

STANOVENIE MIERY VETVENIA POLYETYLÉNU PODĽA INFRAČERVENÉHO SPEKTRA

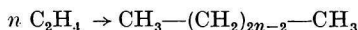
ŠTEFAN VARGA

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Vznik polyetylénu teoreticky prebieha podľa schémy



Je otázne, či sa koncové nenasýtené väzby nedosycujú za určitých podmienok polymerizácie [1]. Za predpokladu dosycovania koncovej väzby sa môže písať:



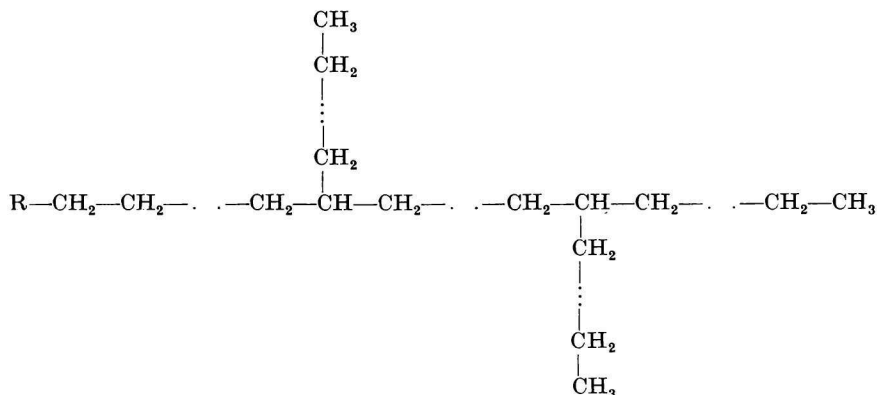
Polyméry vzniknuté polymerizáciou etylénu spadajú do skupenskej oblasti od kvapalín až po tuhé termoplasty [2]. Stav polyméru zodpovedajú rôzne fyzikálne i mechanické vlastnosti. Zmeny vo vlastnostiach polyméru sa môžu pripísať rôznym hodnotám priemernej molekulovej váhy a charakteru polydisperzity.

Ak by polymerizácia prebiehala podľa vyššie uvedených reakčných schém, výsledný produkt by sa skladal z metylénových skupín a z nepatrného podielu koncových skupín s dvojitou väzbou, prípadne metylových skupín. Pritom sa nebrali do úvahy koncové skupiny makromolekuly, tvorené zvyškami katalyzátora. Za tohto predpokladu polyetylénová molekula by mala parafinickú stavbu s lineárnou štruktúrou.

Rozsiahle štúdiá röntgenografické [3, 4, 5, 6, 7], ďalej elektrónovým a polarizačným mikroskopom [8], použitie metódy jadrovej magnetickej rezonancie [9], ako aj analýza molekulových spektier polyetylénu [2, 10, 11, 12, 13, 14] vedú k záveru, že molekula polyetylénu je rozvetvená.

Dôležitou metódou štúdia štruktúry polyetylénu je metóda infračervenej spektrografie. V lineárnej polyetylénovej molekule, aj vo frakcii najkratších molekúl, je pomer metylových a metylénových skupín natolko malý, že v infračervenom spektre polyméru absorpcia C—H väzby v metylovej skupine nie je pozorovateľná vedľa intenzívnych absorpčných pásov tej istej väzby v metylénovej skupine. Vzhľadom na to, že v infračervenom spektre polyetylénu je identifikovateľný absorpčný pás charakteristický pre metylovú skupinu, pomer počtu metylových skupín k počtu metylénových skupín musí byť podstatne vyšší v polymére, než zodpovedá lineárnej makromolekule. To sa môže vysvetliť jedine tak, že sa molekule polyetylénu pripisuje rozvetvená štruktúra.

Na základe uvedeného možno predpokladať túto štruktúrnu schému polyetylénu:



kde R predstavuje zvyšok katalyzátora z polymerizačného procesu.

Spektrálne metódy dokazujú, že štruktúra polyetylénu je zložitejšia ako uvedená schéma, lebo v spektrách sú prítomné absorpčné pásy aj nenasýtených väzieb, a to o väčšej intenzite, než by zodpovedalo len koncovým nenasýteným skupinám, ako aj pásy nasvedčujúce prítomnosti kyslíka v polymére [15, 16].

