

## PŮVODNÉ OZNÁMENIA

### STANOVENIE STUPŇA KRYŠTALITY POLYPROPYLEŇU, PRIPRAVENÉHO STEREOŠPECIFICKOU POLYMERIZÁCIOU, POMOCOU INFRAČERVENEJ ABSORPČNEJ SPEKTROSKOPIE

I. DIAČIK, M. JAMBRICH

Výskumný ústav chemických vlákien vo Svite

Infračervené absorpčné spektrá polypropylénu pripraveného stereošpecifickou polymerizáciou boli opísané v niektorých prácach v oblasti  $700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  [1, 2, 3, 4].

V poslednom období sa začína používať infračervená spektroskopia pri sledovaní molekulovej štruktúry polypropylénu najmä pri vzájomnom sledovaní pomeru fáz usporiadania. Pokrovskij a Volkenštejn [2] uvádzajú vo svojej práci stanovenie stupňa kryštalinity polypropylénu pomocou infračervenej spektroskopie, metódou založenou na sledovaní zmien extinkcie charakteristických pásov v závislosti od zmien teploty až nad teplotu topenia [5, 6, 7]. K. Abe a K. Yanagisawa [3] sledovali zmenu kryštalinity polypropylénu pomerom extinkcie pásov  $E_{1000}/E_{976}$  a označovali veľkosť tohto pomeru ako relatívnu mieru kryštalinity. Súčasne uvádzajú iný pomer  $E_{1170}/E_{1153}$ , ktorý sa môže použiť na meranie stupňa kryštalinity, avšak v tomto prípade je dosť ťažké správne oddeliť ich intenzitu. W. Heine [4] vo svojej práci stanovil stupeň kryštalinity pomerom extinkcie absorpčných pásov  $E_{846}/E_{1171}$  a našiel lineárny vzťah medzi extinkciou pomeru  $E_{846}/E_{1171}$  a špecifickým objemom.

V tejto práci hovoríme o stanovení stupňa kryštalinity polypropylénu. Práca sa zakladá na vyhodnotení konštanty pre základný vzťah kryštalického podielu a integrovanej extinkcie pásu  $999\text{ cm}^{-1}$ .

#### Experimentálna časť

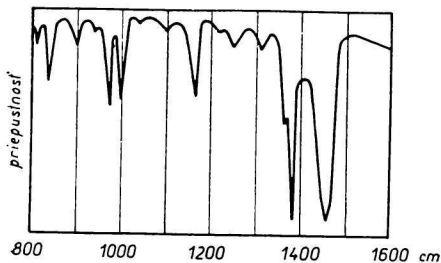
Stanovenie stupňa kryštalinity vysokých polymérov infračervenou absorpčnou spektroskopiou je založené na vyhodnocovaní tzv. „pásov kryštalinity“ [8]. Pokrovskij a Volkenštejn [2] zistili, že pre izotaktický polypropylén sa javia pásy kryštalinity 810, 839, 894, 992  $\text{cm}^{-1}$ .

Pretože vzorky polypropylénu, ktoré sme skúmali, boli zložené z rôznych pomerov stereoizomerov, a preto, aby sme posúdili, do akej miery bude táto metóda citlivá na sledovanie pomeru fáz v jednotlivých frakciách polypropylénu, stanovili sme infračervené absorpčné spektrá izotaktického polypropylénu a etyléterovej frakcie (získanej zo surového polypropylénu extrakciou horúcim etyléterom) pri teplote  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sledovanie sme uskutočnili pri vyšších teplotách v špeciálnej tepelnej komôrke.

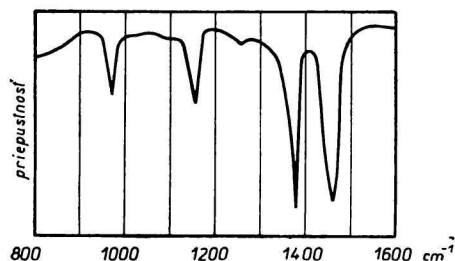
Spektrá sú znázornené na obr. 1, 2, 3, 4.

Porovnaním spektier znázornených na obr. 1 a 2 vidíme, že absorpčné pásy 810, 842, 902, 999 a 1169  $\text{cm}^{-1}$  pri teplote 200 °C úplne zanikajú. Ochladením polyméru na teplotu 20 °C vystúpia opäť uvedené pásy s pôvodnou intenzitou. Tieto absorpčné pásy sú teda charakteristické pre kryštalickú časť polyméru tak, ako je to uvádzané v literatúre [2].

