

# FORTSCHRITTE BEI DER INFRAROTSPEKTROSKOPISCHEN ANALYSE MAKROMOLEKULARER SYSTEME

D. O. HUMMEL

*Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln, Deutschland*

## EINFÜHRUNG

Es ist das Verdienst von Coblenz, das erste Infrarotspektrum einer makromolekularen Substanz gemessen zu haben, nämlich im Jahre 1905 das Spektrum des Polybutadiens<sup>1</sup>. Erst in den dreißiger Jahren erschienen die nächsten spärlichen Arbeiten auf diesem Gebiet, eine von Barnes<sup>2</sup> über Cellulose und eine von Stair und Coblenz<sup>3</sup> über Cellulose, Naturharze und synthetische Harze. Die für ihre Zeit umfassendsten Arbeiten über eine ganze Reihe von Hochpolymeren und Harzen erschienen 1944 und in den folgenden Jahren von Thompson, Torkington und Sutherland<sup>4-10</sup>. Von da an nahm die Aufmerksamkeit vieler IR-Spektroskopiker für makromolekulare Systeme rasch zu, nicht zuletzt wegen des Interesses der Kautschuk- und Kunststoffindustrie an dieser zwar nicht ganz einfachen, aber dafür umso eleganteren Methode der qualitativen und quantitativen Strukturanalyse.

Während die frühen Arbeiten auf dem Gebiet der IR-Spektroskopie makromolekularer Stoffe empirischer Natur waren, bedeuteten schon die in den Jahren 1944 bis 1950 publizierten Arbeiten einen wesentlichen Schritt auf dem Wege zu einem theoretischen Verständnis der gemessenen Spektren. Es zeigte sich aber bald, daß eine weitgehende Deutung ohne Zuhilfenahme empirischer Vorstellungen nur bei den Spektren relativ einfacher und in ihrer Struktur hochsymmetrischen Polymeren denkbar war. Bei Harzen mit vielen verschiedenen Strukturmerkmalen—Phenolharzen, Harnstoffharzen und sonstigen Kondensationsharzen—mußte, mindestens vorläufig, weiterhin der empirische Weg beschritten werden.

Auf dem Wege zu einer fruchtbaren IR-Spektroskopie der Hochpolymeren und Harze mußten aber auch zahlreiche präparationstechnische Probleme bewältigt werden. Heute stehen dem Spektroskopiker für die unterschiedlichsten Aufgaben bewährte Methoden zur Verfügung: die schon klassische KBr-Technik für Proben, die sich zerkleinern lassen (ausgehärtete Harze, Lackschichten, Fasern *usw.*)<sup>11-14</sup>, das IR-Mikroskop für einzelne Fasern oder andere Proben mit Durchmessern bis herunter zu einigen  $\mu$ <sup>15,16</sup>; die Vielfachreflexion zur Messung sehr dünner Oberflächenschichten<sup>17-19</sup>, und endlich die noch junge Methode der "modulierten Totalreflexion" (attenuated total reflection, ATR)<sup>20-24</sup>. Besondere Erwähnung verdient außerdem noch die Methode der Mikrotomie, die bei—nicht zu harten—Polymeren angewandt werden kann und jüngst für die Analyse von vulkanisiertem Kautschuk vorgeschlagen wurde<sup>25</sup>.

## HOCHPOLYMERE

## Schwingungsanalyse bei Homopolymeren

Das IR-Spektrum amorpher Hochpolymeren mit der Idealstruktur  $A-M_n-B$  zeigt in erster Näherung nur die Schwingungen der Monomereinheit  $M$ . Als Beispiel hierfür sei die Schwingungsanalyse des ataktischen Polystyrols durch Liang und Krimm<sup>26</sup> und andere erwähnt. Ein solches Spektrum sagt also nichts aus über das Molekulargewicht und über die Molekulargewichtsverteilung des polydispersen Systems. Das gilt aber nicht streng, denn die Absorptionsbanden der Endgruppen  $A$  und  $B$  lassen sich bei Polymeren niederen und mittleren Molekulargewichts messen; wenn also bei linearen Polymeren die Endgruppen und deren Extinktionskoeffizient bekannt sind, dann lassen sich hieraus die mittleren Molekulargewichte bestimmen. So hat Yamadera<sup>27</sup> das mittlere Molekulargewicht von Polyacrylnitril, das mit dem  $\text{NaClO}_3\text{-NaHSO}_3$ -Redoxsystem hergestellt worden war, mit Hilfe der Absorptionen der  $\text{SO}_3\text{H-}$  und  $\text{SO}_3\text{Na-}$ Endgruppen bestimmt. Das höchste Molekulargewicht lag bei etwa 170 000. Kämmerer *et al.*<sup>28</sup> untersuchten Polystyrol, das mit einem Diacylperoxid hergestellt worden war und konnten mit Hilfe der Esterbande bei  $1724\text{ cm}^{-1}$  ( $5,8\ \mu$ ) Molekulargewichte bis zu etwa 200 000 bestimmen. Iimura *et al.*<sup>29</sup> endlich führten Messungen an niedermolekularem Polyisobuten durch und fanden gute Übereinstimmung mit den kryoskopisch und chemisch bestimmten Werten. Als analytische Banden benützten sie die Absorptionen bei  $892\text{ cm}^{-1}$  ( $11,21\ \mu$ ) der Vinylidengruppe und bei  $830\text{ cm}^{-1}$  ( $12,05\ \mu$ ) der dreifach substituierten Äthylenstruktur; die höchsten Molekulargewichte lagen bei 1300.

Unter den Abweichungen von der Idealstruktur sind vornehmlich die folgenden zu erwähnen:

- (i) Verzweigung der Polymerkette;
- (ii) Isomerie der Polyene (Polybutadien, Polyisopren) und regellose Anordnung assymetrischer Monomereinheiten;
- (iii) Isomerisierung bei kationischer Polymerisation (Polypropylen).

Die Leistungen der IR-Spektroskopie bei der Aufklärung dieser Strukturen sind wohlbekannt. Erwähnt sei die Bestimmung des Verzweigungsgrades in Hochdruckpolyäthylen<sup>30-33</sup>, die Bestimmung isomerer Strukturen in Polybutadien<sup>34,55</sup> und Polyisopren<sup>36-38</sup> und endlich die IR spektroskopische Bestimmung isomerer Strukturen in Polypropylen<sup>39</sup>.

Gerade das Polypropylen hat ungewöhnlich starkes Interesse bei den Spektroskopikern gefunden, hauptsächlich wegen der großen Empfindlichkeit des IR-Spektrums gegenüber Änderungen in der Kristallinität und Taktizität des Polymeren. *Abb. 1* zeigt das Spektrum eines technischen, isotaktischen Polypropylens von hohem, röntgenographisch nachgewiesenem Kristallinitätsgrad. Die scharfen Banden bei  $1165$  ( $8,58$ ),  $997$  ( $10,03$ ),  $899$  ( $11,12$ ),  $841$  ( $11,89$ ) und  $809\text{ cm}^{-1}$  ( $12,36\ \mu$ ) verschwinden beim Schmelzen, sie finden sich auch nicht im amorphen, ätherlöslichen Anteil des mit stereospezifischen Katalysatoren hergestellten Polypropylens. Diese Banden sind also eindeutig mit der dreidimensionalen Kristallinität des Polypropylens verknüpft und wurden daher auch zur Bestimmung des

Kristallinitätsgrades von Polypropylen benützt. Durchaus ungeklärt war jedoch lange Zeit, ob diese Banden mittelbar auch ein Maß für die Isotaktizität eines Polymeren, also für dessen sterische Einheitlichkeit sind. Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Annahme ist, daß die Kristallisationsneigung direkt von der sterischen Einheitlichkeit des Polymeren abhängig ist. Diese Annahme ist durchaus plausibel; die unterschiedlichsten Untersuchungsmethoden haben die erwähnte gegenseitige Abhängig-

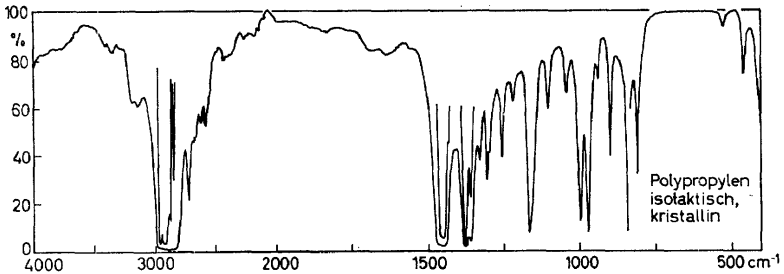


Abb. 1. IR-Spektrum des kristallinen, isotaktischen Polypropylens (Schmelzfilm des Heptanrückstandes)

