

研究簡報

关于聚丙烯紅外光譜中的1157及973厘米⁻¹吸收带*

楊贊熹 錢人元

(中国科学院化学研究所)

在聚丙烯的紅外光譜中,許多作者根据 Peraldo 对譜带的分析^[1],把 1157 及 973 厘米⁻¹ 吸收带**作为全同立构聚丙烯分子螺旋构象的特征吸收^[2-4],梁誠裕等以阳离子引发 (Al(C₂H₅)Cl₂-TiCl₄ 或 AlCl₃) 所得“无規”聚合物的光譜中,并无此两吸收带^[2,3]. 但是当用阳离子引发丙烯聚合时,会发生异构化反应^[5,6],得到支化的并在鏈上有內双键的聚合物,而非无規立构聚丙烯.

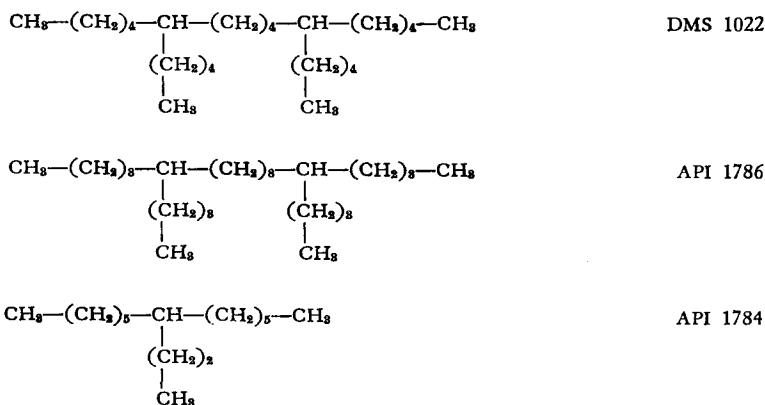
作者等从大量烷烴的紅外光譜比較,可以认为凡具有 R₁-CH₂-CH-CH₂-R₂ 結構



(結構 I, R₁、R₂ 为烷基,但不是H原子)的烷烴均在 1157 厘米⁻¹ 附近出現中等強度的吸收带,如表 1, 譜带位置不随 R₁ 和 R₂ 的結構而改变(1153—1157 厘米⁻¹). 下列事实可作为 1157 厘米⁻¹ 吸收带是結構 I 的特征吸收的論証:

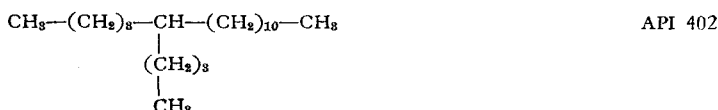
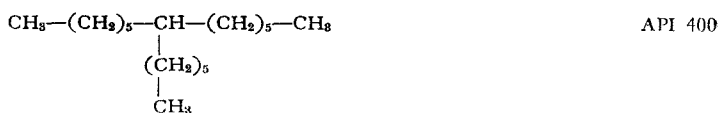
(1) 当結構 I 中的甲基代之以H原子时的情况: 作者等查閱了正戊烷至正十八碳烷及正二十碳烷等十五个正构烷烴液体試样的紅外光譜图 (API^[7]), 在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区域内,均无吸收带.

(2) 当結構 I 中的甲基代之以其他烷基时,在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区域往往不再出現吸收带,現举数例如下 (API^[7], DMS^[8]):



* 1964年6月17日收到.

** 本文所列舉的聚丙烯吸收带頻率位置,均为本实验室經校正的測定值,准确度 ± 1 厘米⁻¹.



上述化合物完全不显示 1157 厘米⁻¹ 吸收带。此外聚丁烯-1 ($-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-$)_n 在 1152 厘米⁻¹ 处仅有一很弱的吸收带^[9], 其强度远较结构 I 的 1157 厘米⁻¹ 吸收带为弱。带支链的高压聚乙烯在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区域内也完全没有吸收^[10]。因而 Sheppard 等^[11] 把 1157 厘米⁻¹ 吸收带作为内叔碳结构的特征吸收是不完全恰当的, 包括太广。

(3) 当结构 I 中的 CH 或 CH₂ 基团的氢原子为烷基取代时, 在大多数情况下, 1157 厘米⁻¹ 吸收带不再出现^[7,8]。高聚物的红外光谱亦显示出同样的规律性, 如聚 1,1-二甲基

环丙烷 ($-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)_n 在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区间内没有吸收峰^[12], 而聚异丁烯

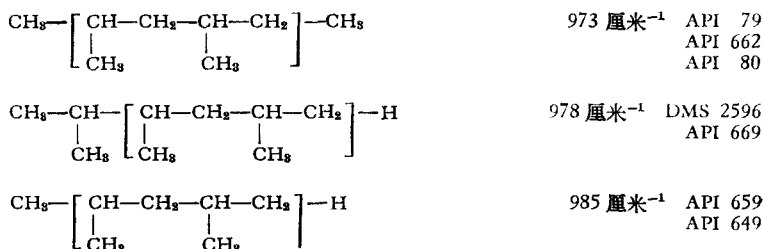
($-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$)_n 在 ~1150 厘米⁻¹ 处仅有微弱肩峰^[13]。化学结构为 ($-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$)_n 的聚合物

在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区间内亦完全没有吸收带^[14,15]。

(4) 试看二甲基己烷的六个异构体 (2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,3-和 3,4-二甲基己烷), 除 2,4-异构体具有结构 I, 在 1155 厘米⁻¹ 处有吸收带外, 其余五个异构体在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区域内均无明显的吸收峰^[7]。

