

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ
ПОЛИ-З-МЕТИЛБУТЕНА-1 СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

***Ю. Б. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Ю. В. Новодержкин,
Б. А. Кренцель***

ИК-спектры поли-3-метилбутена-1 (ПМБ) изучены сравнительно мало. Одно из первых описаний этого спектра [1] носит общий характер и не содержит сведений о природе полос и их чувствительности к стереорегулярности полимера. В то же время известно, что для ряда других полимеров имеются ИК-спектральные методы оценки стереорегулярности, которые, как и рентгенографические данные, являются более надежными, чем метод экстракции. В связи с этим нами были исследованы ИК-спектры ПМБ в различных агрегатных состояниях, а также ИК-спектры и рентгенограммы полимеров, полученных на различных комплексных катализаторах.

Синтез ПМБ проводили по методике, описанной в работе [2]. ИК-спектры твердого (изотактического и аморфного) и расплавленного ПМБ получены на приборе UR-10 в диапазоне $3000-400 \text{ см}^{-1}$. Для съемки спектра расплава использовали специальную термоячейку, позволяющую нагревать пленку полимера, зажатую между пластинками из КВг. Для исследования поляризационных характеристик полос в ИК-спектре ПМБ применяли метод Гото [3]. Слабо ориентированную полимерную пленку получали при сжатии расплавленного полимера (при этом полимер растекается и слабо ориентируется в радиальном направлении). Эту пленку затем помещали перед входной щелью монохроматора UR-10, в обоих лучах которого находились поляризаторы ИК-излучения ИПП-12, направления поляризации которых были взаимно перпендикулярны. При таком способе записи полосы поглощения, обладающие различной поляризацией, записываются по разные стороны от фоновой линии поглощения даже при слабой ориентации пленки (рис. 1). Рентгеновские спектры ПМБ снимали на приборе УРС-50М, используя излучение, отфильтрованное медным экраном.

Молекула ПМБ образует спираль 4_1 и имеет симметрию, изоморфную точечной группе C_4 . В ИК-спектре ПМБ активны 43 колебания типа А (вектор переходного момента колебаний параллелен оси цепи) и 44 колебания типа E_1 (перпендикулярен оси цепи). ИК-спектр ПМБ приведен на рис. 1. В табл. 1 перечислены частоты полос, их поведение при плавлении полимера и поляризация. Отнесение полос в спектрах ПМБ представляет большие трудности. Очевидным является только отнесение полос валентных колебаний CH_2 -групп (асимметричное — 2931 см^{-1} , симметричное — 2858 см^{-1}) и CH_3 -групп (асимметричные — 2958 и 2913 см^{-1} , симметричные — 2890 и 2874 см^{-1}), а также отнесение широкой полосы при 1465 см^{-1} к наложению полос деформационных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп и дуплета $1388-1369 \text{ см}^{-1}$ — к симметричным деформационным колебаниям CH_3 -групп в изопропильной группировке. Полосу 1180 см^{-1} , как и в разветвленных углеводородах, можно отнести к колебаниям изопропильной группы, а полосу 918 см^{-1} — к маятниковым колебаниям метильных групп (в спектре сквалана аналогичная полоса колебаний расположена в области 920 см^{-1} [4]). По аналогии с результатами, полученными для ПП, можно считать, что большинство полос, находящихся в области ниже 1300 см^{-1} , имеют сложную природу и относятся к совместным валентным колебаниям скелета и деформационным колебаниям C—H-связи в различных группировках. Из рис. 1 и табл. 1 следует, что при аморфизации полимера его ИК-спектр претерпевает значительные изменения. Ряд полос практически полностью исчезает, а интенсивность некоторых других полос значительно ослабляется (1218 , 1117 , 1057 и 592 см^{-1}), причем полоса 1057 см^{-1} заметно смещается в длинноволновую область. В соответствии с данными работ [4, 5], изменения, наблюдаемые при амор-