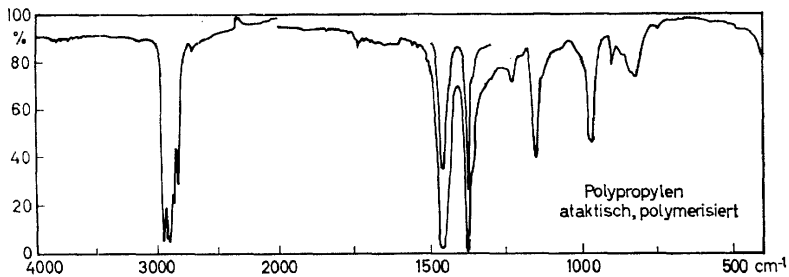


Abb. 2. IR-Spektrum des amorphen Polypropylens (ataktisch polymerisiert) in Kopf-Schwanz-Anordnung (Film aus Hexanlösung)

keit so wahrscheinlich gemacht, daß sie heute als praktisch gesichert angesehen wird. Es muß jedoch betont werden, daß es bis vor kurzem keine völlig eindeutige Methode gab, das Maß der sterischen Regelmäßigkeit in eutaktischen Polymeren zu bestimmen. Erst in jüngster Zeit konnte gezeigt werden, daß sich die an Lösungen oder Schmelzen von Hochpolymeren gewonnenen, hochaufgelösten Protonenresonanzspektren (NMR-Spektren) zur Bestimmung des Taktizitätsgrades dieser Polymeren eignet. Als Vergleichssubstanzen dienen dabei die Stereoisomeren niedermolekularer Verbindungen mit asymmetrischen C-Atomen<sup>40,41</sup>. Speziell mit der Bestimmung des Isotaktizitätsgrades von Polypropylen durch die NMR-Spektroskopie beschäftigten sich Boder, Grell und Radics<sup>42</sup> und Lombardi *et al*<sup>43</sup>.

Ein weiteres Problem war lange Zeit, ob der amorphe Anteil in stereospezifisch polymerisiertem Polypropylen isotaktisch ist und nur wegen seines niedrigeren Molekulargewichtes nicht kristallisiert, oder ob diese Fraktion vielmehr "ataktisch" oder partiell isotaktisch ist. Abb. 2 zeigt das IR-Spektrum einer solchen amorphen Fraktion, und jedem Spektroskopiker

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

fallen sofort die beiden mittelstarken Banden bei  $1153\text{ cm}^{-1}$  ( $8,68\ \mu$ ) und  $967\text{ cm}^{-1}$  ( $10,35\ \mu$ ) auf. Es war neheliegend, diese beiden Banden mit der isotaktischen Struktur in Verbindung zu bringen, und zwar unabhängig von der Kristallinität der Probe oder der Helixkonformation der Ketten. Darüber hinaus haben insbesondere Liang, Lytton und Boone<sup>44</sup> und Folt, Shipman und Krimm<sup>45</sup> die Möglichkeit angedeutet, daß diese Banden charakteristisch für die Helixstruktur sein könnten, woraus dann geschlossen werden müßte, daß das isotaktische Polypropylen auch im amorphen Zustand in Form einer dreizähligen Helix vorliegt.

Diese Annahme war umso plausibler, als gezeigt werden konnte, daß kationisch hergestelltes Polypropylen diese beiden Banden nicht oder nur schwach zeigte (Abbe. 3)<sup>45</sup>.

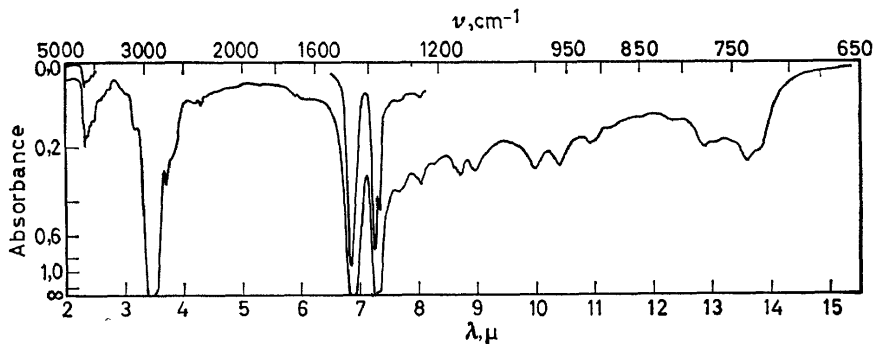
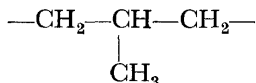


Abb. 3. IR-Spektrum eines kationisch hergestellten Polypropylens (nach Natta *et al.*<sup>39</sup>)

Nun wurde aber beobachtet, daß Banden bei etwa  $1155\text{ cm}^{-1}$  und im Bereich von  $975\text{ cm}^{-1}$  bis  $930\text{ cm}^{-1}$  in den IR-Spektren aller Kohlenwasserstoffe auftreten, die die Struktur

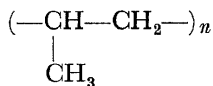


enthalten. Während die erstere der beiden Banden unabhängig vom Abstand der Methylgruppen in der Molekel ziemlich lagekonstant ist, rückt die letztere mit zunehmender Zahl der Methylgruppen zwischen den Verzweigungsstellen nach längeren Wellen. So liegt diese Bande beim 2,4-Dimethylpentan bei etwa  $985\text{ cm}^{-1}$  (DMS-Spektrum Nr. 4596) und beim hydrierten 1,4-Polyisopren bei  $935\text{ cm}^{-1}$ . (Weitere Vergleichskohlenwasserstoffe: 2,4-Dimethylhexan, DMS Nr. 3547; 2,6,11,15-Tetramethylhexadecan, DMS Nr. 6683; Squalan, API Nr. 2290.) Auf diese Zusammenhänge haben insbesondere Natta *et al.*<sup>39</sup> in einer jüngst erschienen Arbeit hingewiesen.

Auf einem ganz anderen Wege konnte Schmidt<sup>47</sup> zeigen daß amorphes Polypropylen keine Helixstruktur besitzt†. Damit kann als gesichert gelten,

† Dies gilt für geschmolzenes, isotaktisches Polypropylen nicht streng. Zerbi, Gussoni und Ciampelli<sup>48</sup> wiesen kürzlich darauf hin, daß die für Helices im isotaktischen PP charakteristische Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$  in der Schmelze nie gänzlich verschwindet. Die Autoren schließen hieraus, daß beim Schmelzprozeß nicht alle Helices zerstört werden.

daß die Banden bei  $1155\text{ cm}^{-1}$  und  $970\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des geschmolzenen isotaktischen oder des ätherlöslichen "ataktischen" Polypropylens eine Konsequenz der regelmäßigen Kopf-Schwanz-Anordnung der Monomereinheiten, also mit der Struktur



verknüpft sind (über abweichende Strukturen in Polypropylen berichten u.a. van Schooten und Mostert<sup>106</sup>.)

Wieso aber finden wir diese Banden in den Spektren von anionisch-koordinativ polymerisierten Proben, nicht aber (oder nur schwach) in den Spektren von Polypropylenen, die mit Friedel-Crafts oder anderen kationischen Katalysatoren hergestellt wurden? Alle bisherigen Versuchsergebnisse erlauben nur eine Antwort auf diese Frage: Kationisch hergestellte Polypropylene enthalten nur wenig Kopf-Schwanz-Einheiten. Einen ersten Hinweis auf den geringeren Gehalt des kationisch hergestellten Polypropylens an Methylgruppen gaben schon die von Immergut, Kollmann und Malatesta<sup>46</sup> veröffentlichten Spektren. Diese Autoren beobachteten auch schon neue Banden bei  $770\text{ cm}^{-1}$  ( $13,0\ \mu$ ) und  $737\text{ cm}^{-1}$  ( $13,6\ \mu$ ) in den Spektren der bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{AlCl}_3$  hergestellten Polymeren, konnten sich jedoch noch nicht zur Annahme von Äthylseitengruppen (1,1-Polymerisation) und  $(\text{CH}_2)_3$ -Sequenzen (1,3-Polymerisation) entschließen. Im selben Jahr veröffentlichten Ketley und Harvey<sup>49</sup> ihre Untersuchungen über die Tieftemperaturpolymerisation des Propylens durch Friedel-Crafts-Katalysatoren, die die Bildung isomerer Strukturen bei dieser Art der Polymerisation bewiesen. In ihrer jüngst erschienenen Arbeit<sup>39</sup> haben dann Natta *et al.* anhand IR-spektroskopischer Messungen gezeigt, daß kationisch hergestelltes Polypropylen tatsächlich nur etwa 10–15 Prozent Kopf-Schwanz-Einheiten enthält. Die restlichen Methylgruppen entfallen dieser Untersuchung zufolge auf Kopf-Kopf-Einheiten, seitenständige Äthylgruppen und 1,1-Dimethylstrukturen. Die Ergebnisse dieser Autoren sind in *Tabelle 1* zusammengestellt.

