Это подразумевает, прежде всего, что должен рассматриваться высокорегулярный кристаллический полимер с достаточно большим молекулярным весом. Последнее условие необходимо для того, чтобы исключить влияние концевых групп на нормальные колебания [3—5]. В теоретическом плане выполнение этих условий дает возможность факторизовать матрицы кинематических T^{-1} и динамических U постоянных или, другими словами, найти преобразование, приводящее бесконечномерные матрицы T^{-1} и U к набору матриц конечной размерности [6—9].

Согласно работе [10] кристаллическая решетка ППО относится к ромбическому типу с пространственной группой симметрии $P_{2_1,2_1,2_1}$. Параметры решетки (Å): $a = 10,40$; $b = 4,64$; $c = 6,92$. В элементарной ячейке упаковано 2 цепи по 2 звена в каждой. Полимерная цепь представляет собой изотактическую спираль 2_1 или, точнее, псевдоплоский зигзаг с слабовыраженной S-образностью. Такое отклонение от идеальной формы плоского зигзага является причиной некоторого уменьшения периода идентичности молекулы ППО (6,92 Å), относительно такового для плоской цепи (7,1 Å). Как нами уже отмечалось [11], большая или меньшая степень S-образного искривления плоского зигзага характерна и для других полимеров типа $(-CH_2-CHR-O-)_x$.

Равновесная геометрическая форма макромолекулы в кристалле полностью описывается набором декартовых координат атомов одного из ее

них координат двух соседних звеньев цепи (разность фаз $\delta = 0$). Полосы с перпендикулярным дихроизмом соответствуют колебаниям «в противофазе» (тип В, $\delta = \pi$).

Составление и факторизация матриц кинематических и динамических постоянных. При решении колебательной задачи используется матричный метод Вильсона [12—14], а также его развитие для случая бесконечных одномерных кристаллов и спиралей [7—9].

Таблица 1
Геометрические параметры молекулы ППО

А	В	С	Углы внутрен- него вра- щения τ	А	В	С	Углы внутрен- него вра- щения τ	
Q_3'	Q_1	Q_2	# 157°	r_2'	Q_3	Q_2	74°20'	
Q_4		r_2	37°	Q_2		Q_1'	#190°20'	
r_3		r_2	157°	r_1'		Q_2	-45°40'	
Q_4		r_1	157°	r_3		Q_4	r_4	-60°
r_3		r_1	-83°	r_3			r_5	180°
r_3		Q_3'	37°	r_3			r_6	60°
Q_4		Q_3'	-83°	Q_1			r_4	60°
r_2		Q_2	-83°	Q_1			r_5	-60°
r_1	Q_2	37°	Q_1	r_6	180°			
Q_1	Q_2	Q_3	#192°40'	Q_2	r_4		180°	
Q_3		Q_4	72°42'	Q_2	r_5		60°	
Q_3		r_3	-47°18'	Q_2	r_6	-60°		

Примечание. τ_{ABC} — двугранный угол между плоскостями 123

и 234 (рис. 1, б), Q_j, r_k — обозначения, принятые на рис. 1, а.

$\angle COS = \angle CSO = \angle CSC = \angle CSN = \angle HCN = \angle OCN = 109^\circ 28'$.

Длины связей С—С; С—О и С—Н равны 1,54; 1,43 и 1,09 Å соответственно. Углы, помеченные значком #, задают конформацию скелета.

В соответствии с работами [8, 9], бесконечномерную матрицу T^{-1} (или U), описывающую взаимодействия внутренних координат полимерной цепи, удовлетворяющей постулату геометрической эквивалентности, схематически можно представить в виде

	$m-3$	$m-2$	$m-1$	m	$m+1$	$m+2$	$m+3$	$m+4$
$T^{-1} =$	t_0^{-1}	t_1^{-1}	0	0	0	0	0	0
	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}	t_1^{-1}	0	0	0	0	0
	0	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}	t_1^{-1}	0	0	0	0
	0	0	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}	t_1^{-1}	0	0	0
	0	0	0	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}	t_1^{-1}	0	0
	0	0	0	0	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}	t_1^{-1}	0
	0	0	0	0	0	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}	t_1^{-1}
	0	0	0	0	0	0	\tilde{t}_1^{-1}	t_0^{-1}

где t_0^{-1} — матричный блок с размерностью, равной числу независимых внутренних координат одного химически повторяющегося звена*. Этот

* В данном конкретном случае из соображений симметрии удобнее ввести «лишние» координаты и поэтому размерность блоков t_0^{-1} и t_1^{-1} будет несколько больше числа независимых координат в звене.

Блок составлен из матричных элементов, характеризующих взаимодействия координат внутри звена. t_1^{-1} — матричный блок, описывающий взаимодействия координат двух соседних звеньев. Его размерность равна размерности t_0^{-1} . Блоки, находящиеся на третьей, четвертой и т. д. диагоналях в матрице T^{-1} в нашем случае равны 0. Нумерация строк и столбцов в матрице соответствует нумерации звеньев.

Т а б л и ц а 2

Характеры неприводимых представлений и правила отбора для колебательных спектров ППО

C_2	Элементы симметрии		N	Поляризация	
	E	C_2		ИК	КР
A	1	1	$30-2 T_z, R_z$	π	Π
B	1	-1	$30-2 T_x, T_y$	σ	Δ

Примечание. Ось z — ось молекулы. T и R — чистые трансляции и вращения. Π и Δ — поляризованные и деполаризованные КР-полосы соответственно.