表 1 所列的化合物, 在 900—1000 厘米⁻¹ 区间内均出现中等强度的吸收带, 但某些化合物的谱带位置离 973 厘米⁻¹ 较远 (900—950 厘米⁻¹)。当存在两个相间的甲基支链—— $\text{R}_1-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{R}_2$ (结构 II, R₁ 为烷基, R₂ 为烷基或 H 原子) 时, 则在 973

厘米⁻¹ 附近显示吸收带^[7,8], 如:



不少带支链的烷烃在 900—1000 厘米⁻¹ 区间内有较强吸收, 但大多吸收峰不在 973 厘米⁻¹

表 1 1157 厘米⁻¹ 吸收带*

序号	化合物分子结构式	谱带位置, 厘米 ⁻¹	文献
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	API 601
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	API 602
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	API 603
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1156	API 604
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	DMS 2594
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1156	API 607
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	API 609
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1157	DMS 2599
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1156	[11]
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~1155	API 399
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~1155	DMS 8710
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	DMS 8704
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1157	DMS 8705
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~1157	DMS 8706
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1153	DMS 8707
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~1155	DMS 8708
17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~1155	DMS 8709
18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1155	API 80 API 662 API 79
19	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1156	API 667
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1155	API 686
21	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	~1155	DMS 6683

* 含结构 I 的化合物中, 在 1157 ± 5 厘米⁻¹ 区域内没有吸收带的唯一找到的例子是结构 I 的两端均与叔丁基相联的 (CH₃)₃CCH₂-CH-CH₂-C(CH₃)₃ (API 1555).



附近。以带两个甲基支鏈的六个二甲基己烷异构体为例,其中仅 2,4-异构体包含結構 II, 在 973 厘米⁻¹ 处有中等強度吸收峯,其余五个异构体在 973 ± 15 厘米⁻¹ 区間內均无明显的吸收带^[7]。

因此,聚丙烯的 1157 及 973 厘米⁻¹ 吸收带是否表征全同立构? 是否表征螺旋构象? 都是可疑的,有待于进一步的澄清。关于这两譜带的归属,已由各种氘代聚丙烯的光譜位移作比較明确的指定^[16,17], 1157 厘米⁻¹ 是 CH₃ 縱振动, 杂有 CH—变角振动或骨架伸縮振动的偶合; 973 厘米⁻¹ 是 CH₃ 橫振动, 杂有 CH₂ 橫振动、骨架伸縮振动的偶合。

致謝: 本所李宗滄同志提出宝贵意見,中山大学楊景鵬同志协助搜集 DMS 光譜图数据,石油科学研究院沈志鴻、王宗明同志給予查閱 API 光譜图的方便,作者等一并致以謝意。

参 考 文 献

- [1] M. Peraldo, Gazz. Chim. Ital. **89**, 798 (1959).
- [2] C. Y. Liang (梁誠裕), W. R. Watt, J. Polymer Sci. **51**, S 14 (1961).
- [3] V. L. Folt, J. J. Shipnon, S. Krimm, J. Polymer Sci. **61**, S 17 (1962).
- [4] Б. З. Волчек, 見 Высокомол. Соед. 增刊 “Карбоцепные высокомолекулярные соединения”, Изд. АН СССР, Москва, 1963, стр. 260.
- [5] A. D. Ketley, M. C. Harvey, J. Org. Chem. **26**, 4649 (1961).
- [6] E. H. Immergut, G. Kollmanan, A. Malatesta, J. Polymer Sci. **51**, S 57 (1961).
- [7] “Catalog of Infrared Spectrograms”, American Petroleum Institute (API) Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Penn.
- [8] “Dokumentation der Molekülspektroskopie” (DMS), Verlag Chemie, Weinheim.
- [9] 西崗篤夫、柳澤一生, 高分子化学 **19**, 667 (1962).
- [10] S. Krimm, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **2**, 51 (1960).
- [11] N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev. **7**, 47 (1953).
- [12] A. D. Ketley, J. Polymer Sci. **B1**, 313 (1963).
- [13] “Catalog of Commercial Infrared Spectrograms”, D 4269, Samuel P. Sadtler, Philadelphia, Penn.
- [14] A. G. Nasini, L. Trossarelli, G. Saini, Makromol. Chem. **44**, 550 (1961).
- [15] H. Z. Friedlander, J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 1291 (1963).
- [16] C. Y. Liang (梁誠裕), M. R. Lytton, C. J. Boone, J. Polymer Sci. **54**, 523 (1961).
- [17] M. P. McDonald, I. M. Ward, Polymer **2**, 341 (1961).

ON THE 1157 AND 973 CM⁻¹ ABSORPTION BANDS OF POLYPROPYLENE

YANG ZAN-XI AND CHIEN JEN-YUAN

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

From the comparison of the infrared spectra of a large number of branched normal and alkanes, the authors found that the 1157 cm⁻¹ band is a characteristic absorption for the structure R₁-CH₂-CH-CH₂-R₂, while the 973 cm⁻¹ band is characteristic for the

structure
$$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & | & & & \\ \text{R}_1 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{R}_2 \text{ (or H)} \\ & & | & & & & | & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$$
 Consequently, it appears questionable to

consider these two absorption bands as the spiral conformation of isotactic polypropylene chain. Further studies are needed to clarify this point.