Hiernach muß also streng unterschieden werden zwischen ataktischem Kopf-Schwanz-Polypropylen, bei dem die sterische Struktur (*d* und *l*) der quasi-asymmetrischen C-Atome entlang einer Kette statistisch wechselt, und einem Polypropylen, das alle denkbaren Anordnungen der Monomereinheiten enthält. Ataktisches Polypropylen kann also nach der korrekten Nomenklatur noch als Poly(1-methyl)äthamer bezeichnet werden. Kationisch hergestelltes Polypropylen ist aber hinsichtlich der Anordnung der Monomereinheiten völlig regellos und kann daher nach der Nattaschen Definition auch nicht als "ataktisches" Polypropylen bezeichnet werden.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen haben wir zunächst die Frage ausgeklammert, inwieweit Kristallinitätsgrad eines Polymeren und dessen Gehalt an eutaktischen Strukturen unabhängig voneinander an bestimmten IR-Banden ermittelt werden können. Zunächst darf ich die an sich triviale Tatsache ins Gedächtnis rufen, daß eine Anzahl auch solcher Polymeren kristallisieren kann, die ihrer chemischen Natur zufolge nicht in eutak-

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMONEKELN

tischen Formen vorkommen können. Als Beispiele seien erwähnt das Polyäthylen, der Terephthalsäure-Glykol-Polyester und die trans-1,4-Polyene.

Bleiben wir aber bei den Vinyl- oder  $\alpha$ -substituierten Vinylpolymeren, die in einer isotaktischen (gleiche Konfiguration der quasi-asymmetrischen C-Atome entlang einer Kette) oder einer syndiotaktischen (alternierende Konfiguration) Form vorkommen können, dann erhebt sich die Frage, ob

Tabelle 1. Anordnung der Monomereinheiten in Polypropylen in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystem (nach Natta et al.<sup>50</sup>)

Struktur	Charakteristische Bande		Vorkommen in Polypropylen (Prozent)			
	cm <sup>-1</sup>	$\mu$	Isotaktisch, heptanunlöslich, hochkrist.	"Ataktisch" (ätherlösliche Fraktion)	Kationisch polymerisiert (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + TiCl <sub>4</sub> )	Kationisch polymerisiert (AlCl <sub>3</sub> )
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1155	8,65	100	95	15	10
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\   \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	750; 1120	13,33; 8,92	—	5	20	25
$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\   \\ \text{CH}_2\text{---CH}_3 \end{array}$	775	12,9	—	—	20	25
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	735	13,6	—	—	30	30
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1245	8,03	—	—	10	5
$\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$ (n > 4)	722	13,85	—	—	5	5

das Ausmaß der sterischen Regelmäßigkeit (Eutaxie) auf eine eindeutige Weise bestimmt werden kann. Dies scheint in jüngster Zeit durch Messungen der Protonenresonanz möglich geworden zu sein. Aber auch das IR-Spektrum ist unter gewissen Bedingungen empfindlich gegen Unterschiede in der Taktizität. Wenn nämlich sterisch einheitliche Struktur die Makromolekel in eine bestimmte Konformation zwingt, und das trifft in der Mehrzahl der Fälle zu, dann bedingt dieser hohe Ordnungsgrad der Makromolekel, den man auch als eindimensionale Kristallinität bezeichnen kann, ganz bestimmte Auswahlregeln für die zu beobachtenden IR-Absorptionen. Da eutaktische Polymeren in aller Regel Helixstruktur annehmen, wurden von mehreren Autoren die Auswahlregeln für gewendelte Makromolekeln berechnet; in diesem Zusammenhang seien hier nur die Arbeiten von Miyazawa und Ideguchi erwähnt<sup>50,51</sup>.

Diese eindimensionale Ordnung steht aber in eindeutigem Zusammenhang mit der Neigung des gesamten Polymerverbandes zur Ausbildung von Kristalliten—einfacher ausgedrückt: Kristallisationsneigung und sterische Regelmäßigkeit stehen in einem direkten Zusammenhang. Die kristallinen Bereiche praktisch aller kristallisierenden Polymeren zeigen IR-Absorptionen, die im Spektrum des amorphen Polymeren nicht auftreten; man hat diese Banden daher "Kristallinitätsbanden" oder nicht ganz korrekt "kristalline Banden" genannt. Auf der Messung der Extinktion solcher Banden beruhen zahlreiche IR-spektroskopische Methoden zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades von Polymeren. Da es sich hier um

rein empirische Werte handelt, wurden die ermittelten Kristallinitätsgrade oft mit Werten verglichen, die nach unabhängigen Methoden (Röntgenbeugung, Dichtemessungen) bestimmt worden waren.

Ob die beobachteten Kristallinitätsbanden von Phasenbeziehungen zwischen den Schwingungen innerhalb einer Makromolekel oder von intermolekularen Phasenbeziehungen herrühren, oder ob beide Arten von Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, läßt sich für ein bestimmtes makromolekulares System noch nicht aus theoretischen Gründen vorhersagen. Als Beispiel für die Aufspaltung einer Schwingung durch intermolekulare Phasenbeziehungen sei die  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung in höheren Paraffinen und im Polyäthylen genannt. Andererseits lassen sich z.B. beim kristallinen, isotaktischen Polypropylen alle Banden als Eigenschwingungen einer isolierten Helix, also aus intramolekularen Wechselwirkungen erklären<sup>52</sup>. Dies bedeutet, daß die im Ablauf der Molekelschwingungen auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Makromolekeln im Kristallverband so klein sind, daß die nach den Auswahlregeln für die Elementarzelle zu fordernden Bandenaufspaltungen nicht mehr zu beobachten sind. (Einer Bandenaufspaltung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  entspricht eine Energie von  $2,90 \text{ cal/mol}$ .) Eine schwingende Makromolekel im Polypropylen "weiß" also gewissermaßen nichts von den gleichzeitig ablaufenden Schwingungsvorgängen der Nachbarmolekel.

Im Spektrum des weitgehend kristallinen, isotaktischen Polypropylens treten zahlreiche Absorptionsbanden auf, die im Spektrum des geschmolzenen Polymeren fehlen. Die Mehrzahl dieser Banden wurde auf ihre Eignung für Kristallinitätsbestimmungen untersucht, und das Resultat waren zahlreiche Vorschläge für quantitative IR-Methoden<sup>44, 53-56</sup>. Als interner Intensitätsstandard wurde dabei eine Bande benützt, deren Extinktionskoeffizient wenig von der Kristallinität der Probe abhängt, verhältnismäßig oft die Bande bei  $970 \text{ cm}^{-1}$ . (Nach Kotskina und Grell<sup>57</sup> und anderen Autoren ändert sich der Extinktionskoeffizient dieser Bande mit der Isotaktizität der Probe; die Bande ist demnach als Intensitätsstandard weniger geeignet.)

Es war neheliegend, in mehr oder minder bewußter Vereinfachung des Problems Kristallinität und Isotaktizität gleichzusetzen, und dies ist in der Tat mehrfach geschehen. Hiergegen ist wenig einzuwenden, wenn unter dem Grad der Isotaktizität nur die langen isotaktischen Sequenzen zusammengefaßt werden und wenn die Probe hinreichend lange getempert wurde. Kurze isotaktische Sequenzen tragen jedoch wenig zur Kristallisationsneigung bei. Die kürzeste isotaktische Sequenz bestünde aus drei aufeinanderfolgenden Monomereinheiten mit *d*- oder *l*-Struktur ("Mikrotaktizität"); selbst Polymere mit völlig statistischer Verteilung der sterischen Anordnung hätten dann 25 Prozent Monomereinheiten mit isotaktischer Umgebung<sup>58</sup>. Da es nur sinnvoll ist, mit experimentell faßbaren isotaktischen Sequenzen rechnen, ist man in der Praxis dazu übergegangen, die in einem Polymeren vorhandenen Helixstrukturen als Maß für die Isotaktizität zu benutzen. Diese lassen sich sowohl röntgenographisch als auch IR-spektroskopisch nachweisen. Nach McDonald und Ward<sup>58</sup>, Brader<sup>59</sup> und anderen ist die Extinktion der Banden des kristallinen Polypropylens bei  $1167 \text{ cm}^{-1}$ ,  $997 \text{ cm}^{-1}$  und  $841 \text{ cm}^{-1}$  ein Maß für die vorhandenen Helixstrukturen.