Координаты факторизации в общем виде описываются формулами [8]

$$S^+(\delta) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_m \vec{q}_m \exp(im\delta)$$

$$S^-(\delta) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_m \vec{q}_m \exp(-im\delta)$$

Так как для спирали $2, \delta = 0, \pi$, то

$$S^+(\delta) = S^-(\delta) = S(\delta)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \vec{S}(0) &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_m \vec{q}_m = N^{-\frac{1}{2}} \sum_n (\vec{q}_{2n} + \vec{q}_{2n+1}) \\ \vec{S}(\pi) &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_m \vec{q}_m \cos m\pi = N^{-\frac{1}{2}} \sum_n (\vec{q}_{2n} - \vec{q}_{2n+1}) \end{aligned} \right\} (1)$$

При переходе от естественных координат к координатам факторизации (1) матрицы T^{-1} и U преобразуются в матрицы

$$T^{-1}(0) = t_0^{-1} + t_1^{-1}; \quad T^{-1}(\pi) = t_0^{-1} - t_1^{-1} \quad (2)$$

и

$$U(0) = U_0 + U_1; \quad U(\pi) = U_0 - U_1 \quad (3)$$

соответственно. В результате колебательная задача сводится к отысканию собственных значений и собственных векторов двух независимых вековых уравнений

$$|T^{-1}(0)U(0) - \lambda E| = 0 \quad (4)$$

$$|T^{-1}(\pi)U(\pi) - \lambda E| = 0 \quad (5)$$

Решение этих уравнений дает частоты и формы нормальных колебаний полимерной цепи в фазе ($\delta = 0$) и в противофазе ($\delta = \pi$). Как видно из соотношений (2) и (3), чтобы составить данные уравнения, необходимо построить матрицы t_0^{-1} , t_1^{-1} , U_0 и U_1 .

Построение матриц t_0^{-1} и t_1^{-1} . Из результатов факторизации следует, что колебательная система ППО полностью характеризуется внутренними координатами двух соседних звеньев цепи (рис. 1, а): $Q_j^k, r_l^k, \alpha_m^k, \beta_n^k, \gamma_p^k$ и τ_q^k , где $k = m, m + 1; j = 1, 2, 3, 4; l = 1, 2, \dots, 6; m = 1, 2, 3; n = 1, 2, \dots, 5; p = 1, 2, \dots, 11; q = 1, 2, 3, 4$. Для простоты индекс нуме-

рации звеньев в цепи m можно опустить, а вместо индекса $m + 1$ поставить штрих.

Общее число внутренних координат равно $33 \times 2 = 66$. Число зависимых координат $66 - 56 = 10$. В аналитическом виде установлены и в дальнейшем использованы только 7 очевидных зависимостей между координатами

$$\begin{aligned} \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 &= 0 \\ \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_5 + \gamma_6 + \gamma_7 + \gamma_8 &= 0 \\ \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \gamma_9 + \gamma_{10} + \gamma_{11} &= 0 \\ \alpha_1' + \beta_1' + \gamma_1' + \gamma_2' + \gamma_3' + \gamma_4' &= 0 \\ \alpha_2' + \beta_2' + \gamma_5' + \gamma_6' + \gamma_7' + \gamma_8' &= 0 \\ \beta_3' + \beta_4' + \beta_5' + \gamma_9' + \gamma_{10}' + \gamma_{11}' &= 0 \\ \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_1' + \tau_2' + \tau_3' &= 0 \end{aligned}$$

Остальные 3 зависимости, накладываемые циклическими граничными условиями, приводят к появлению в расчете трех нулевых собственных значений λ .

Элементы матриц t_0^{-1} и t_1^{-1} находились с помощью стандартных методов [12, 13, 15]. Следует заметить, что в работе [15] некоторые из формул для вычисления матричных элементов взаимодействия углов внутреннего

вращения $g_{\tau\tau}^3(t_1)$, $g_{\tau\tau}^3(t_0)$, $g_{\tau\tau}^2(t_2)$ и $g_{\tau\tau}^2(t_1)$ оказались неверными.

Указанные элементы были вычислены с помощью соотношения

$$t_s^{-1} = \sum_k B_k \varepsilon B_k \quad (6)$$

$$k = x, y, z; S = 0, 1,$$

где ε — диагональная матрица, в которой в порядке нумерации расположены обратные массы атомов; B — матрица перехода от декартовых координат к координатам \vec{q} : $\|\vec{q}\| = B\|\vec{r}\|$. Элементы матрицы B вычислялись по формуле:

$$\begin{aligned} \chi = \frac{\sigma_{21}}{\sin \theta_{13}} \vec{n}_1 \vec{r}_1 + \left[\sigma_{23} (\text{ctg } \theta_{13} \vec{n}_1 - \text{ctg } \theta_{24} \vec{n}_2) - \frac{\sigma_{21}}{\sin \theta_{13}} \vec{n}_1 \right] \vec{r}_2 + \\ + \left[\sigma_{23} (\text{ctg } \theta_{24} \vec{n}_2 - \text{ctg } \theta_{13} \vec{n}_1) - \frac{\sigma_{34}}{\sin \theta_{24}} \vec{n}_2 \right] \vec{r}_3 + \frac{\sigma_{34}}{\sin \theta_{24}} \vec{n}_2 \vec{r}_4, \end{aligned}$$

где σ_{ij} — обратное расстояние между атомами i и j (рис. 1, б); \vec{r}_i — радиус-векторы атомов; θ_{ij} — углы между связями, проходящими через атомы i и j ; \vec{n}_1 и \vec{n}_2 — нормали к плоскостям 1, 2, 3 и 2, 3, 4 соответственно.

Построение матриц U_0 и U_1 . В настоящей работе потенциальная функция задана в соответствии с моделью валентных сил (валентно-оптическая схема) [12—14]. В качестве нулевого приближения использован набор силовых постоянных, взятых из литературных источников: для разветвленных n -парафинов, полиэтилена, полипропилена из [16]; для низкомолекулярных углеводородов, не содержащих кислорода из [14]; для простых полиэфиров из [17].

Уравнения (4) и (5) решались на ЭВМ БЭСМ-3 по программе [18]. В численном виде получались частоты и нормированные собственные векторы (формы колебаний). Вычисленные частоты сопоставлялись с экспериментальными и корректировались по ним. При этом использовались производные собственных значений векового уравнения по силовым постоянным, которые вычислялись по формулам $\frac{\partial \lambda_i}{\partial U_{kk}} = S_{ki}^2$, $\frac{\partial \lambda_i}{\partial U_{kj}} = 2S_{ki}S_{kj}$

(S_{im} — нормированные формы колебаний), и учитывались результаты предварительного проведенного приближенного отнесения спектра ППО [19, 20].