Experimentálna časť

Miera vetvenia polyetylénových vzoriek sa stanovovala na tuhých filmoch metódou infračervenej spektrografie. Použili sa polyméry typov:

Alkathene F 7

Alkathene 7 Natural 99

Alkathene 20

Lupolen H

Ferthene QF

Uvedené polyméry mali tvar fólie o hrúbke približne 1 mm, ktoré sa pripravili lisovaním na valcoch pri teplote okolo 170 °C. Z týchto fólií sa zhotovili vzorky pre spektrografické štúdium.

Uskutočnil sa pokus pripraviť vzorky polymérov roztokovou metódou odparením rozpúšťadla na predohriatej sklenej doštičke. Ako rozpúšťadlo sa použil tetrachlórmetán. Získané filmy polyméru neboli súvislé ani rovnomerné.

Ďalšia použitá metóda pozostávala z lisovania pri zvýšenej teplote. Orientačné lisovanie sa uskutočnilo medzi medenými matricami, ktorých lisovacia plocha sa leštila suspenziou plaveného kysličníka chromitého vo vode. Matrice sa vkladali aj s fóliou polyméru do vzdušného termostatu, vyhriateho na teplotu 140 °C, na dobu 12–20 minút a lisovanie sa uskutočnilo v ručnom lise. Lisovacia technika sa osvedčila, ale definitívne matrice sa konštrukčne zlepšili a zhotovili z nehrdzavejúcej ocele (AKV). Rez matricami je na obr. 1. Horná matrica má tvar valca (1), spodná má v strede výstupok (2). Medzi dvoma matricami je dištančný prstenec (3). Všetky súčiastky sú zhotovené z nehrdzavejúcej ocele. Filmy lisované týmito matricami za prv uvedených podmienok mali rovnomernú hrúbku, ktorá je daná hrúbkou prstenca pri lisovaní na dotyk matric.

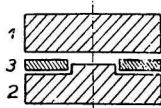
Pretože extinkčné koeficienty C—H väzby v oblasti valenčného, ako aj deformačného kmitania majú značne odlišné hodnoty v CH₃ a CH₂ skupine [13], bolo žiadúce analyzovať

infračervené spektrum na rôzne hrubých filmoch polyetylénu. Zhotovili sa filmy o hrúbke $60 \pm 5 \mu$, $150 \pm 7 \mu$ a $350 \pm 10 \mu$.

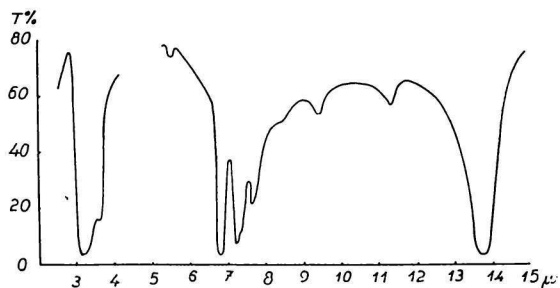
Spektrá sa snímali jednolúčovým infračerveným spektrometrom Perkin—Elmer, model 12C, optika NaCl.

Popis absorpčných pásov infračervených spektier jednotlivých typov polyméru sa vzťahuje na filmy o hrúbke $350 \pm 10 \mu$.

Spektrum polyetylénu značky Alkathene F 7 je na obr. 2. Absorpčný pás o vlnovej dĺžke kratšej ako 3μ patrí hydroxylovej skupine. Absorpčné pásy pri $3,25 \mu$ a $3,60 \mu$, z ktorých prvý prekrýva aj pás pri vyššej vlnovej dĺžke, prináležia valenčnému kmitaniu C—H väzby. Oblasť do $5,5 \mu$ je bez významnejších absorpčných pásov.



Obr. 1.



Obr. 2.

Veľmi plytký absorpčný pás okolo $5,80 \mu$ predstavuje prítomnosť nepatrného množstva C=O skupín, ktoré môžu byť vo forme aldehydických, ketonických, ale aj karboxylových skupín. Toto malé množstvo karbonylových skupín môže byť priamym dôsledkom polymerizácie v prítomnosti kyslíka. Nie je vylúčená ani možnosť, že tieto C=O skupiny, prípadne ich časť je už prejavom začiatku oxydačného odbúrania polyméru. Pri uvedenej metóde prípravy filmov je tento druhý variant celkom možný.