Kotskina und Grell<sup>57</sup> beschrieben kürzlich eine quantitative Methode zur Bestimmung der Isotaktizität aus dem Extinktionsverhältnis  $E_{1000}/E_{1480}$ ; dieser Quotient betrug bei hochkristallinem Material (heptanunlösliche Fraktion) 0,30.

Alle bis hierher beschriebenen Methoden zur IR-spektroskopischen Bestimmung der Isotaktizität leiden unter dem Nachteil, daß sie empfindlich sind gegen den Kristallinitätsgrad und damit gegen die Art der Temperung der Probe; kürzere isotaktische Sequenzen in Stereoblocks werden also je nach der Vorbehandlung der Probe unterschiedlich bewertet. Dieser Nachteil entfällt bei einer von Volchek und Robberman<sup>60</sup> beschriebenen Methode. Diese Autoren beobachteten, daß der Quotient des dichroitischen Verhältnisses der Banden bei  $2926\text{ cm}^{-1}$  und  $2845\text{ cm}^{-1}$  lediglich vom Grad der Isotaktizität, nicht aber vom Kristallinitätsgrad abhängt. Ein Nachteil der Methode ist die Schwierigkeit quantitativer Messungen an diesen nicht gut aufgelösten Banden.

Eine sehr interessante Methode wurde kürzlich von König und van Roggen<sup>61</sup> veröffentlicht. Die Autoren beobachteten für eine Reihe von Polypropylenen mit zunehmendem Gehalt an ataktischen Strukturen, also Verringerung der mittleren Länge der isotaktischen Sequenzen, eine Verbreiterung der Bande bei  $972\text{ cm}^{-1}$  und das Auftreten längerwelliger Absorptionen (Abb. 20). Ein aus den integralen Intensitäten dieser Bande, gemessen beidseitig des Bandenmaximums, berechneter Asymmetriefaktor diente zur quantitativen Bestimmung der Isotaktizität. Synthetische Mischungen aus ataktischem und völlig isotaktischem Material dienten als Eichsubstanzen.

Die Tatsache, daß in einem Polymerverband nicht alle taktischen Sequenzen in Helixform vorliegen und die Helices wiederum nicht alle in kristallinen Bereichen liegen, läßt sich (nach Krömer<sup>52</sup>) durch die folgende Ungleichung ausdrücken:

Taktizitätsgrad > Helixanteil > kristalliner Anteil.

## Polymorphie

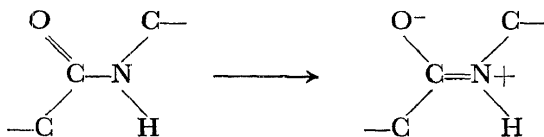
Gut kristallisierende Hochpolymere können wie niedermolekulare Substanzen unterschiedliche polymorphe Modifikationen bilden, die sich in ihrem Röntgenbeugungsdiagramm deutlich unterscheiden. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse an isotaktischen Polymeren deuten darauf hin, daß Polymorphie bei diesem Polymertyp sich vornehmlich in der Anordnung der Makromolekeln untereinander ausdrückt; in den Abmessungen der Helices scheint sich wenig zu ändern. Beim Polypropylen selbst, bei dem mehrere polymorphe Modifikationen beobachtet wurden, muß sich dies so auswirken, daß diese Modifikationen praktisch spektralgleich sind. Dies ist eine Konsequenz der geringen Wechselwirkungen zwischen den schwingenden Ketten.

Zum Nachweis der Polymorphie bei Hochpolymeren ist also die IR-Spektroskopie der röntgenographischen Methode unterlegen, sofern nicht starke zwischenmolekulare Kräfte im Polymerverband herrschen. Dies trifft aber für die Polyamide zu, und tatsächlich können die polymorphen



Modifikationen der Polyamide auch IR-spektroskopisch voneinander unterschieden werden.

Das IR-Spektrum aliphatischer Polyamide mit sekundärer Amidgruppe kann man sich formal zusammengesetzt denken aus den Schwingungen der Amidgruppe und denen der Methylenkette. Wegen der bei *sec.* Amidgruppen in offenen Ketten auftretenden Mesomerie:



ist die freie Drehbarkeit um die C—N—Bindung aufgehoben; die *sec.* Amidgruppe in Polyamiden hat stets *trans*-Konformation und ist eben. Zwischen den Carbonyl- und den NH-Gruppen benachbarter Ketten bestehen starke Wechselwirkungen, die von Cannon<sup>62</sup> als Dipol-Dipol-Wechselwirkungen interpretiert werden. Nach Pauling sowie Krimm<sup>63</sup> und anderen bilden sich jedoch zwischen den CO- und den NH-Gruppen Wasserstoffbrücken aus; hierfür sprechen der geringe N—H . . . O-Abstand von 2,8 Å und die hohe Gitterenergie von etwa 7 kcal/mol pro Amidgruppe. Die nicht sehr hohe Schmelzenthalpie der Polyamide (niedriger als Polyäthylen!) wird dadurch erklärt, daß auch in geschmolzenem Zustand ein Teil der Wasserstoffbrücken (im Zeitmittel) "eingeklinkt" ist.

Die stärksten Absorptionsbanden im Spektrum der Polyamide stammen von Schwingungen der stark polaren Amidstruktur. Als charakteristische Absorptionsbanden funktioneller Gruppen lassen sich lediglich die einigermaßen frequenzkonstanten Banden bei 3300 cm<sup>-1</sup> (3,03 μ; N—H-Streckschwingung), 1640 cm<sup>-1</sup> (6,1 μ; Amidbande-I, überwiegend C=O-Streckschwingung) und 1550 cm<sup>-1</sup> (6,45 μ; Amidbande-II, "gemischte" Schwingung) bezeichnen. Es wurden insgesamt 7 Schwingungen der Amidgruppe ermittelt und mit römischen Zahlen bezeichnet; *Tabelle 2* zeigt den Absorptionsbereich und den ungefähren Schwingungscharakter dieser Banden. Die "Amidbande IV", eine Deformationsbande der Carbonylgruppe in der Ebene der Amidgruppe, konnte bei Polyamiden noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

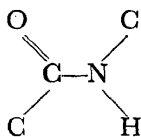
Die in-plane-Schwingungen der Amidgruppe wurden kürzlich von Chirgadze<sup>64</sup> berechnet. *Abb. 4* zeigt die von Chirgadze berechneten Schwingungsformen der Amidgruppe (protoniert und deuteriert) samt den

*Tabelle 2.* Charakteristische Banden der Amidgruppe in Polyamiden

Amid I	$\nu(\text{CO})$	ca. 1640 cm <sup>-1</sup>
Amid II	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$	ca. 1550 cm <sup>-1</sup>
Amid III	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$	ca. 1280–1250 cm <sup>-1</sup>
Amid IV	$\delta(\text{CO})$	nicht zu beobachten
Amid V	$\gamma(\text{NH})$	ca. 700 cm <sup>-1</sup>
Amid VI	$\gamma(\text{CO})$	ca. 600 cm <sup>-1</sup>
Amid VII	Gerüstschw. aus d. Ebene	ca. 280 cm <sup>-1</sup>

# INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

zugehörigen Wellenzahlen; die Amidgruppe liegt folgendermaßen in der Zeichenebene:



Die Elongationen (Pfeile) für die schweren Atome wurden 50-fach, die für das H-Atom am Stickstoff 25-fach vergrößert gezeichnet. Von oben nach unten in der Abbildung sind zunächst die Amidbanden I bis III gezeigt. Die Amidbande II gehört offenbar zu einer gekoppelten Schwingung mit Anteilen von  $\delta(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C})$  und  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Die Amidbande III gehört überwiegend zu  $\nu(\text{C}-\text{CO})$ , gekoppelt mit  $\delta(\text{NH})$ ; sie ist weniger intensiv als Amid-I und Amid-II, überragt ihre Nachbarschaft aber deutlich und ist daher meist gut zu beobachten. Die letzte Schwingung dieser Reihe wird nicht zu den charakteristischen Schwingungen der Amidstruktur gerechnet. Sie hat überwiegend  $\nu(\text{C}-\text{NH})$ -Charakter und führt in der Regel nur zu einer schwachen Absorption.