Сопоставление экспериментальных и теоретических частот

Экспериментальные частоты, см ⁻¹				Вычисленные частоты				Отнесение частот	
кристаллическая пленка	аморфный раствор, 25°	раствор —96°	поляризация	тип А (О)		тип В (π)			
2965	2965	2972 2965	—	2971 2970 2965	ν_{1a} ν_{2a} ν_{3a}	2971 2970 2965	ν_{1b} ν_{2b} ν_{3b}	ν_{as} (CH ₃) ν_{as} (CH ₃) ν_{as} (CH ₂)	
2910	2920	2910	σ	2917	ν_{4a}	2917	ν_{4b}	ν (CH) — третичный углерод	
2885	2890	2890	—	2895	ν_{5a}	2895	ν_{5b}	ν_s (CH ₂)	
2860	2860	2870	—	2860	ν_{6a}	2860	ν_{6b}	ν_s (CH ₃)	
2770пл	2798	2792	—						
1482		?	—	1480	δ_{1a}	1481	δ_{1b}	Ножничные CH ₂	
1465		?	—	1473	δ_{2a}	1467	δ_{2b}	δ (CH ₂)	
1460	1460	?	σ	1460	δ_{3a}	1462	δ_{3b}	δ (CH) — третичный углерод	
1381	1372	1385 1372	π	1376	δ_{4a}	1383	δ_{4b}	δ (CH ₂ , CH ₃)	
1350	1345	1342	—	1365	δ_{5a}				
1335			σ			1338	δ_{5b}	δ (CH ₂ , CH ₃)	
1300	1300	1300	—			1302	S_{1b}		
1253пл	1255	1253пл	—	1247	S_{1a}			Скелетные колебания	
1242			—			1240	S_{2b}		
1210пл		1210пл	—	1190	S_{2a}				
1150—	1110	1150	σ	1140	S_{3a}	1150	S_{3b}		
1100		1110пл		1120	S_{4a}	1125	S_{4b}		
				1110	S_{5a}	1110	S_{5b}		
1042		1040	σ			1049	S_{6b}		
1018	1018	1018	—	1000	S_{6a}				Ножничные CH ₂ в метильной группе
938		938	σ			939	δ_{6b}		
925	930	920	—	915	δ_{6a}				
910	910пл		—			910	δ_{7b}		
873	870	870	π	894	δ_{7a}	890	δ_{8b}		
833		837	σ	830	S_{7a}	830	S_{7b}	Деформационные колебания CH, CH ₂ , CH ₃ -групп	
611			σ			605	δ_{8b}		
576			—	585	δ_{8a}				
475пл			—			490	δ_{10b}		
452			—			449	δ_{11b}		

В ходе такого, многократно повторенного процесса взаимной корректировки силовых постоянных, частот и отнесения были получены наборы силовых постоянных, наилучшим образом соответствующих наблюдаемому спектру. Ниже приведен набор окончательно полученных значений диагональных элементов и даны численные интервалы, в которых лежат величины недиагональных элементов матриц силовых постоянных (10⁶ см⁻²). Сами матрицы не приведены из-за их громоздкости.

Диагональные элементы: 6,77 (Q_1, Q_3); 8,00 (Q_2, Q_3); 8,02 (r_1, r_2); 7,92 (r_3); 8,05 (r_4, r_5, r_6); 2,46 (α_1); 2,4 (α_2); 1,46 (α_3); 1,49 (β_1); 2,53 (β_2); 1,56 (β_3); 1,63 (β_4, β_5); 1,81 (γ_1); 1,85 (γ_2); 1,71 (γ_3); 2,67 (γ_5); 2,39 (γ_6); 2,72 (γ_7); 1,72 (γ_9, γ_{10}); 0,01 ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$).

Недиагональные элементы (обозначения, принятые в работе [14]): h (CH; CH) = 0,040–0,067; H (CC; CC) = 0,158; A (CC; CCH) = 0,40–0,53; A (CC; CCC) = 0,4; l (CCH; CCH) = –0,012 – –0,020; l (CCC; CCH) = –0,02; l (OCC; COC) = 1,15; H (CO; CO) = H (CO; CC) = 0,4–0,6; A_{qa} (CH; HCO) = 0,20–0,35; A_{qb} (CO; HCO) = 0,53; $A_{q\gamma}$ (CO; COC) = $A_{q\gamma}$ (CO; OCC) = 0,2–0,4; $L_{\text{транс}}$ (α_1, α_2) = –0,02.

Ввиду того, что получить ИК-спектр ППО в дальней области нам не удалось, диагональные силовые постоянные, соответствующие изменениям

углов внутреннего вращения, оказались нескорректированными и потому не являются истинными.

В табл. 3 рассчитанные частоты сопоставлены с экспериментальными. Рассчитанные формы нормальных колебаний приведены в табл. 4, 5. Введена следующая система обозначений: ν — валентные колебания СН, δ — деформационные колебания СН, S — скелетные колебания*. Колебания, имеющие приблизительно одинаковую форму, но отличающиеся по величине сдвига фаз, обозначены одним и тем же номером перед буквенным индексом; a и b обозначают колебания в фазе и в противофазе соответственно.

Были измерены ИК-спектры ППО в виде кристаллической пленки и ее расплава (изотактический образец), аморфной жидкости (атактический образец), а также их растворов в CS_2 в интервале тем-

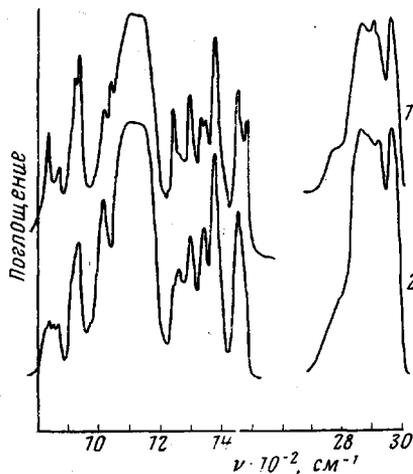


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектр ППО: кристаллическая пленка (1), аморфный (атактический) образец (2)