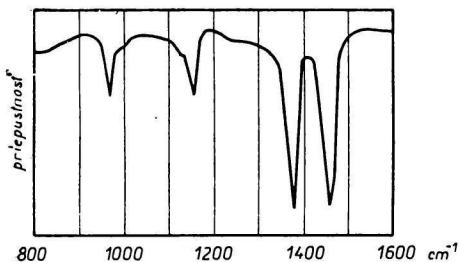
Pretože absorpčný pás 999  $\text{cm}^{-1}$  sa v našich spektrách prejavoval ako najintenzívnejší, zvolili sme ho pre naše sledovanie.



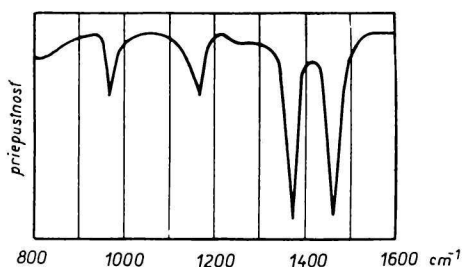
Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum izotaktického polypropylénu pri teplote 20 °C.



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum izotaktického polypropylénu pri teplote 200 °C.



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum etyléterovej frakcie polypropylénu pri teplote 20 °C.



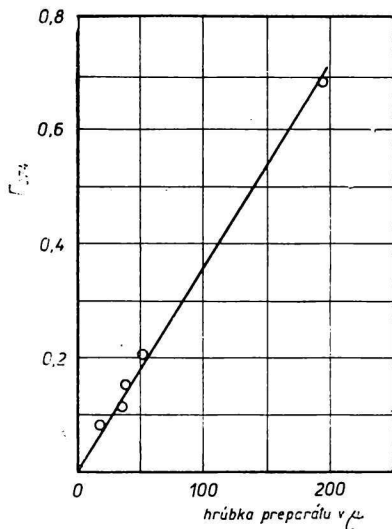
Obr. 4. Infračervené absorpčné spektrum etyléterovej frakcie polypropylénu pri teplote 200 °C.

Vzorky izotaktického polypropylénu sme skúmali vo forme fólií o hrúbke od 20—40  $\mu$ . Fólie sme získali odparením rozpúšťadla z roztoku polyméru v benzínovej frakcii. Mera-  
nie sme vykonali na plnoautomatickom dvojlúčovom spektrometri UR—10 s použitím NaCl hranola v oblasti 700—2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Výpočet absolútnej extinkcie pásu 999  $\text{cm}^{-1}$  sme získali zo vzťahu uvedeného v práci I. Sandemanna a A. Kellera [8].

Pretože hrúbka a špecifická váha skúmanej vzorky môžu ovplyvňovať vypočítané výsledky, je potrebné tieto hodnoty veľmi presne stanoviť. Na redukovanie zistenej extinkcie  $E_{999}$ , na efektívnu extinkciu použili sme extinkciu pásu 974  $\text{cm}^{-1}$ , ktorý sa mení len s hrúbkou vzorky, ako je to znázornené na obr. 5.

Lineárna závislosť extinkcie  $E_{974}$  od hrúbky  $h$  ( $E = k \cdot h$ ) je v súhlase s Lambert—Beerovým zákonom.



Obr. 5. Závislosť extinkcie pásu  $974 \text{ cm}^{-1}$  od hrúbky preparátu v  $\mu$ .

Takto redukované integrované extinkcie môžu sa použiť pre výpočet kryštalického podielu z tohto vzťahu [8]:

$$K_p = k \cdot E_A, \quad (1)$$

kde  $K_p$  = frakčné množstvo kryštalinity (zaznamenané infračerveným meraním),

$E_A$  = integrovaná extinkcia,

$1/k$  = integrovaná extinkcia daného pásu pre 100 % kryštalický polymér. Keď poznáme  $k$ ,  $K_p$  dostaneme priamo zo spektra. Pretože polyméry nemôžeme dostať úplne kryštalické,  $k$  musíme stanoviť nepriamou metódou.