Die Amidbanden V-VII liegen im langwelligen Bereich bei etwa

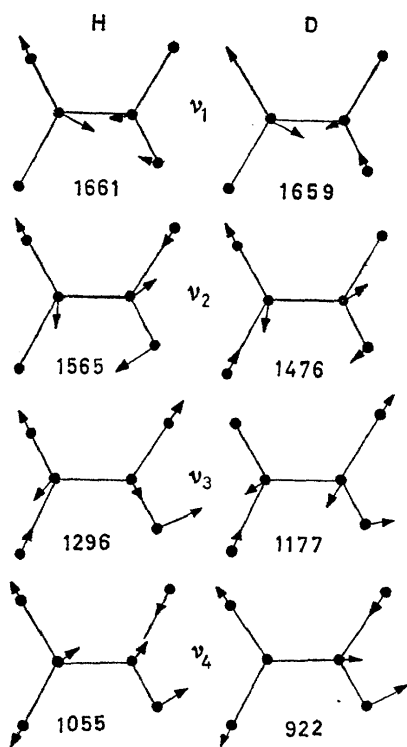


Abb. 4. In-plane-Schwingungen der Amidgruppe nach einer Berechnung von Chirgadze<sup>64</sup> (links protoniert, rechts deuteriert)

700  $\text{cm}^{-1}$ , 600  $\text{cm}^{-1}$  und 280  $\text{cm}^{-1}$ ; sie gehören zu Schwingungen aus der Ebene der Amidgruppe und sind durchweg empfindlich gegen die chemische Struktur der aliphatischen Kette und die Anordnung der Makromolekeln (Polymorphie).

Polyamide können je nach ihrer Struktur und nach der Vorbehandlung der Probe in verschiedenen Modifikationen vorkommen<sup>65-68</sup>. Man unter-

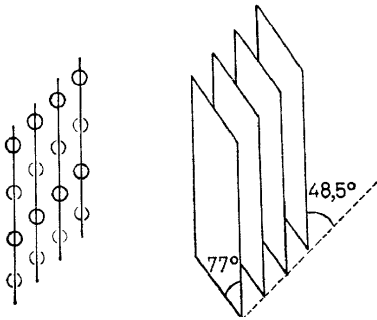
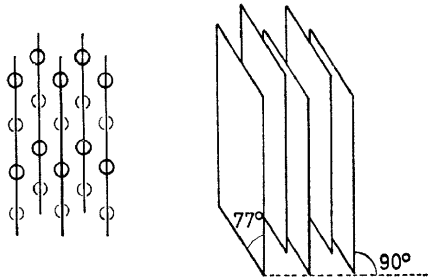


Abb. 5. Struktur der  $\alpha$ -Form des Polyamids-6,6 (nach Bunn, etwas vereinfacht)

Abb. 6. Struktur der  $\beta$ -Form des Polyamids-6,6 (nach Bunn, etwas vereinfacht)



scheidet im wesentlichen die ebenen Blattstrukturen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) und die nichtebenen Strukturen ( $\gamma$ -Form).

Bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen liegen gestreckte Ketten vor; die Methylensequenzen und Amidgruppen sind coplanar. Die Amiddipole können je nach der Art des Polyamids gleichgerichtet oder entgegengesetzt gerichtet sein oder auch unterschiedliche Winkel zueinander einnehmen. Die einzelnen Polymerketten sind untereinander jeweils in einer Ebene assoziiert; die einzelnen Schichten falten sich zu Paketen. Abb. 5 zeigt diese Schichtstruktur für die  $\alpha$ -Form des Polyamids-6,6, einmal als senkrechter Schnitt durch die Schichtebenen und daneben in perspektivischer Ansicht.

Die  $\beta$ -Form unterscheidet sich von der  $\alpha$ -Form durch die alternierende gegenseitige Versetzung der Schichten. Dies zeigt Abb. 6, wiederum am Beispiel des Polyamids-6,6.

Die  $\alpha$ -Form zeichnet sich durch nichtebene, nicht vollgestreckte Ketten aus, bei denen die Methylensequenzen coplanar, die Amidgruppen jedoch aus der Methylenebene herausgewinkelt sind. Die Assoziation geschieht nun nicht mehr in zwei Dimensionen, sondern in allen drei Dimensionen des Raumes. Polyamide lassen sich von der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form in die  $\gamma$ -Form

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

überführen, indem man einen dünnen Film des Materials mit wäßriger  $KJ_3$ -Lösung behandelt und anschließend das adsorbierte Jod mit Thiosulfatlösung wieder entfernt. Diese Umwandlung ist reversibel; man kann zum Beispiel die  $\beta$ - (oder  $\alpha$ -) Form wiedergewinnen, indem man das in der  $\gamma$ -Form vorliegende Material mit wäßriger Phenollösung behandelt, wässert und trocknet. Nach Arimoto<sup>69</sup> kann man sich die Umwandlung der  $\beta$ -Form in die  $\gamma$ -Form so vorstellen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen in der seitherigen Ebene gelöst, die Amidgruppen um  $59^\circ$  oder  $121^\circ$  gedreht und

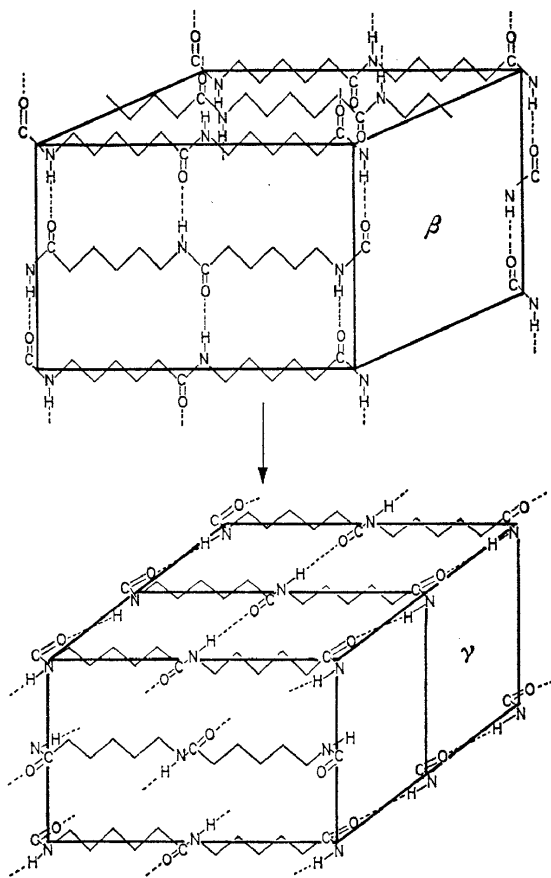


Abb. 7. Umwandlung der  $\beta$ -Form des Polyamids-6 in die  $\gamma$ -Form (schematisch)

die Wasserstoffbrückenbindungen in einer neuen, zur alten Ebene gewinkelten Richtung geknüpft werden. Diese Umwandlung zeigt Abb. 7 in vereinfachter Form am Beispiel des Polyamids-6.

Einen etwas abweichenden Strukturvorschlag für die  $\gamma$ -Form der Polyamide hat Vogelsong<sup>70</sup> veröffentlicht. Hiernach ist nur jede zweite Amidgruppe aus der ursprünglichen Ebene herausgedreht. Die Wasserstoffbrückenbindungen alternieren also zwischen der ursprünglichen und der neuen Ebene. Möglicherweise besteht der Widerspruch zwischen den

beiden Strukturen nur scheinbar; Arimoto hat nämlich seine Polyamid-6-Probe eine Woche lang in eine 1,23-molare  $\text{KJ}_3$ -Lösung getaucht, während Vogelsong eine 0,1-molare Lösung nur über Nacht einwirken ließ. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß aus den verschiedenen stark jodierten Filmen verschiedene Strukturen erhalten wurden. In unserer eigenen Untersuchung haben wir 1- bis 2-molare  $\text{KJ}_3$ -Lösungen verwendet und die Filme jeweils mindesten eine Woche lang in der Lösung belassen.