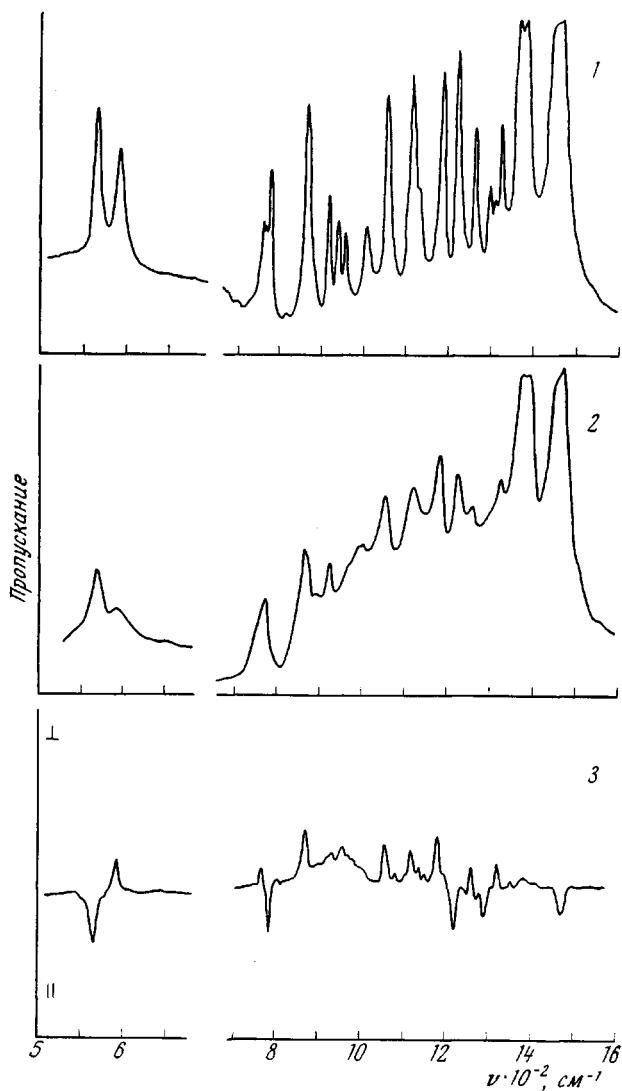


Рис. 1. ИК-спектры ПМБ:

1 — кристаллический полимер, 2 — расплав, 3 — поляризованный спектр ориентированного полимера, записанный по методу Гото [3]

физации кристаллического ПМБ, как правило, не связаны непосредственно с исчезновением межмолекулярной упорядоченности и определяются главным образом уменьшением конформационной регулярности полимера в расплаве. Изменение ИК-спектра, наблюдаемое нами (полное исчезновение полос или сильное ослабление их интенсивности), аналогично изменениям, происходящим при аморфизации изотактического полипропилена, полистирола или поли-4-метилпентена-1 [5—7]. Полосы, исчезающие при плавлении полимера, могут быть использованы для количественной оценки стереорегулярности кристаллического полимера. В настоящей работе для этой цели использованы две полосы: 778 и 1218 cm^{-1} (первая полоса полностью исчезает при плавлении, а интенсивность второй резко уменьшается). В качестве внутреннего эталона толщины пленки удобно использовать полосу 1180 cm^{-1} , интенсивность которой мало меняется при плавлении полимера. Эта полоса присутствует также в спектре

Таблица 1

ИК-спектр изотактического ПМБ

$\nu_K, \text{см}^{-1}$	Поляризация колебания	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	Изменение полос при плавлении полимера
2958 (о. о) **			Сохраняется
2931 (о. с)			»
2913 (о. с)			»
2890 (о. с)			»
2874 (о. с)			»
2858 (с. пл)			»
1465 (о. с)		1465 (о. с)	»
1388 (о. с)		1385 (о. с)	»
1369 (о. с)		1367 (о. с)	»
1328 (ср)		1322 (ср)	»
1307 (о. сл)			
1295 (сл)			Исчезает
1258 (ср)		1258 (сл)	Ослабляется
1218 (с)		1218 (с)	»
1180 (с)		1178 (с)	Сохраняется
1135 (пл)			
1117 (с)		1120 (ср)	Ослабляется
1057 (ср)		1048 (ср)	»
1003 (сл)		1000 (сл)	Сохраняется
957 (ср)		960 (сл. пл)	Ослабляется
940 (ср)			Исчезает
918 (ср)		918 (ср)	Сохраняется
865 (с)		862 (ср)	Ослабляется
778 (ср)		—	Исчезает
770 (пл)			»
763 (ср)		767 (ср)	Сохраняется
592 (ср)		593 (сл)	Ослабляется
565 (ср)		568 (ср)	Сохраняется