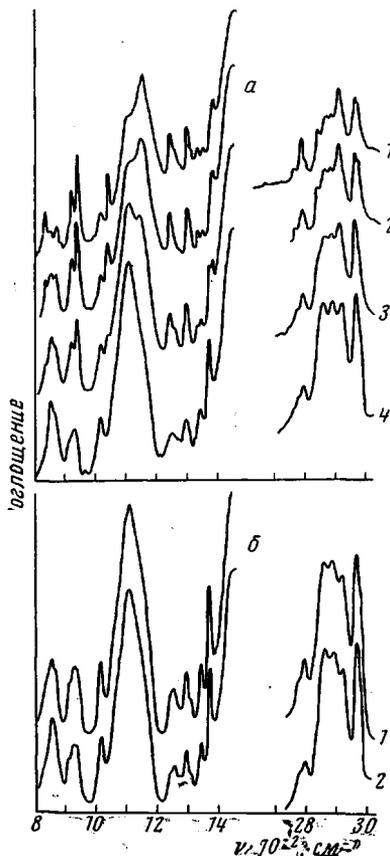


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры растворов ППО в CS_2 при различных температурах: a — изотактический образец: -96 (1), -50 (2), -20 (3), 20° (4); b — атактический образец: -50 (1), 20° (2)

ператур от 20 до -96° (рис. 2, 3). Спектры аморфной жидкости, расплава и растворов в CS_2 изо- и атактических полимеров при комнатной температуре оказались почти одинаковыми по соотношению интенсивностей и абсолютно идентичными по значениям частот. Поэтому частоты спектров этих образцов сведены в одну колонку табл. 3. Число максимумов в спектрах аморфных образцов значительно меньше, чем в спектрах кристаллической пленки и низкотемпературного раствора. Это является результатом уширения полос поглощения аморфных полимеров вследствие наличия структур с различной степенью конформационной упорядоченности (см. следующий раздел работы).

* Как видно из приведенных в табл. 4 и 5 форм колебаний, эти обозначения являются очень приближенными.

В настоящей статье мы не будем останавливаться на детальном разборе отнесения спектра, так как это в основном уже проделано в работах [19, 20]. Окончательные результаты нашего отнесения приведены в табл. 3.

Необходимо указать, что при корректировке отнесения мы широко использовали выводы, полученные из рассмотрения спектров охлажденных растворов ППО, а также данные по спектрам полимеров бутиленоксида,

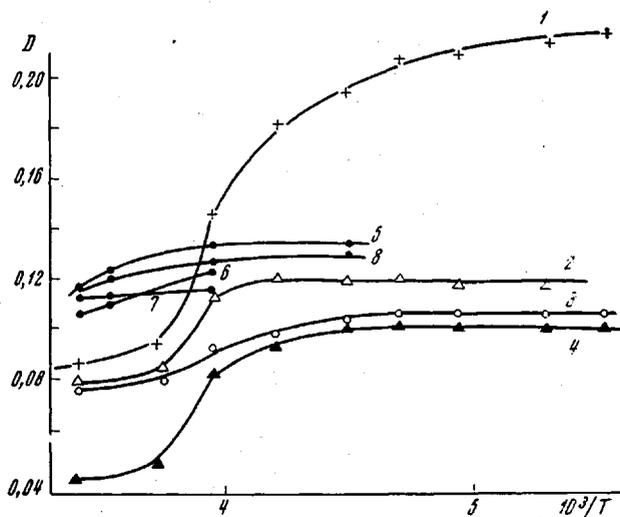


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивностей полос поглощения:

1 — 4 — оптические плотности полос поглощения при 938, 1300, 921, 1242 см^{-1} , соответственно, в спектре изотактического образца; 5 — 8 — аналогичные оптические плотности в спектре атактического образца

3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропана [11] и нитрата глицидного спирта [21], которые являются, в некотором смысле, соединениями, моделирующими ППО.

В следующем разделе работы результаты расчета, в особенности данные о взаимодействии колебаний двух соседних звеньев цепи, использованы при изучении структуры, в частности изотактичности молекулы ППО.

Колебательный спектр полипропиленоксида в растворе и структура молекулы. Микро тактичность. Структуру реального полимера можно описать моделью [22], согласно которой каждая индивидуальная цепь состоит из отрезков регулярных спиральных последовательностей, между которыми находятся дефектные области или точки. Среднечисловая длина регулярных отрезков n , (число химически повторяющихся звеньев) определяется долей конфигурационных и конформационных дефектов [23] и увеличивается при переходе от аморфного полимера к кристаллическому, от атактического — к изотактическому, от высокотемпературного раствора — к низкотемпературному. Под конформационными дефектами подразумеваются нарушения степени закрученности спирали. Конфигурационные дефекты обусловлены как нарушениями правильности чередования звеньев с определенным знаком оптической активности (тактичность), так и типами присоединения звеньев голова к голове и хвост к хвосту. Конфигурация цепи задается условиями синтеза полимера и не зависит от состояния образца. Следовательно, вопрос о физической реальности данной модели в значительной мере сводится к вопросу о конформационной стабильности полимера, в частности к вопросу о том, определяется ли конформация регулярной цепи природой самой макромолекулы или же она обусловлена межмолекулярными силами в кристаллической решетке.