Von den in der Literatur diskutierten oder in unserem Laboratorium untersuchten Polyamiden kommen die Polyamide-3, -7, -11, -6,6 und -6,10 in der  $\alpha$ -Form vor; die Polyamide-4, -6, -8, -10, -12, -6,6 und -6,10 kommen in der  $\beta$ -Form vor; die Polyamide-6, -8, -10, -11 und -12 endlich ließen sich auch in der  $\gamma$ -Form erhalten. Bei unseren eigenen Versuchen konnten wir zwei deutlich an ihren IR-Spektren zu unterscheidende  $\gamma$ -Formen des Polyamids-6 erhalten<sup>71</sup>.

Unsere nächsten Bilder sollen zeigen, daß eine Unterscheidung der in ihren verschiedenen polymorphen Modifikationen vorliegenden Polyamide auf IR-spektroskopischem Wege zwar nicht einfach, aber mit Hilfe bestimmter Absorptionscharakteristika möglich ist. Bei den Untersuchungen mehrerer Autoren zeigte es sich, daß den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strukturen einerseits und der  $\gamma$ -Struktur andererseits bestimmte Banden zugeordnet werden können, deren genaue Lage noch etwas von der Struktur des jeweiligen Polyamids abhängt.

Nach Schneider, Schmidt und Wichterle<sup>68</sup> sind die folgenden Absorptionsbanden für die  $\alpha$ -Form des Polycaprolactams charakteristisch: 3065, 1477, 1420, 1201, 959, 928, 692 und 577  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $\gamma$ -Form und aus der Schmelze abgeschrecktes Polycaprolactam zeigen folgende charakteristischen Absorptionsbanden: 3096, 1463, 1439, 1170, 976, 914, 711 und 623  $\text{cm}^{-1}$ .

Zunächst seien einige charakteristische Beispiele der IR-Spektren von Polyamiden in den verschiedenen Strukturen gezeigt. *Abb. 8* zeigt das Polyamid-7 in der  $\alpha$ -Form. Zu beachten sind vor allem die Lage der Amidbande-II (1540  $\text{cm}^{-1}$ ), die spitze Bande bei 1480  $\text{cm}^{-1}$  und die Banden im langwelligen Bereich von etwa 700  $\text{cm}^{-1}$  an abwärts. Zum Vergleich zeigt *Abb. 9* das Spektrum des Polyamids-6 in der  $\beta$ -Form. Die Unterschiede zum vorhergehenden Spektrum sind außerordentlich geringfügig; charakteristisch für die  $\beta$ -Form scheint jedoch eine schwache Schulter oder eine schwache Bande an der kurzwelligen Flanke der spitzen und mittelstarken Bande bei 1200  $\text{cm}^{-1}$  zu sein. Diese Bande gehört sehr wahrscheinlich zu einer Schwingung der Methylensequenzen.

Beim Übergang in die  $\gamma$ -Form ändert sich das IR-Spektrum sehr viel deutlicher. *Abb. 10* zeigt das IR-Spektrum des Polyamids-6 in der durch  $\text{KJ}_3$ -Behandlung eines Films zu erhaltenden  $\gamma$ -Form<sup>†</sup>). Besonders auffällig ist die Violettverschiebung der Amidbande-II um etwa 20  $\text{cm}^{-1}$  (von 1540  $\text{cm}^{-1}$  nach 1560  $\text{cm}^{-1}$ ). Eine Bande, die bei Polyamiden in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form regelmäßig bei etwa 1460  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, ist hier verschwunden. Endlich ist auch eine Violettverschiebung der beiden Absorptionsbanden im Bereich von 700  $\text{cm}^{-1}$  und 600  $\text{cm}^{-1}$  um 10 . . . 20  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

† Bei unseren eigenen Untersuchungen<sup>71</sup> fanden wir zwei spektroskopisch unterscheidbare Formen des Polyamids-6 in der  $\gamma$ -Form (I und II). Diese Formen wurden jedoch noch nicht röntgenographisch untersucht.

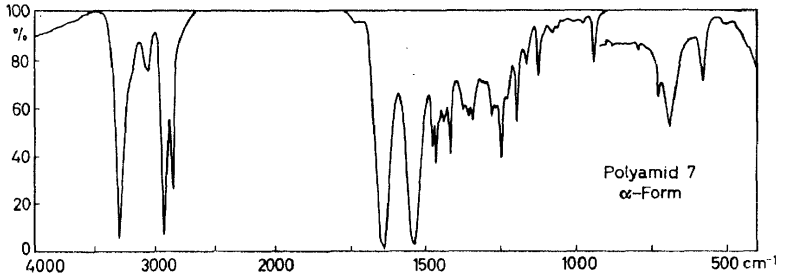


Abb. 8. IR-Spektrum der  $\alpha$ -Form des Polyamids-7

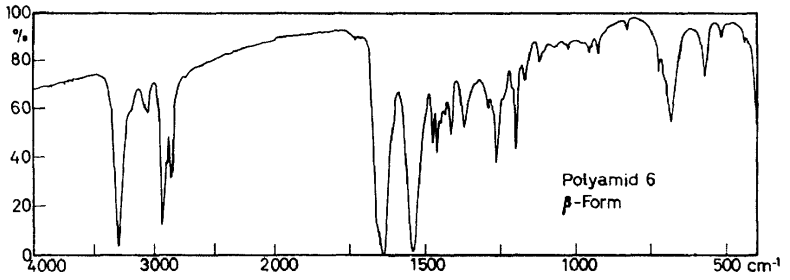


Abb. 9. IR-Spektrum der  $\beta$ -Form des Polyamids-6

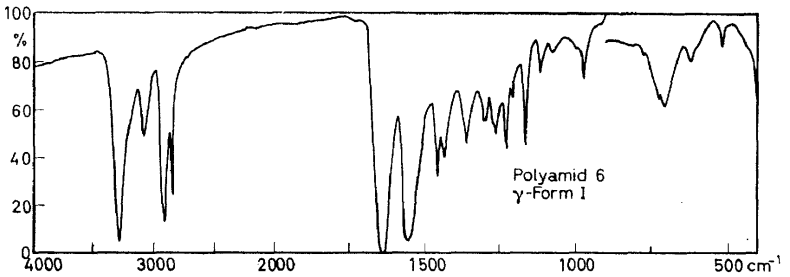
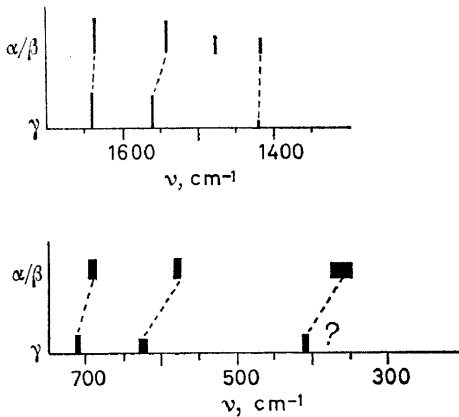


Abb. 10. IR-Spektrum der  $\gamma$ -Form des Polyamids-6 (" $\gamma$ -Form I")

Diese spektralen Veränderungen lassen sich auch an den IR-Spektren der verschiedenen polymorphen Modifikationen anderer Polyamide beobachten. In den folgenden Abbildungen seien die wichtigsten Merkmale noch einmal schematisch zusammengestellt. *Abb. 11* zeigt die polymorphieempfindlichen Banden von Polyamiden in den Bereichen zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $350\text{ cm}^{-1}$ . Die ersten beiden Banden im oberen Teil der Abbildung sind die Amidbanden-I und -II. Die Verschiebung der Amidbande-II von etwa  $1540\text{ cm}^{-1}$  nach etwa  $1650\text{ cm}^{-1}$  ist reproduzierbar und sehr charakteristisch für den Übergang von der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form in die  $\gamma$ -Form. Ebenso charakteristisch ist das Verschwinden der schwachen bis mittelstarken Bande bei etwa  $1480\text{ cm}^{-1}$ . Im unteren Teil der Abbildung sind die Amidbanden-V bis -VII



*Abb. 11.* Polymorphieempfindliche Banden in Polyamiden

gezeigt. Leicht zu beobachten und reproduzierbar ist die Violettschiebung der Amidbanden-V und -VI beim Übergang von der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form in die  $\gamma$ -Form. Bezeichnend für die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form eines Polyamids ist außerdem eine schwache bis mittelstarke Bande im weiteren Bereich von etwa  $360\text{ cm}^{-1}$ ; diese Bande fehlt bei Polyamiden in der  $\gamma$ -Form oder ist stark violettverschoben. *Abb. 12* zeigt die Abhängigkeit der Bandenlage einiger Methylenschwingungen von der Länge der Methylenkette für den Fall von Polyamiden in  $\beta$ -Form mit gerader Anzahl von C-Atomen in einer Sequenz. Bezeichnend für die  $\beta$ -Form ist, wie schon erwähnt, der schwache Trabant an der kurzwelligen Seite der Absorptionsbande im Bereich von  $1200\text{ cm}^{-1}$ . *Abb. 13* zeigt dieselbe Abhängigkeit für die  $\gamma$ -Form dieser Polyamide. In *Abb. 14* endlich ist die Abhängigkeit der Bandenlage zweier Methylenschwingungen von der Methylenkettlänge für Polyamide mit ungerader Zahl von C-Atomen in einer Sequenz.