* ν_K , ν_p — положение полосы в спектре кристаллического полимера и расплава.

** о. с — очень сильная, с — сильная,ср — средняя, сл — слабая, пл — плечо.

Таблица 2

Стереорегулярность ПМБ, синтезированного в присутствии различных комплексных катализаторов

№ п/п	Катализатор	Весовая доля полимера, нерастворимая в горячем эфире, %	D_{778}/D_{1180}	Степень изотактичности, %	D_{1218}/D_{1180}
1	$\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	94—88	0,47	100 *	1,43
2	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	90—84	0,45	96	1,33
3	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	83—77	0,40	85	1,27
4	$\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	82—72	0,33	70	1,05
5	Эфирный экстракт полимера, полученного на $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	0	0,14	30	0,62

* Принято условно.

атактического ПМБ, полученного при гидрировании атактического полизопрена-3,4 [8]. Для наиболее изотактического из синтезированных нами образцов ПМБ значение отношения $D_{778}/D_{1180} = 0,47$. Поскольку в расплаве это отношение близко к нулю, степень изотактичности I можно оценить по формуле: $I = (D_{778}/D_{1180})/0,47$.

Такая оценка является приближенной, однако позволяет оценить стереоспецифичность различных катализитических систем (табл. 2). Степень

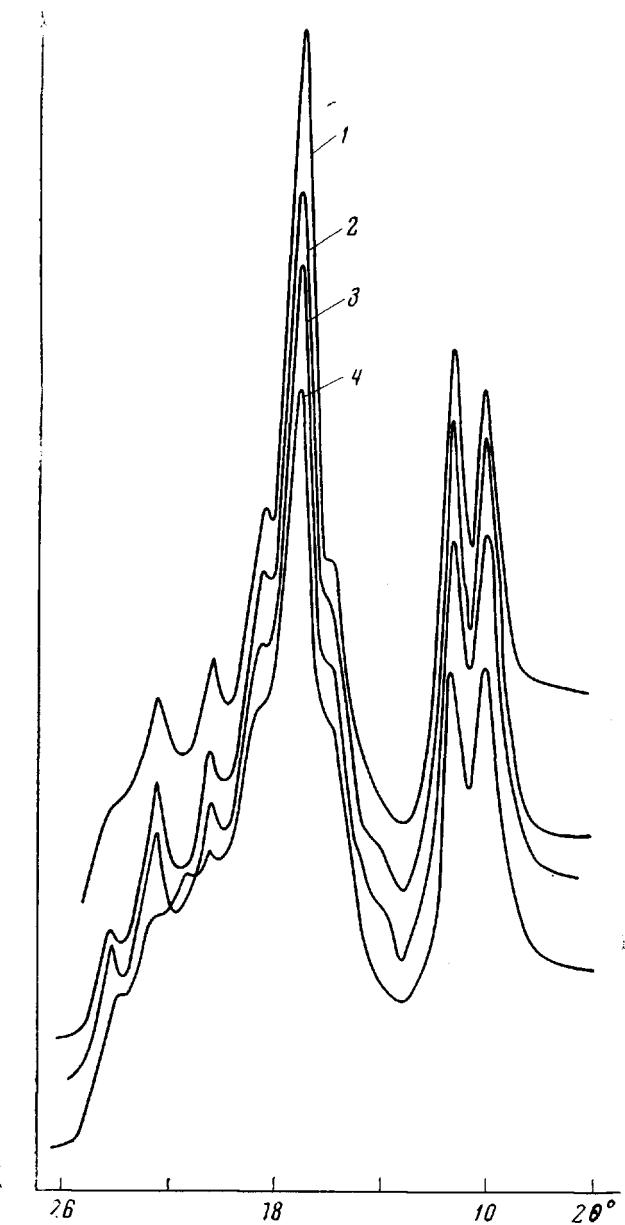


Рис. 2. Рентгенограммы ПМБ, полученного в присутствии различных катализаторов (номера кривых соответствуют типу катализаторов в табл. 2)