Таблица 4

Формы нормальных колебаний молекулы ППО
Тип А

	ν_{1a}	ν_{2a}	ν_{3a}	ν_{4a}	ν_{5a}	ν_{6a}	δ_{1a}	δ_{2a}	δ_{3a}	δ_{4a}	δ_{5a}	S_{1a}	S_{2a}	S_{3a}	S_{4a}	S_{5a}	S_{6a}	S_{7a}	S_{8a}	S_{9a}	S_{10a}		
Q_1	0	0	0	3	4	0	8	-3	-5	-2	11	0	14	-24	15	-12	-6	-3	12	-8	6	0	
Q_2	0	0	0	3	0	0	15	-3	-2	3	-6	3	-2	20	6	-19	0	11	-15	-4	5	0	
Q_3	0	0	0	0	4	0	9	-3	0	-3	6	10	-8	-9	-12	19	11	21	-2	0	0	0	
Q_4	0	0	0	3	0	5	-5	0	0	2	3	-7	-12	5	6	14	20	-18	0	-3	20	-4	
r_1	9	-5	73	9	-72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	-2	0	0
r_2	-9	4	-74	-4	-73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2	0
r_3	9	2	8	103	-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
r_4	24	82	2	3	0	-59	0	-3	0	-2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	3	0	0	0
r_5	-83	-20	10	-8	0	-58	0	3	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-3	0	0
r_6	58	-62	-11	3	0	-58	0	0	4	-2	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	-2	2	0
α_1	0	0	0	-3	-8	0	-29	7	0	3	-4	-7	0	0	-7	10	-3	-18	6	9	-10	7	
α_2	0	0	0	-5	-4	0	-17	5	4	4	-13	-16	-2	11	0	5	-8	-26	3	6	-3	-6	
α_3	0	0	0	-3	-4	0	-19	4	3	0	-9	-5	-8	15	-13	10	-2	-17	0	12	-11	7	
β_1	0	0	0	0	7	0	116	-37	-3	-36	19	2	2	-7	38	-17	-54	12	16	-20	7	-7	
β_2	6	0	0	6	0	0	14	11	0	54	-22	52	67	8	17	12	11	2	-2	-16	-5	14	
β_3	4	-4	0	0	0	2	10	-10	117	64	49	17	-15	-20	7	-2	12	-12	-17	17	0	-2	
β_4	2	5	0	0	0	2	-24	110	-77	38	11	-16	-25	16	2	-7	15	3	22	7	0	-2	
β_5	-5	0	0	0	0	2	38	108	-70	46	16	-24	-19	0	-9	14	-9	-9	-4	-20	5	5	
γ_1	0	0	-7	0	0	0	-25	8	0	7	-10	-19	-5	3	85	19	-37	37	0	12	17	5	
γ_2	0	0	7	0	0	0	-15	4	0	-3	-4	-73	52	-3	3	-22	41	21	-8	-27	-12	-8	
γ_3	0	0	-6	-3	0	0	-19	6	0	18	3	27	10	2	80	-30	-5	18	-3	20	49	3	
γ_5	-4	5	-4	-6	0	0	10	-3	0	5	-8	0	-3	16	-12	3	-17	17	0	3	0	-13	
γ_6	0	0	5	5	2	0	24	-3	9	-12	-61	-34	-64	-28	-8	-23	22	4	-5	6	10	14	
γ_7	0	0	0	6	0	0	-26	10	-8	-48	91	-2	-7	15	7	-3	9	-3	6	0	0	10	
γ_9	-2	-7	0	0	0	-2	-27	-22	-10	-57	-17	14	24	-31	-6	14	-29	-12	-62	-17	3	5	
γ_{10}	7	2	0	0	0	-2	7	32	-7	-46	-26	36	30	0	21	-24	34	10	12	56	-12	-10	
τ_1	0	0	-7	0	0	0	0	0	0	-3	2	2	-3	3	6	3	5	-3	0	4	15	10	
τ_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-3	0	-2	5	0	-7	-3	-7	5	0	0	-8	-5	
τ_3	7	0	2	0	4	0	7	-46	66	6	13	19	0	-12	16	-19	37	7	-16	30	-4	7	

Таблица 5

Формы нормальных колебаний молекулы ПНО
(Тип В)

	ν_{1b}	ν_{2b}	ν_{3b}	ν_{4b}	ν_{5b}	ν_{6b}	δ_{1b}	δ_{2b}	δ_{3b}	δ_{4b}	δ_{5b}	S_{1b}	S_{2b}	S_{3b}	S_{4b}	S_{5b}	S_{6b}	δ_{7b}	δ_{8b}	S_{7b}	δ_{9b}	δ_{10b}	δ_{11b}	
Q_1	0	0	0	2	4	0	5	-3	-6	0	8	4	11	0	20	-7	22	0	4	16	13	5	-2	-2
Q_2	0	0	0	3	0	0	7	0	0	5	-2	-11	-5	4	-26	-5	14	0	-17	-3	5	3	0	0
Q_3	0	0	0	0	-4	0	-9	0	4	2	-5	8	5	0	9	-3	8	-32	-5	-2	0	0	3	2
Q_4	0	0	0	3	0	4	-3	0	2	2	0	5	-15	-18	2	-15	-23	-2	0	-3	17	5	-3	3
r_1	-9	-4	74	11	-72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	2	0	0	0	0
r_2	8	3	-74	0	-73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
r_3	-9	2	7	103	-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
r_4	-22	83	0	3	0	-59	-2	0	-3	-2	0	0	0	0	-2	0	0	0	2	0	0	0	0	0
r_5	82	-22	9	-8	0	-59	0	-3	2	-2	0	0	0	0	0	2	0	0	-2	2	0	0	0	0
r_6	-60	-60	-10	3	0	-59	0	3	2	-2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	-2	0	0	0	0
α_1	0	0	0	-2	-8	0	-22	3	10	3	-5	5	0	0	0	0	-9	-11	-7	-10	-5	4	-19	-19
α_2	0	0	0	-5	-4	0	-11	3	4	-5	-12	14	-5	-9	2	7	-17	0	4	-7	-3	18	8	-24
α_3	0	0	0	-3	4	0	12	0	-4	-8	-7	9	-5	-10	3	7	-9	10	11	5	2	14	27	-4
β_1	0	0	0	0	7	0	107	-16	-55	-37	53	8	11	-15	5	9	-20	-26	-15	-15	-10	6	-24	-22
β_2	-4	2	0	6	0	0	16	5	-11	48	-18	-56	64	-34	0	-5	3	0	-9	14	0	-15	2	-3
β_3	-4	-4	0	0	0	2	45	112	49	50	27	23	-14	-3	19	-15	0	10	-4	-19	0	2	4	0
β_4	0	5	0	0	0	2	-47	0	123	52	8	14	-28	-5	-18	-11	0	-10	21	2	-2	2	-4	0
β_5	5	0	0	0	0	2	26	112	58	57	6	28	-20	0	4	11	-19	0	-12	13	8	-5	0	-2
γ_1	0	0	-7	0	0	0	-24	4	12	3	-23	16	-20	-63	13	47	56	6	6	-6	17	-9	2	10
γ_2	0	0	7	0	0	0	-11	3	5	0	-51	65	33	-3	-10	-48	10	12	-5	28	-12	-2	11	15
γ_3	0	0	-6	-3	0	0	-19	2	9	21	4	-21	27	74	-20	3	-24	12	28	-25	38	-8	16	6
γ_4	4	4	-4	-6	0	0	9	-3	-5	4	-6	0	0	10	-20	25	3	0	3	-4	0	9	11	16
γ_5	0	0	5	5	3	0	30	0	-8	-23	-51	-2	-76	31	8	-26	4	0	0	-12	8	-18	0	-2
γ_6	0	0	0	6	0	0	-43	-4	17	-30	84	37	0	-14	-11	-14	4	0	5	6	3	-9	4	0
γ_7	2	-7	0	-3	0	-2	-32	0	-24	-56	-9	27	13	39	18	-7	25	-58	-11	8	-5	0	9	0
γ_8	-7	2	0	7	0	-2	0	-31	21	-47	-10	-40	27	-13	-5	-37	33	2	37	-37	-21	11	-2	3
τ_1	0	0	-7	4	0	0	-4	0	2	-4	8	-3	-7	-12	-2	0	0	0	5	-8	18	-14	7	-6
τ_2	0	0	-12	-6	0	0	0	0	0	4	4	0	6	0	-5	22	7	0	6	-13	11	0	6	2
τ_3	0	0	-5	-10	0	0	3	0	-3	8	-4	2	13	13	-2	21	5	2	0	-4	26	13	0	8
τ_4	-7	0	2	8	4	0	19	78	-8	0	16	-19	0	-6	2	-37	23	18	6	-27	-9	-5	7	14