Unter den in jüngerer Zeit erschienenen Arbeiten über die IR-Spektren von Polyamiden seien vor allem die folgenden erwähnt: Arimoto<sup>69</sup> untersuchte den Übergang des Polyamids-6 von der  $\alpha$ - in die  $\gamma$ -Form. In der Arbeit findet sich vor allem eine auf röntgenographischen Messungen beruhende, eingehende Beschreibung der die  $\gamma$ -Form charakterisierende

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

Struktur der "pleated sheets". Diese Arbeit wurde noch durch eine weitere Publikation von Arimoto *et al.*<sup>72</sup> ergänzt. In dieser Arbeit finden sich ausführliche Angaben zum Röntgenbeugungsdiagramm der  $\gamma$ -Form des Polyamids-6. Eine eingehende Arbeit über die Bestimmung des Ordnungszustandes von Polycaprolactam durch IR-spektroskopische und röntgeno-

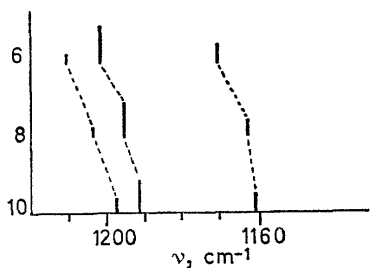


Abb. 12. Charakteristische Banden für die  $\beta$ -Form von Polyamiden-2X

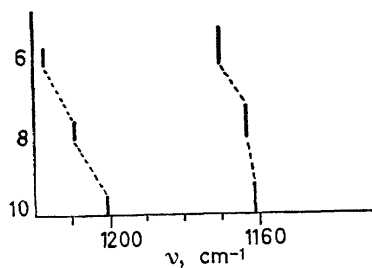


Abb. 13. Charakteristische Banden für die  $\gamma$ -Form von Polyamiden-2X

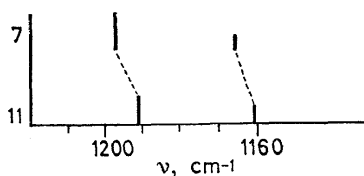


Abb. 14. Charakteristische Banden für die  $\alpha$ -Form von Polyamiden-2X + 1

graphische Messungen wurde kürzlich von Ruscher und Dechant<sup>73</sup> publiziert. Die Autoren untersuchten zahlreiche Polycaprolactamproben mit sehr unterschiedlichem Ordnungszustand. Als Grundlage für die von den Autoren aufgestellten "Ordnungsspektren" dienten die an einer größeren Zahl verschiedener Absorptionsbanden bestimmten relativen Extinktionskoeffizienten (Quotienten aus der Extinktion der analytischen Bande und der Extinktion einer Bezugsbande bei  $1125\text{ cm}^{-1}$ , die sich als weitgehend unabhängig vom Ordnungszustand des Polymeren erwies). Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß das Zweiphasenmodell (amorphe und kristalline Phase als einzige Komponenten eines Systems) nur bei Polycaprolactamproben mit sehr hohem Ordnungszustand der Wirklichkeit nahekommt. Weiterhin kamen die Autoren zu dem Schluß, daß das Polycaprolactam in mehr als zwei polymorphen Modifikationen vorkommen muß; diese Beobachtung stimmt mit unseren eigenen Befunden (3 spektroskopisch unterscheidbare Modifikationen) überein.

Mit den Schwingungen der Methylensequenzen in Polyamiden befaßte sich Jakeš<sup>74</sup>. Dieser Autor stellte Gleichungen für die Phasenbeziehungen zwischen den Schwingungen der einzelnen Methylengruppen auf und bestimmte Art und Anzahl der Methylenschwingungen in Abhängigkeit von der Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Monomereinheit.



Zum Schluß sei noch eine Veröffentlichung von Joki<sup>75</sup> über das Spektrum des Polycaprolactams im nahen Infrarot zwischen  $6000\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  erwähnt. Hiernach unterscheidet sich die  $\beta$ -Form ( $A$ -Konformation) des Polycaprolactams von der  $\gamma$ -Form deutlich durch Absorptionsbanden bei  $4952\text{ cm}^{-1}$ ,  $4682\text{ cm}^{-1}$ ,  $4520\text{ cm}^{-1}$ ,  $4102\text{ cm}^{-1}$  und  $4042\text{ cm}^{-1}$ , die im Spektrum der  $\gamma$ -Form nicht auftreten. Die Autoren konnten die beobachteten Absorptionsbanden weitgehend zuordnen (Obertöne und Kombinations-schwingungen).

## Sequenzanalyse

Eine beträchtliche Bereicherung haben in den letzten Jahren unsere Kenntnisse über die IR-Spektren von Copolymeren erfahren; dies setzt uns heute in die Lage, aus den spektralen Eigenschaften von Copolymeren verhältnismäßig viel über deren Struktur aussagen zu können<sup>†</sup>.

Zunächst müssen wir uns die Frage stellen, welche spektralen Veränderungen wir bei Copolymeren im Vergleich zu den Spektren der Homopolymeren zu erwarten haben. Lange Zeit war man der Meinung, daß das IR-Spektrum eines Copolymeren lediglich die Superposition der spektralen Eigenschaften der Homopolymeren darstelle. Diese zunächst nicht durch genauere Messungen nachgeprüfte Auffassung resultierte aus einer allzuformalen Betrachtung des IR-Spektrums als einer Summierung der charakteristischen Absorptionen funktioneller Gruppen. Aus theoretischen Erwägungen heraus mußte man jedoch mindestens für die Verknüpfungsstellen unterschiedlicher Monomereinheiten ein abweichendes Schwingungsverhalten erwarten, das den veränderten Kopplungsverhältnissen Rechnung trug. Zusätzliche spektrale Veränderungen waren zu erwarten, wenn die Copolymerisation eine Änderung der Konformation oder der Kristallinität einer der beiden oder gar beider Komponenten verursachte.

Die spektralen Beobachtungen an Copolymeren lassen sich grob-schematisch folgendermaßen kategorisieren:

- A: Beeinflussung der Konformation der  $A_n$ - oder  $B_n$ -Sequenzen: Intensitäts- oder Frequenzänderungen an konformationsempfindlichen Banden. Beispiel: Vinylchlorid-Copolymere.
- B: Beeinflussung der (3-dimensionalen) Kristallinität homopolymerer Sequenzen: Intensitätsänderungen an Absorptionsbanden, die ihr Auftreten zwischenmolekularen Wechselwirkungen in kristallinen Bereichen verdanken. Beispiel: Äthylen- oder Propylen-Copolymere.
- C: Gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen an den Verknüpfungsstellen der unterschiedlichen Monomereinheiten durch Schwingungskopplung:

- (i) Intensitätsänderungen an Absorptionsbanden der Monomereinheiten.

<sup>†</sup> Nach der Drucklegung dieses Manuskripts erschien ein ausführliches Referat von Schnell<sup>88</sup> über IR-spektroskopische Untersuchungen an Copolymerisaten, auf das hier auch wegen der reichlich zitierten Literatur verwiesen sei.

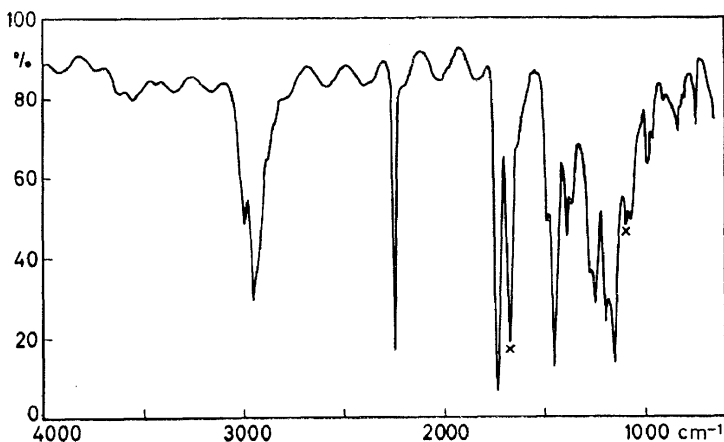
## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

- (ii) Verschiebung der Absorptionsbanden der Monomereinheiten.
- (iii) Auftreten neuer Absorptionsbanden.