Oblasť v okolí vlnových dĺžok $6,10$ — $6,20 \mu$, ktorá v prípade uvedenej vzorky predstavuje plytkú, avšak celkom zreteľnú absorpciu, nasvedčuje tomu, že vzorka obsahuje dvojité väzby.

Z hľadiska stanovenia vetvenia polyetylénu najdôležitejšia je oblasť $6,5$ — $8,0 \mu$. Hlboký absorpčný pás pri $6,87 \mu$ je prejavom deformačného kmitania C—H väzby v metylénovej skupine.

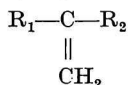
Intenzívny absorpčný pás pri $7,22$ — $7,25 \mu$ charakterizuje symetrické deformačné kmitanie C—H väzby v metylovej skupine. Tento absorpčný pás je dôkazom prítomnosti väčšieho počtu CH_3 skupín v molekule polyetylénu.

Pásky pri $7,35 \mu$ a $7,60 \mu$ sú opäť dôsledkami deformačného kmitania C—H väzby v metylénovej skupine.

Absorpčný pás pri $8,40$ — $8,50 \mu$ patrí karboxylovej skupine. Táto skupina znovu potvrdzuje pravdepodobnosť oxydačného odbúrania polyméru.

Absorpcia pri $9,25 \mu$ prináleží pravdepodobne kmitaniu C—C väzby v reťazi polyméru.

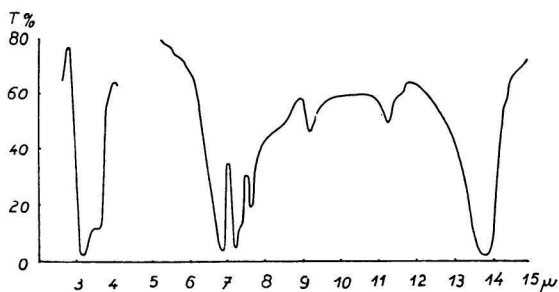
Absorpčný pás pri $11,25 \mu$ predstavuje v zlúčeninách normálnych parafínov deformačné kmitanie C—H väzby v metylovej skupine [13]. V tesnej blízkosti tohto pásu sa prejavuje aj absorpcia nenasýtenej väzby typu [13, 17]:



Vzhľadom na to, že v študovanej vzorke je prítomnosť nenasýtenej väzby dokázaná už pásom pri $6,20 \mu$, nie je vylúčená možnosť, že časť z nich je prítomná práve vo vyššie uvedenej forme. To by znamenalo, že absorpčný pás pri $11,25 \mu$ patrí sčasti metylovým skupinám a sčasti nenasýteným väzbám.

Oblasť pri $13,70$ — $13,85 \mu$ predstavuje široký a hlboký absorpčný pás, ktorý sa pripisuje kryštalickému stavu polyméru [18, 19, 20].

Na obr. 3 je spektrum vzorky Alkathene 7 Natural 99.

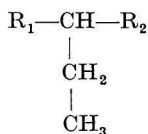


Obr. 3.

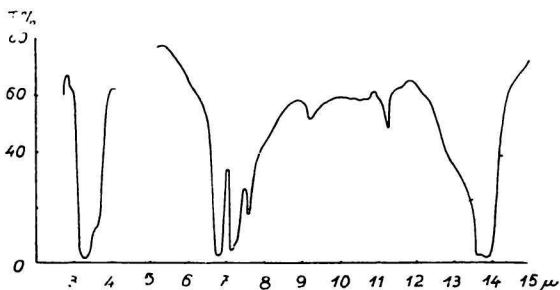
Hlbší absorpčný pás pri $5,8 \mu$ nasvedčuje relatívne väčšiemu množstvu karbonylových skupín než pri vzorke Alkathene F 7. Ide pravdepodobne o vyššiu mieru oxydácie polyméru. Vyššia oxydácia súvisí so zvýšeným obsahom nenasýtených väzieb, ako to vyplýva z veľkosti absorpčného pásu pri $6,20 \mu$.