Как известно [22], этот вопрос решен в пользу первого утверждения. Имеется множество теоретических работ [22, 24], в которых форма изолированной макромолекулы определяется из результатов минимизации функции потенциальной энергии внутреннего вращения $U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$. Набор углов внутреннего вращения $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, при которых $U = U_{\text{мин}}$, отвечает наиболее устойчивой конформации спирали*. Параметры такой спирали удовлетворительно совпадают с аналогичными параметрами, полученными в результате рентгеноструктурного анализа моно- и поликристаллических полимеров. Более того, в ряде работ показано, что короткие отрезки регулярной цепи могут существовать в разбавленном растворе при комнатной температуре [26].

Среднечисловая длина отрезков цепи, находящихся в конформационно-регулярном состоянии n_{fm} , существенно зависит как от величины $\Delta U = U_c - U_t$, характеризующей разность энергий поворотных изомеров с *транс* и *гош*-формой, так и от температуры. При понижении температуры разбавленного раствора равновесная доля мономерных звеньев, находящихся во взаимной ориентации, соответствующей абсолютному минимуму потенциальной энергии внутреннего вращения, растет. Так, в случае ППО, когда термодинамически наиболее выгодной является взаимная *транс*-ориентация звеньев, усредненная величина косинуса угла внутреннего вращения

$$\eta_e = \frac{1 - e^{-\Delta U/kT}}{1 + 2e^{-\Delta U/kT}} \quad (27)$$

Следует отметить, что приведенное рассмотрение справедливо лишь для температур, больших верхней границы области стеклования. Поэтому в каждом случае, когда рассматриваются конформационные переходы в растворе, необходимо учитывать возможность стеклования.

В работе изучен вопрос о конформационной стабильности изо- и атактических цепей ППО в разбавленном растворе в интервале температур от 20 до -96° . Изо- и атактическими называются, в данном случае, цепи, для которых величина n_{fg} , характеризующая среднечисловую длину конфигурационно-регулярной последовательности**, принимает, соответственно, очень большие (> 20 звеньев***) и очень малые (1–3 звена) значения.

В качестве метода изучения используется метод колебательной спектроскопии, так как некоторые нормальные колебания макромолекул очень чувствительны к изменению конформации спирали.

Рассмотрим кратко некоторые теоретические соображения относительно спектральной картины конформационных переходов макромолекул, имеющих различную степень конфигурационной упорядоченности, в растворе. Как уже говорилось в начале статьи, расчет нормальных колебаний ППО возможен лишь для цепи, удовлетворяющей постулату геометрической эквивалентности. Такая цепь получается при $n_{fm} \rightarrow \infty$ и $n_{fg} \rightarrow \infty$ г. е. при $n \rightarrow \infty$, так как $n_r = n_{fg}$, если $n_{fg} \leq n_{fm}$, и $n_r = n_{fm}$, если $n_{fg} \geq n_{fm}$. В реальном полимере, n_r является некоторой конечной величиной, которая определяется количеством и распределением стерических примесей конформационного и конфигурационного типа.

При переходе от идеализированной бесконечной регулярной цепи к реальному полимеру в ИК-спектре наблюдаются изменения двойного рода.

1. Спектральные изменения, обусловленные появлением новых структур на концах регулярных последовательностей, так называемые, ИК-спектры дефектов [28]. Эти изменения обычно очень заметны и их

* Таких локальных минимумов, и, соответственно этому, устойчивых конформаций может быть несколько [25].

** Эта величина, отнесенная к среднечисловой длине всей цепи, равна степени изотактичности. Другими словами — это концентрация диад *dd* и *ll*.

*** Цепь, состоящая из 20 или более звеньев, может рассматриваться с точки зрения нормальных колебаний как бесконечная [4].

можно идентифицировать с помощью ИК-спектров модельных соединений.

2. Изменения ИК-спектров в результате уменьшения n_r .

В дальнейшем мы будем рассматривать спектральные изменения второго рода, так как именно они, как показывает в нашем случае опыт, являются главными. В работах [29, 30] эти изменения в основном сведены к трем типам. Ввиду того, что регулярные участки цепи ППО являются изотактическими блоками, а образование синдиотактических блоков достаточно большого размера * маловероятно [31], мы видоизменили предложенную в работах Кёнига, Ониси и Кримма классификацию структурных изменений спектральных полос применительно к нашему случаю.

Тип 1. Полосы, которые очень слабы или вовсе отсутствуют в спектре атактического полимера и значительно возрастают по интенсивности в случае регулярного изотактического полимера. Имеют место небольшие частотные сдвиги.

Тип 2. К этому типу относятся полосы, расщепляющиеся на две компоненты с одинаковой или противоположной поляризацией. Величина расщепления увеличивается с ростом регулярности цепи. Небольшое расщепление наблюдается и в спектре атактического полимера.

Тип 3. Полосы, относящиеся к этому типу, также расщепляются на две компоненты с противоположной поляризацией, однако величина расщепления не зависит от n_r . При переходе от регулярного к нерегулярному полимеру меняется соотношение интенсивностей полос в дублете. Одновременно в другом участке спектра возникает дублет, характеризующий колебания коротких синдиотактических последовательностей и стыков, имеющих в атактическом образце.

Сравнение спектров высокорегулярного кристаллического ППО, его растворов при различных температурах и атактического полимера показывает, что структурные изменения спектральных полос соответствуют типу 1.