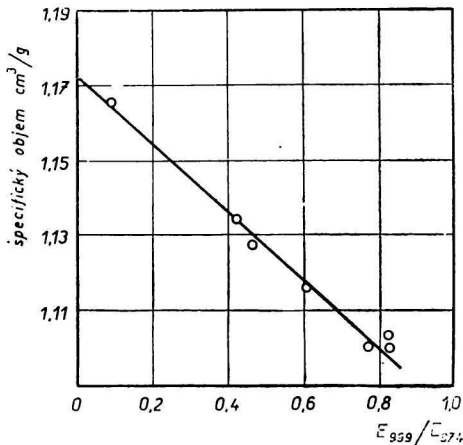
Za účelom získania hodnoty konštanty  $k$  sledovali sme zmeny efektívnej extinkcie a integrovanej efektívnej extinkcie v závislosti od zmeny špecifického objemu.

Na obr. 6 a 7 sú znázornené závislosti uvedených efektívnych extinkcií a špecifického objemu.

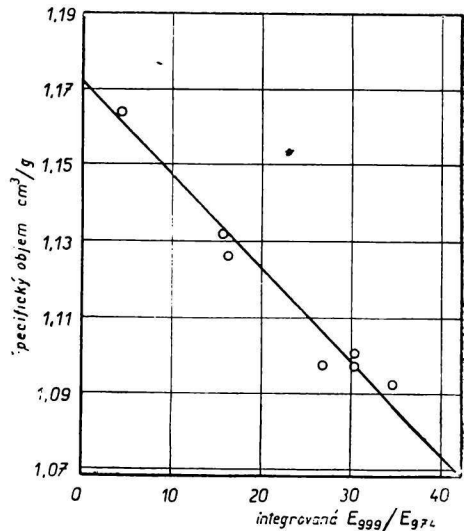
Hodnoty špecifických objemov sme vypočítali zo špecifických váh stanovených flotačnou titračnou metódou pri  $20^\circ \text{C}$  (etylalkohol +  $\text{H}_2\text{O}$ ). Extrapoláciou efektívnej extinkcie na nulovú hodnotu sme získali špecifický objem amorfného polyméru, ktorý je  $1,1743 \text{ cm}^3/\text{g}$ , čo odpovedá špecifickej váhe  $0,8515 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Tieto hodnoty sú v zhode s hodnotami uvedenými v literatúre [9].

Z obr. 7 je zjavné, že uvedená závislosť špecifického objemu od integrovanej extinkcie pásu  $E_{999}/E_{974}$  je lineárna a že špecifický objem a infračervená absorpcia sa mení podľa toho istého zákona ako kryštalita. To znamená, že vzťah medzi  $E_A$  a  $K_p$  je lineárny. Avšak podľa Sandemanna a Kellera [8]  $k$  možno stanoviť, len ak  $K_p$  (stanovené infračervenou absorpčnou spektroskopiou) je identické  $K_p$  (stanovenému pomocou špecifického objemu). Pri vysokých polyméroch to však nie je samozrejmalá vec. Medzi usporiadanými a neusporiadanými oblasťami je určitý postupný prechod.

Zo závislosti od grafu na obr. 7 získame príslušnú integrovanú extinkciu pre úplne kryštalický polymér. Pretože je lineárna závislosť medzi kryštalickým podielom a integrovanou extinkciou pásu 999/974, získame priamku, ktorá je uvedená na obr. 8, a ostatné integrované extinkcie 999/974 skúmaných vzoriek musia ležať na tejto priamke.



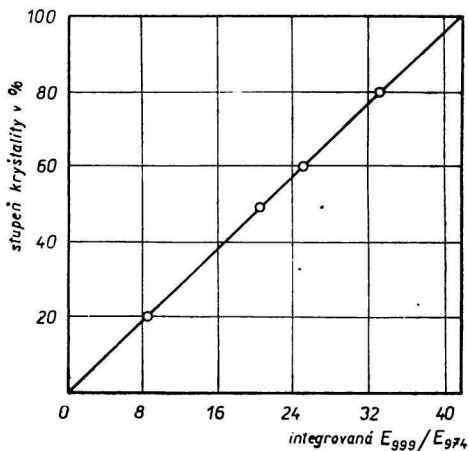
Obr. 6. Závislosť špecifického objemu od efektívnej extinkcie  $E_{999}/E_{974}$ .



Obr. 7. Závislosť špecifického objemu od integrovanej efektívnej extinkcie  $E_{999}/E_{974}$ .

Z grafu uvedeného na obr. 8 sme vypočítali hodnotu  $k$ , ktorá je 0,02380.

Hodnotu  $k$  sme vypočítali aj metódou uvádzanou v práci I. Sandemanna a A. Kellera [8]. Zistili sme hodnotu, ktorá je v zhode s hodnotou  $k$ , vypočítanou už opísanou metódou. Presnosť uvedenej metódy pre stanovenie kryštalického podielu je  $\pm 3\%$ .