реоспецифичность уменьшается в ряду: $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Таким же образом уменьшается и доля полимера, нерастворимого в горячем эфире. В табл. 2 приведены также данные по стереорегулярности атактической фракции полимера, растворимой в горячем эфире, которая имеет низкую, но заметную изотактичность. Подобное явление имеет место и для ряда других полимеров: полипропилена, поли-4-метилпентена-1, и объясняется тем, что при экстракции отмывается не только атактический аморфный полимер, но и низкомолекулярные частично изотактические фракции.

На рис. 2 представлены рентгеновские спектры ПМБ, полученного на различных катализитических системах *. Образцы для съемки этих спектров представляли собой порошки, полученные непосредственно в ходе полимеризации. Из рисунка видно, что образующиеся полимеры обладают высокой степенью кристалличности (до 95%). Изменение степени кристалличности полимеров в зависимости от типа катализитической системы симбатно изменению их степени изотактичности. Не исключено, что образование высококристаллического полимера в ходе полимеризации МБ на комплексных катализаторах может быть одной из причин низких конверсий в этом процессе вследствие диффузного торможения полимеризации [9].

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Бердникова, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 63, 1963.
2. Ю. В. Новодержкин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., Б14, 496, 1972.
3. R. Goto, T. Taknaka, N. Hayama, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 205, 18, 1965.
4. H. Sheppard, K. Simpson, Quart. Rev., 6, 1, 1952.
5. Р. Збинден, Ивфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
6. M. Kobaychi, R. Akita, H. Tadokoro, Makromolek. Chem., 118, 394, 1968.
7. Ю. В. Киссин, Х. Уилем, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Europ. Polymer J., 8, 487, 1972.
8. G. Kennedy, G. Minkler, J. Nanless, P. Tomas, J. Polymer Sci., A2, 2093, 1964.
9. D. W. Aubrey, H. A. Barhatt. Polymer Letters, 3, 357, 1961.

УДК 541.64 : 547(553 + 585)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИАНГИДРИДА ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИГИДРАЗИДАМИ И ДИАМИНАМИ

Б. А. Жубанов, К. А. Жиренчина, Л. Б. Рухина

Одной из важных задач исследования совместной поликонденсации является установление количественных соотношений между активностями мономеров и условиями проведения процесса [1]. Однако исследования в этом направлении в области совместной поликонденсации весьма ограничены [2]. Цель настоящей работы — исследование некоторых закономерностей процесса совместной поликонденсации диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты с дигидразидами себациновой, терефталевой, 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислот и 4,4'-диаминодифенилсульфидом.

Дигидразиды себациновой (ДСК), терефталевой (ДТФК), 4,4'-дифенилоксидикарбоновой (ДОК) кислот были получены обработкой диэтиловых эфиров соответствующих кислот избытком гидразин-гидрата в кипящем бензоле или спирте. Температуры плавления полученных дигидразидов соответствовали литературным данным. 4,4'-Диаминодифенилсульфид (ДАДС) очищали двукратной перекристаллизацией из воды; т. пл. 101°. Диангидрид алициклической трициклодецентетракарбоновой кислоты (АБ) синтезировали по реакции Дильса-Альдера по методике [3]; т. пл. 353—354°; эквивалент нейтрализации 137,4.

Синтез смешанных полiamидокислот проводили в течение 4 час. при однократном добавлении АБ (0,01 моля) к смеси дигидразида и диамина в растворе в ДМФ

* Авторы благодарят Г. М. Палюткина за помощь в записи и расшифровке рентгенограмм ПМБ.