На рис. 3 показаны ИК-спектры растворов ППО в CS_2 при различных температурах. Как следует из результатов расчета нормальных колебаний, полосы 833, 873, 925, 938, 1042, 1150, 1242 и 1300 cm^{-1} характеризуют колебания плоской зигзагообразной цепи с достаточно сильным внутримолекулярным взаимодействием. Если сравнить интенсивность этих полос в спектрах кристаллического полимера и его раствора при комнатной температуре, то видно, что интенсивность указанных полос в первом случае значительно выше, чем во втором. При охлаждении раствора интенсивность этих полос вновь возрастает, достигая приблизительно такой же величины, как и в спектре кристаллического образца. Спектральные частоты также меняются при переходе от поликристалла к раствору (табл. 3). Однако частоты полос поглощения кристаллического полимера и его низкотемпературного раствора одинаковы. Наблюдаемые для некоторых полос небольшие частотные сдвиги можно объяснить влиянием статического поля кристаллической решетки.

Учитывая сказанное выше относительно стабильности конформации полимерной молекулы, можно сделать вывод о том, что при охлаждении разбавленного раствора изотактического ППО доля плоских зигзагообразных сегментов цепи увеличивается. Этот вывод подтверждается следующими двумя экспериментальными фактами.

а) Наблюдается хорошее совпадение между частотами полос колебаний регулярных цепей («регулярные» полосы) в низкотемпературных растворах и частотами колебаний плоской зигзагообразной цепи в кристаллической решетке.

б) Кривые зависимостей оптических плотностей разных регулярных полос сдвинуты друг относительно друга вдоль оси абсцисс (рис. 4). Это

* Т. е. блоков, в которых больше 1—3 звеньев.

указывает на то, что критическая длина последовательности, необходимая для появления регулярной полосы, зависит от типа колебания, к которому эта полоса относится. И, таким образом, температурные изменения полос по интенсивности являются результатом изменения длин и концентраций регулярных отрезков.

К пункту а) необходимо добавить следующее. При кристаллизации образца в его спектре появляются так называемые полосы кристалличности (например, полосы 452 и 611 см^{-1}), однако на их интерпретации мы здесь останавливаться не будем. Отметим лишь, что при охлаждении растворов полимеров эти полосы в спектре не появляются. Данное обстоятельство указывает на то, что в охлажденных разбавленных растворах ППО не кристаллизуется.

Спектр охлажденного раствора атактического ППО также демонстрирует некоторое увеличение интенсивностей полос регулярности. Однако такое увеличение значительно меньше в сравнении с изменениями в спектре изотактического образца (рис. 4). Существенным здесь является то, что усиливаются максимумы с частотами, лежащими в интервалах между частотами максимумов полос аморфных и кристаллических полимеров. Как будет показано ниже, это явление говорит об образовании промежуточных по длинам ($1-3 < n_r < 20$) регулярных последовательностей. Незначительность приращения интенсивности является результатом малой концентрации регулярных последовательностей в атактическом полимере.

Все вышесказанное позволяет утверждать, что при охлаждении разбавленных растворов как изотактического, так и атактического ППО, макромолекулы разворачиваются, образуя плоские зигзагообразные последовательности. Длина последовательностей зависит от температуры и при достаточной степени охлаждения раствора может достичь и даже превысить длину изотактического блока, что соответствует равенству $n_r = n_{ig}$.

Методами теории возмущений показано [32], что при достаточно малой величине взаимодействия колебаний в двух соседних мономерных единицах графическая зависимость сдвига частоты $\Delta\omega$ от длины регулярной последовательности n_r имеет вид кривой, представленной на рис. 5 в [29]. Из этого рисунка видно, что для последовательности, имеющей высокую степень регулярности ($n_r > 20$), никакого сдвига частоты относительно частоты колебания бесконечной цепи не наблюдается. По мере уменьшения величины n_r частотный сдвиг $\Delta\omega$ растет и достигает максимальной величины для абсолютно нерегулярной последовательности. В полимере со средней степенью регулярности распределение спиралей по длинам n_r является по природе статистическим. Другими словами, в таком полимере имеется полный набор последовательностей с длинами от $n_r = 0$ до $n_r = 20$. Так как каждой частоте в интервале полосы поглощения типа 1 соответствует своя длина последовательности, то форма полосы характеризует распределение по длинам n_r . При увеличении n_r ширина распределения резко уменьшается, и поэтому для высокорегулярного образца, будь то кристаллическая пленка или низкотемпературный раствор высокорегулярной фракции, характерны узкие и интенсивные полосы поглощения. С другой стороны, спектры аморфных образцов имеют широкие слабоинтенсивные полосы.

Таким образом, измеряя распределение интенсивностей в полосах типа 1, мы можем получить распределение по длинам регулярных последовательностей n_r . При достаточном понижении температуры $n_r = n_{ig}$. Это дает возможность определить распределение по длинам изотактических блоков. Следует добавить, что такой метод позволяет, в принципе, изучать распределение по блочности в сополимерах.

На рис. 4 изображены кривые зависимостей оптических плотностей при частотах 921 , 938 , 1242 и 1300 см^{-1} от обратной температуры. Как видно, все кривые имеют S-образную форму с двумя горизонтальными

асимптотами, указывающими на то, что при достаточно высоких и низких температурах имеет место запределивание. Запределивание оптической плотности при низких температурах связано, как показано выше, с тем, что длина регулярной последовательности достигает, по мере охлаждения образца, некоторой фиксированной величины n_{fg} для полимеров с низкой и средней степенью изотактичности или размера спектрального сегмента для полимеров с высокой степенью изотактичности. Запределивание оптической плотности при высоких температурах обусловлено переходом структуры макромолекулы в клубок, т. е. максимальным укорачиванием регулярных отрезков.

Отметим, что спектральные изменения обратимы с температурой. Время релаксации раствора оказалось незначительным, и следовательно система достигает термодинамического равновесия при каждой температуре в рассматриваемом интервале. Отсутствие процесса стеклования подтверждается тем обстоятельством, что интенсивность полосы поглощения растворителя CS_2 860 см^{-1} изменялась во всем температурном интервале без запределивания.