Obr. 8. Závislosť stupňa kryštalítity v % od integrovanej efektívnej extinkcie  $E_{999}/E_{974}$ .

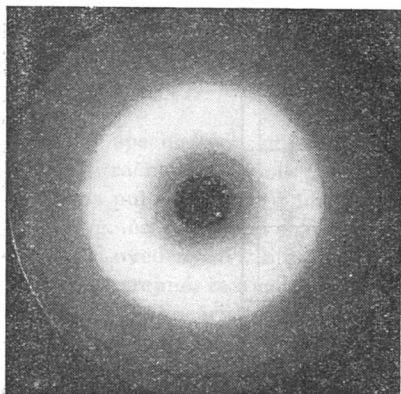
Uvedenou metódou sme sledovali vzorky polypropylénu získaného stereošpecifickou polymerizáciou za rôznych podmienok prípravy. Dosiachnuté hodnoty sú uvedené v tab. 1, kde sa pre porovnanie uvádzajú aj hodnoty  $K_p$ , stanovené difrakciou röntgenových lúčov metódou opísanou v práci [10].

Tabuľka 1

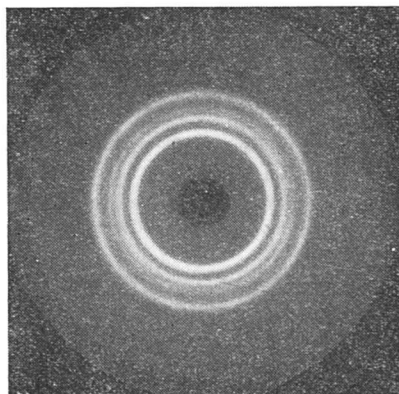
Vzorka č.	Extinkcia $E_{999}/E_{974}$	Integr. extinkcia $E_{999}/E_{974}$ v $\text{cm}^2$	% $K_p$	
			IČ	Röntg.
1	0,4550	15,6	37	36
2	0,0840	4,6	11	—
3	0,4200	15,1	36	46
4	0,8220	29,0	69	50
5	0,7650	25,5	61	53
6	0,8160	33,0	78	63

Vzorka č. 1 odpovedá pôvodnému surovému polyméru, ktorý bol extrakciou horúcimi rozpúšťadlami rozdelený na frakciu etyléterovú (vzorka č. 2), na frakciu *n*-heptánovú (vzorka č. 3) a na zvyšok, ktorý sa označuje ako izotaktický (vzorka č. 4). Vzorka č. 5 bol iný surový polymér, kým vzorka č. 6 bol izotaktický polypropylén získaný zo surového polyméru vzorky č. 5.

V ďalšom sa pokúsime vyhodnotiť absorpčné spektrá uvedené na obr. 1, 2, 3, 4. Etyléterová frakcia polypropylénu nemá podstatné rozdiely v absorpčnom spektre pri teplote 20 a 200 °C. Pri teplote 20 °C nachádzame slabé maximá absorpčných pásov 842, 902, 999  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré zanikajú pri 200 °C. To poukazuje na to, že pri selektívnej extrakcii prešli čiastočne do etyléterovej frakcie aj kryštalické častice. Ak predpokladáme, že roztavením polyméru zrušíme trojrozmernú periodicitu, ktorá sa prejaví aj v absorpčných spektrách roztaveného kryštalického polypropylénu pri 200 °C, a absorpčné spektrá roztaveného kryštalického polyméru sú zhodné s absorpčným spektrom etyléterovej frakcie polypropylénu pri 20 °C, potvrdzujú sa výsledky z röntgenografického sledovania (obr. 9, 10).



Obr. 9. Röntgenogram etyléterového extraktu.

Obr. 10. Röntgenogram polyméru po etyléterovej a *n*-heptánovej extrakcii.

Etyléterová frakcia (obr. 9) poskytuje na röntgenograme široký difúzny kruh, ktorý je charakteristický pre kvapaliny a nekryštalické polyméry. Naproti tomu vzorka izotaktického polypropylénu (obr. 10) poskytuje difrakčný obraz s väčším počtom ostrých reflexných kruhov, čo je charakteristické pre vysokokryštalické molekulové usporiadanie polymérnych systémov.

Tieto výsledky oprávňujú predpokladať, že polymér etyléterovej frakcie nemá trojrozmernú periodicitu, a preto túto frakciu môžeme pokladať za nekryštalický polymér.