Široký plochý absorpčný pás v oblasti 10 — 11μ svedčí o tom, že tento typ polyméru obsahuje okrem nenasýtenej väzby typu $R_1R_2C=CH_2$ ($11,25 \mu$) aj dvojité väzby typu $RCH=CH_2$ a $R_1CH=HCR_2$.

Absorpčný pás o vlnovej dĺžke $13,0 \mu$, ktorý je výraznejší než pri type Alkathene F 7, odpovedá vetveniu etylového typu:



Spektrum na obr. 4 patrí polyméru typu Alkathene 20. Pozoruhodná je podobnosť so spektrom vzorky Alkathene 7 Natural 99.

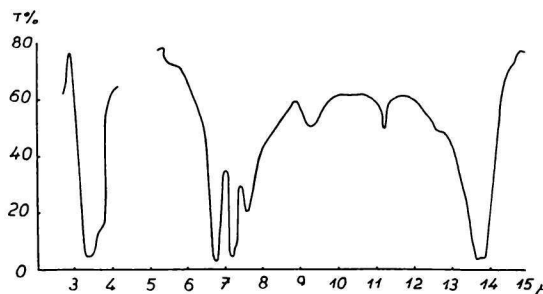


Obr. 4.

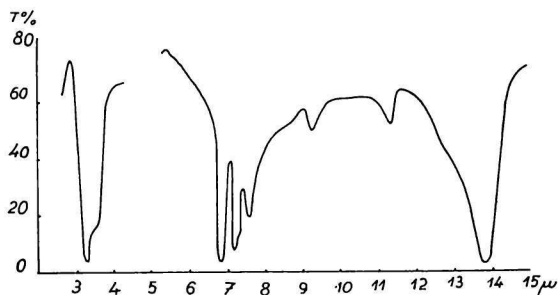
Celkove hlbšie sú absorpčné pásy, charakterizujúce nenasýtené väzby: 6,10—6,20 μ ; 10,20 μ ; 10,35 μ a pás etylového vetvenia 13,00 μ .

Infračervené spektrum vzorky Lupolen H je na obr. 5. Spektrum tohto polyméru je blízke spektru vzorky Alkathene 7 Natural 99, avšak pri tejto vzorke sa môže predpokladať vyšší obsah karbonylových skupín a etylových bočných vetiev.

Od spektra Lupolenu H sa len nepatrne líši spektrum vzorky Ferthene QF (obr. 6).



Obr. 5.



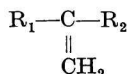
Obr. 6.

Diskusia

Analýza opísaných infračervených spektier rozličných typov polyetylénu vedie k niektorým záverom týkajúcim sa vetvenia polyméru.

Miera vetvenia polyetylénu môže byť charakterizovaná pomerom intenzity absorpčného pásu C—H väzby v metylovej (CH₃) a v metylénovej (CH₂) skupine.

Metylénová skupina má dobre definovateľný absorpčný pás aj v oblasti valenčných kmitaní (3—4 μ), aj v oblasti deformačných kmitaní (7—8 μ). V uvedených oblastiach má výrazné absorpčné pásy aj metylová skupina, ale okrem týchto pásov absorbuje i pri 11,25 μ , ktorý sa v skúmaných vzorkách prekrýva s absorpčným pásom nenasýtenej väzby typu



Prítomnosť tejto nenasýtenej väzby v polyetyléne je pravdepodobná. Preto je otázne, ako sa obidve spomenuté atómové skupiny zúčastňujú na absorpcii pri 11,25 μ .

Z ostávajúcich dvoch možností — oblasť valenčného a deformačného kmitania — prvá sa nehodí pre malú rozlišovaciu schopnosť použitého prístroja.

Zostáva oblasť deformačného kmitania (7—8 μ) ako jediný vhodný úsek spektra pre rozlíšenie absorpčného pásu CH₂ a CH₃ skupiny. Miera vetvenia sa vyjadří pomocou extinkcií maxima absorpčných pásov deformačného kmitania CH₃ a CH₂ skupiny.

Podľa Lambert—Beerovho zákona absorpcie žiarenia

$$E = \log \frac{I_0}{I} k c D,$$

kde

E = extinkcia,

I_0 = intenzita dopadajúceho žiarenia,

I = intenzita žiarenia, ktoré prešlo absorbojúcou látkou o hrúbke D ,

k = extinkčný koeficient,

c = koncentrácia.