Несколько слов о спектральном сегменте. Как уже отмечалось выше, S-образные кривые на рис. 4 сдвинуты относительно друг друга вдоль оси абсцисс. Данный факт подтверждает вывод о том, что для нормальных колебаний с различной степенью внутримолекулярного взаимодействия некая критическая длина спирали $n_{r\text{ крит}}$, необходимая для появления соответствующей полосы, различна. В работе [33] сделана попытка оценить $n_{r\text{ крит}}$ для ряда полос поглощения в спектре изотактического полистирола. Для этого были использованы сополимеры стирола и его дейтерированного производного. Показано, что по мере увеличения $n_{r\text{ крит}}$ сдвиг кривых уменьшается и стремится к некоторому пределу, являющемуся, по-видимому, общим для всех полимеров: $n_r = 20$ [4].

Как и следовало ожидать, расстояние между асимптотами ΔD при одной и той же частоте различное для высокорегулярных и нерегулярных полимеров (рис. 4). Определяя степень изотактичности ППО другим методом, например ЯМР [1], можно получить градуировочную зависимость $\Delta D = \Delta D(n_{fg})$, которая, в свою очередь, дает возможность определить степень изотактичности непосредственно из ИК-спектра. Однако данный метод, в принципе, может быть использован для определения распределения по длинам изотактических блоков и без предварительной градуировки. В настоящее время такие исследования нами проводятся.

Экспериментальная часть

Изотактический ППО был получен * на гидролизованном катализаторе $FeCl_3 - OP$ в массе. Полимеризацию проводили при 80° . Полимер выделяли растворением реакционной смеси в ацетоне, подкисленном для разрушения катализатора, и охлаждением до 0° . Выпавшую кристаллическую фракцию промывали и сушили в вакууме. Мол. вес $10^5 - 2 \cdot 10^5$. В качестве аморфного образца использовали полипропиленгликоль фирмы «Fluka AG, Buchs SG», (Швейцария) с мол. весом 4000.

ИК-спектры кристаллических пленок и растворов в CS_2 (~ 2 вес.%) снимали на приборе UR-10 в области $400 - 4000\text{ см}^{-1}$. При съемке спектров расплавов использовали кювету с подогревом. Спектры низкотемпературных растворов измеряли с помощью низкотемпературной кюветы с германиевыми окошками, между которыми помещали клинообразную свинцовую прокладку с целью предотвращения интерференции. Минимальная и максимальная толщина прокладки равнялась 0,1 и 0,2 мм соответственно. Окошки склеивали герметиком на основе тиокола. Чтобы избежать намерзания атмосферной влаги на окошки, кювету помещали под стеклянный колпак, который затем вакуумировали.

Авторы выражают благодарность С. Г. Энтелису за постоянный интерес к работе.

* Полимер был синтезирован в нашей лаборатории Н. В. Птицыной, за что авторы выражают ей благодарность.

Выводы

1. Проведен теоретический расчет нормальных колебаний бесконечной изолированной молекулы полипропиленоксида.
2. Изучен вопрос о конформационной стабильности молекул изо- и атактического полипропиленоксида в разбавленных растворах.
3. Приведены предварительные результаты исследования влияния температуры на спектры изо- и атактического полипропиленоксида.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Tani, N. Oguni, S. Watanabe, J. Polymer Sci., B6, 577, 1960.
2. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., 58, 1191, 1962.
3. M. Vogn, Proc. Phys. Soc., 54, 362, 1942.
4. Л. А. Грибов, Т. С. Абилова, Оптика и спектроскопия, 23, 374, 535, 1967.
5. H. Matsuda, K. Okada, T. Takase, T. Yamamoto, J. Chem. Phys., 41, 1527, 1964.
6. P. W. Higgs, Proc. Roy. Soc., A220, 472, 1953.
7. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 35, 693, 1961.
8. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 38, 2709, 1963.
9. H. Tadokoro, J. Chem. Phys., 33, 1558, 1960.
10. E. Stanley, M. Litt, J. Polymer Sci., 43, 453, 1960.
11. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Н. В. Птицына, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., A12, 822, 1970.
12. E. Вильсон, Дж. Дешюс, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, Изд-во иностр. лит., 1960.
13. Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд-во АН СССР, 1960.
14. Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Изд-во ЛГУ, 1965.
15. J. Decius, J. Chem. Phys., 16, 1025, 1948.
16. J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder, J. Polymer Sci., C7, 99, 1964.
17. Э. Ф. Олейник, Диссертация, 1967.
18. Л. А. Грибов, В. В. Жогина, С. Ф. Архипова, Ж. прикл. спектроскопии, 1966, № 5, 3.
19. A. Kawasaki, J. Furukawa, Polymer, 1, 315, 1960.
20. Э. Ф. Вайнштейн, И. В. Кумпаненко, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 2624, 1969.
21. С. Г. Энтелис, Э. Ф. Вайнштейн, И. В. Кумпаненко, Высокомолек. соед., A11, 2615, 1969.
22. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964, стр. 114.
23. S. Krimm, J. Polymer Sci., C7, 1, 1964.
24. A. M. Liquori, Perspectives in Polymer Science, N. Y., 1966, p. 209.
25. P. Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, Nuovo Cimento, 26, 616, 1962.
26. M. Takeda, K. Iimura, A. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1150, 1959; 33, 1219, 1960; J. Polymer Sci., B4, 155, 1966.
27. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 174.
28. J. J. Shipman, V. L. Folt, S. Krimm, Spectrochim. acta, 18, 1603, 1962.
29. J. L. Koenig, Spectrochim. acta, 22, 1223, 1966.
30. T. Onishi, S. Krimm, J. Appl. Phys., 32, 2320, 1961.
31. С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Сб. Успехи физики и химии полимеров, изд-во «Химия», 1970.
32. J. M. Mills, J. Molec. Spectry, 5, 334, 1960.
33. M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.

NORMAL VIBRATION AND THE STRUCTURE OF PROPYLENE OXIDE POLYMERS

J. V. Kumpanenko, K. S. Kazanski

Summary

Factor group analysis and a theoretical calculation of normal oscillation of a isolated polypropylene oxide macromolecule (PPO) have been carried out. The influence of temperature on IR — spectra solutions of this polymer have been investigated. It was shown that vibration spectra data at low temperatures can be used for analyzing the microtacticity of PPO.