### Súhrn

V práci sme opísali metódu stanovenia stupňa kryštality polypropylénu, pripraveného stereošpecifickou polymerizáciou, infračervenou absorpčnou spektroskopiou. Metóda je založená na vyhodnocovaní integrovanej extinkcie kryštalického pásu  $999\text{ cm}^{-1}$ . Na výpočet kryštalického podielu sa používa redukovaná integrovaná extinkcia pásu  $999\text{ cm}^{-1}$  pomocou kontrolného pásu  $974\text{ cm}^{-1}$ , ktorý sa riadi Lambert—Beerovým zákonom. Uviedli sme metódu na stanovenie hodnoty  $k$  pre vzťah medzi kryštalickým podielom a integrovanou efektívnou extinkciou. Zistili sme hodnotu  $k = 0,02380$ . Ďalej sme zistili, že infračervené absorpčné spektrum izotaktického polypropylénu v roztavenom stave ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) je zhodné so spektrom etyléterovej frakcie za normálnej teploty ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Porovnaním výsledkov röntgenografie a infračervenej absorpčnej spektroskopie môžeme prijať názor, že polymér etyléterovej frakcie nemá trojrozmernú periodicitu.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОЛУЧЕННОГО СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

И. ДИАЧЕНК, М. ЯМБРИХ

Исследовательский институт химических волокон в Свите

### Выводы

В работе описан метод определения степени кристалличности полипропилена, полученного стереоспецифической полимеризацией, с применением инфракрасных спектров поглощения. Метод основан на измерении интегрированной экстинкции полосы  $999\text{ см}^{-1}$  относящейся к кристаллической части. Определено, что инфракрасный спектр поглощения изотактического полипропилена в расплавленном состоянии ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) является тождественным с спектром эфирной фракции при комнатной температуре ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Сопоставление результатов полученных по рентгеновскому анализу и по инфракрасным спектрам приводит к мнению, что полимер эфирной фракции не обладает трехмерной периодичностью.

Поступило в редакцию 19. 11. 1959 г.

# BESTIMMUNG DES KRISTALLITÄTSGRADES VON POLYPROPYLEN, HERGESTELLT DURCH STEREOSPEZIFISCHE POLYMERISATION, MITTELS INFRAROTABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

I. DIAČIK, M. JAMBRICH

Forschungsinstitut für Chemiefasern in Svit

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung des Kristallitätsgrades von Polypropylen, hergestellt durch stereospezifische Polymerisation, mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie beschrieben. Diese Methode gründet sich auf die Auswertung der integrierten Extinktion des Kristallitätsbandes  $999\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde festgestellt, dass das Infrarotabsorptionsspektrum des isotaktischen Polypropylen im geschmolzenen Zustande ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit dem Spektrum der Äthylätherfraktion bei normaler Temperatur ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) übereinstimmend ist. Durch Vergleich der Ergebnisse der Röntgenographie und der Infrarotabsorptionsspektroskopie kann man zur Ansicht gelangen, dass der Polymer der Äthylätherfraktion keine dreidimensionale Periodizität aufweist.

In die Redaktion eingelangt den 19. 11. 1959

## LITERATÚRA

1. Natta G., Pino P., et al., *La Chimica e l'industria* 2, 124 (1956). — 2. Pokrovskij E. I., Volkenštejn M. V., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 115, 552 (1957). — 3. Abe K., Yanagisawa K., *J. Polymer Sci.* 36, 536 (1959). — 4. Heine W., *J. Polymer Sci.* 38, 545 (1959). — 5. Nikitin V. N., Pokrovskij E. I., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 95, 1, 109 (1954). — 6. Nikitin V. N., Pokrovskij E. I., *Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz.* 6, 735 (1954). — 7. Pokrovskij E. I., Kotova I. P., *Ž. techn. fiz.* 26, 7, 1456 (1956). — 8. Sandemann I., Keller A., *J. Polymer Sci.* 19, 401 (1956). — 9. Natta G., Corrandini P., Cesari M., *Rendiconti dell' Accademia Nazionale dei Lincei (Classe di Scienze fisiche matematiche e naturali)*; serie VIII, vol XXII, fasc. 1 (1957). — 10. Diačik I., Jambrich M., Fejedelem M., Prokopec J., *Chemické vlákna* 8, 5 (1958).

Do redakcie došlo 19. 11. 1959

### Adresa autorov:

Inž. Ivan Diačik, inž. Martin Jambrich, *Výskumný ústav chemických vlákien, Svit, okres Poprad.*