Aplikujúc tento vzťah na skúmaný prípad za predpokladu, že extinkcia CH₃ pásu (E_{CH_3} pri 7,22 μ) je priamo úmerná počtu CH₃ skupín v polyetyléne a že tento absorpčný pás sa prekrýva s pásom CH₂ skupiny (7,37 μ), môžeme písať:

$$E_{\text{CH}_3} = k_{\text{CH}_3}^{7,22} c_{\text{CH}_3} D + k_{\text{CH}_2}^{7,22} c_{\text{CH}_2} D,$$

kde $k_{\text{CH}_3}^{7,22}$ a $k_{\text{CH}_2}^{7,22}$ sú extinkčné koeficienty pre vlnovú dĺžku 7,22 μ , a to pre absorpčný pás C—H väzby v skupine CH₃ (7,22 μ) a CH₂ (7,37 μ); c_{CH_3} je koncentrácia metylových skupín a c_{CH_2} koncentrácia metylénových skupín. Pri stanovení pomeru extinkcií pásov obidvoch skupín, teda E_{CH_3} pri 7,22 μ a E_{CH_2} pri 7,37 μ odpadá experimentálne náročná úloha stanovenia hrúbky filmu o žiadúcej presnosti. Pretože

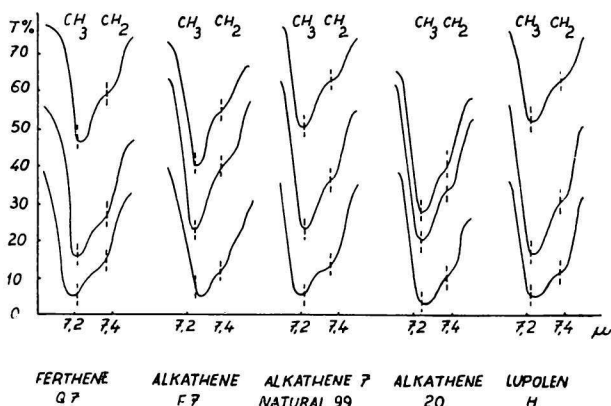
$$E_{\text{CH}_2} = k_{\text{CH}_2}^{7,37} c_{\text{CH}_2} D,$$

kde $k_{\text{CH}_2}^{7,37}$ je extinkčný koeficient CH₂ pásu pri 7,37 μ , pre pomer extinkcií platí:

$$\frac{E_{\text{CH}_3}}{E_{\text{CH}_2}} = \frac{k_{\text{CH}_3}^{7,22} c_{\text{CH}_3}}{k_{\text{CH}_2}^{7,37} c_{\text{CH}_2}} + \frac{k_{\text{CH}_3}^{7,22}}{k_{\text{CH}_2}^{7,37}}$$

Druhý člen rovnice na pravej strane vyjadruje vzájomné prekrývanie obidvoch pásov [14]. Výpočet hodnoty pomeru extinkcií CH₃ a CH₂ pásov pri 7,22 μ a 7,37 μ pri každej jednej vzorke umožňuje ich vzájomné porovnanie z hľadiska miery vetvenia.

Na obr. 7 je vynesená závislosť optickej priepustnosti ($v \%$) vo funkcii vlnovej dĺžky (μ) v spektrálnej oblasti 6,7—8,0 μ . Z diagramov sa vypočítali priemerné hodnoty extinkcií, na základe ktorých sa zostavila tabuľka extinkčných pomerov.



Obr. 7.

Typ polyméru	E_{CH_3} / E_{CH_2}
Alkathene F 7	1,414
Alkathene 7 Natural 99	1,417
Lupolen H	1,432
Alkathene 20	1,511
Ferthene QF	1,529

Vyššia hodnota pomeru extinkcií znamená vo všeobecnosti vyšší stupeň vetvenia a tým lepšie vystihuje skutočné pomery vetvenia, čím menší je podiel nenasýtených skupín na ukončení jednotlivých vetiev a súčasne čím väčší je podiel metylénových skupín na stavbe hlavného reťazca a všetkých vetiev. Vzájomné porovnávanie polymérov z hľadiska vetvenia je tým viac opodstatnené, čím lepší je súhlas medzi priemernými molekulovými váhami a distribučnými pomermi pri porovnávaných vzorkách.

Za uvedených predpokladov medzi prvými dvoma, ba aj treťou vzorkou niet podstatnejších rozdielov v stupni vetvenia. Posledné dve vzorky sú vetvené vo vyššej miere než tri prvé, ale vzájomne sú vetvené približne rovnako. Štrukturálne rozdiely medzi skúmanými vzorkami sa neobmedzujú len na rôznu mieru vetvenia, ale prípadne aj na rôzny obsah jednotlivých atómových skupín v polymére, čo vyplýva už z analýzy infračerveného spektra.

Súhrn

Vypracovala sa lisovacia metóda prípravy polyetylénových filmov pre infračervenú spektrografiu. Opísali sa infračervené spektrá niekoľkých obchodných typov polyetylénu. Určili sa absorpčné pásy pre metylové a metylénové skupiny, vhodné na stanovenie miery vetvenia použitou metódou. Miera vetvenia sa počítala z extinkcií absorpčných pásov.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ОСНОВАНИИ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА

ШТЕФАН ВАРГА

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Bratislave

Выводы

Был разработан прессующий метод приготовления фильмов для инфракрасной спектроскопии. Были описаны инфракрасные спектры нескольких рыночных типов полиэтилена. Были определены абсорбционные полосы для метиловой и метиленовой групп, пригодные для определения степени разветвления применяемым методом. Степень разветвления была высчитана на основании экстинкции абсорбционных полос

Поступило в редакцию 6. 12. 1958 г.

BESTIMMUNG DES MASSES DER VERZWEIGUNG VON POLYÄTHYLEN NACH DEM INFRAROTSPEKTRUM

ŠTEFAN VARGA

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Der Autor hat eine Pressmethode zur Herstellung von Polyäthylenfilmen für die Infrarotspektrographie ausgearbeitet. Es wurden die Infrarotspektren einiger Handeltypen von Polyäthylen beschrieben. Es wurden die Absorptionsbanden für die Methyl- und Methylengruppen bestimmt, welche für die Bestimmung des Masses der Verzweigung mittels der verwendeten Methode geeignet erscheinen. Das Mass der Verzweigung wurde aus den Extinktionen der Absorptionsbanden berechnet.

In die Redaktion eingelangt den 6. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Houwink R., *Chemie und Technologie der Kunststoffe I*, III. vyd., Leipzig 1954, 374. — 2. Thompson H. W., Torkington P., *Trans. Faraday Soc.* **41**, 246 (1945). — 3. Bunn C. W., *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482 (1939). — 4. Hermans P. H., *Kolloid.-Z.* **120**, 1 (1951). — 5. Bunn C. W., Alcock T. C., *Trans. Faraday Soc.* **41**, 317 (1945). — 6. Bryant W. M. D., *J. Polymer Sci.* **2**, 547 (1947). — 7. Richards R. B., *J. Appl. Chem.* **1**, 370 (1951). — 8. Claver G. C., *J. Polymer Sci.* **19**, 202 (1956). —

9. Wilson C. W., J. Polymer Sci. 10, 503 (1953). — 10. Rugg F. M., Smith J. J., Bacon R. Ch., J. Polymer Sci. 13, 535 (1953).
11. Rugg F. M., Smith J. J., Wartman L. H., J. Polymer Sci. 11, 1 (1953). — 12. Raeithel H., Kunststoffe 44, 281 (1954). — 13. Cross L. H., Richards R. B., Willis H. A., Discussions Faraday Soc. 9, 235 (1950). — 14. Slowinski E. J., Walter H., Miller R. L., J. Polymer Sci. 19, 353 (1956). — 15. Pross A. W., Black R. M., J. Soc. Chem. Ind. 69, 113 (1950). — 16. Maibauer A. E., Myer. C. S., Trans. Electrochem. Soc. 90, 449 (1946). — 17. Tobin M. C., Carrano M. J., J. Chem. Phys. 25, 1044 (1956). — 18. Keller A., Sandeman J., J. Polymer Sci. 15, 135 (1955). — 19. Stein R. S., Sutherland G. B. B. M., J. Chem. Phys. 21, 370 (1953). — 20. Tobin M. C., J. Chem. Phys. 23, 819 (1955).

Došlo do redakcie 6. 12. 1958

Adresa autora:

Inž. Štefan Varga, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.