In folgenden seien die Spektralcharakteristika einiger Copolymeren unterschiedlicher Sequenzlängen diskutiert.

### *Methylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymere*

Lediglich *eine* Art von Copolymeren ist praktisch spektralgleich mit dem Polymerengemisch gleicher quantitativer Zusammensetzung: Block- und Pfropf-Copolymere mit langen homopolymeren Sequenzen. Hier ist der Einfluß der wenigen Verknüpfungsstellen auf das Spektrum so gering, daß er in der Regel nicht beobachtet werden kann. Auch die Kristallisationsneigung der homopolymeren Sequenzen, wenn eine solche besteht, ist bei großer Sequenzlänge nur wenig herabgesetzt. *Abb. 15* zeigt das IR-Spektrum



*Abb. 15.* IR-Spektrum eines strahlenchemisch hergestellten Methylmethacrylat-Acrylnitril-Blockcopolymeren vom Typ  $A_mB_n$  (75–80 Prozent Acrylnitril-Einheiten); X = Dimethylformamid

trum eines strahlenchemisch hergestellten Block-Copolymeren aus Acrylnitril und Methylmethacrylat mit etwa 80 Prozent Acrylnitrilsequenzen<sup>76</sup>. Das Spektrum ist praktisch identisch mit dem eines gleich zusammengesetzten Polymerengemisches. *Abb. 16* zeigt im Vergleich hierzu das Spektrum eines statistischen Copolymeren aus denselben Monomeren. (Der Gehalt an Acrylnitrileinheiten ist etwas niedriger und liegt bei 62 Prozent.) Am auffälligsten ist hier die Aufhebung der Aufspaltung der beiden C—O-Streckschwingungen im Bereich von 1250  $\text{cm}^{-1}$  bis 1070  $\text{cm}^{-1}$ . An die Stelle der beiden Dubletts treten jetzt zwei einzelne Banden, deren Maxima bei etwa 1110  $\text{cm}^{-1}$  und 1060  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die kurzen Methylmethacrylatsequenzen keine Helixstruktur wie im (überwiegend syndiotaktischen) Polymethylmethacrylat annehmen können; damit ist die für die Aufspaltung dieser Banden verantwortliche intramolekulare Wechselwirkung

zwischen benachbarten Monomereinheiten festgelegter Konformation aufgehoben. Weiterhin zeigt dieses Spektrum eine deutliche Veränderung der Intensitäten dieser beiden Schwingungen; im Spektrum des statistischen Copolymeren ist das Intensitätsverhältnis der beiden Banden umgekehrt wie im Spektrum des Homopolymeren oder des Block-Copolymeren.

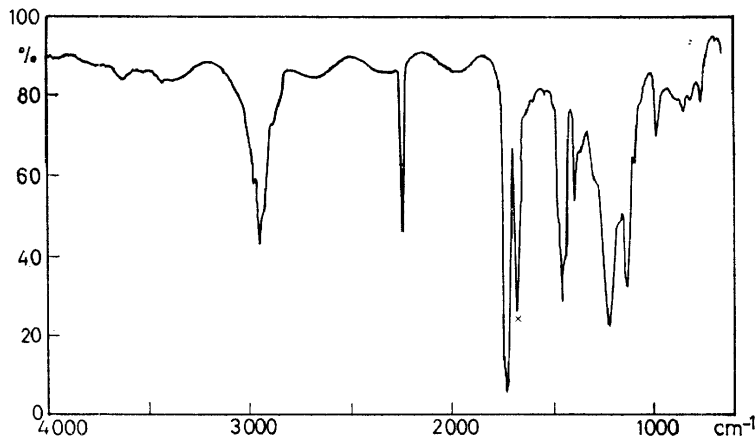


Abb. 16. IR-Spektrum eines konventionell hergestellten, statistischen Methacrylat-Acrylnitril-Copolymeren (ca. 62 Prozent Acrylnitril-Einheiten); X = Dimethylformamid

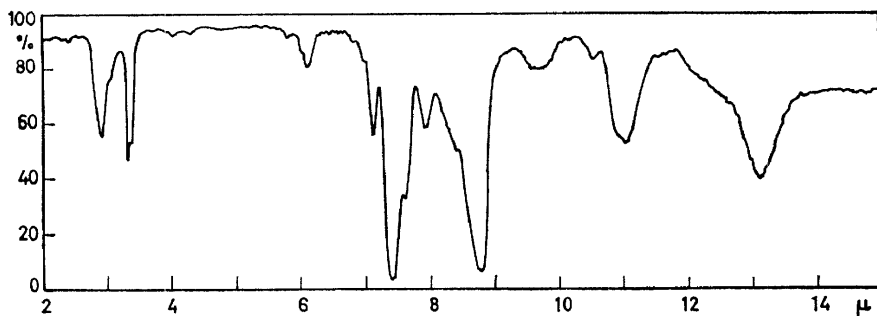


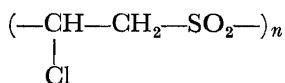
Abb. 17. IR-Spektrum eines Poly(vinylchloridsulfons); Molverhältnis VC/SO<sub>2</sub> im Polymeren etwa 1,5

Diese Beobachtungen zeigen, daß die homopolymeren Sequenzen in statistischen AN-MMA-Copolymeren ungefähr äquimolekularer Zusammensetzung nur ganz kurz sein können. Der Grenzfall ist bei Copolymeren mit alternierenden Monomereinheiten erreicht, und hier müssen die spektralen Veränderungen besonders eindrucksvoll sein.

#### Vinylchlorid-SO<sub>2</sub>-Copolymere

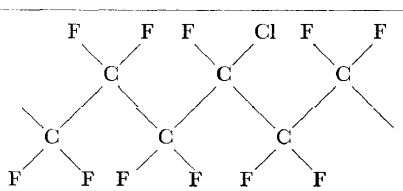
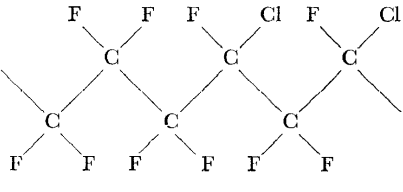
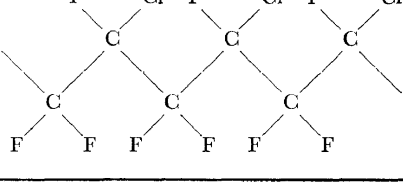
Abb. 17 zeigt das IR-Spektrum eines Poly(vinylchloridsulfons) mit einem hohen Gehalt an alternierenden SO<sub>2</sub>- und Vinylchlorid-Einheiten:

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN



Ein solches Polymeres läßt sich durch strahlenchemisch initiierte Polymerisation eines Gemisches aus 85 Mol-Prozent  $\text{SO}_2$  und 15 Mol-Prozent das Molverhältnis Vinylchlorid:  $\text{SO}_2$  beträgt im Copolymeren etwa 1,5 : 1. Viele der charakteristischen Absorptionen der Vinylchlorid-Einheit im Polyvinylchlorid finden sich hier an ganz anderer Stelle im Spektrum und oft mit stark verändertem Extinktionskoeffizienten. Die kurzwelligste

Tabelle 3. Tetrafluoräthylen-Trifluorchloräthylen-Copolymer: Lage der  $\nu(\text{CCl})$ -Schwingung für verschiedene Monomersequenzen (nach Iwasaki, Aoki und Okuhara<sup>77</sup>)

Anordnung	Struktur	Lage der Bande	
		$\text{cm}^{-1}$	$\mu$
ABA		957	10,45
ABB		967	10,34
BBB		971	10,29

C—Cl-Streckschwingung findet sich jetzt schon bei  $763 \text{ cm}^{-1}$  ( $13,1 \mu$ ). Die im Spektrum des PVC bei  $965 \text{ cm}^{-1}$  ( $10,35 \mu$ ) auftretende Pendel- (rocking-) Schwingung der Methylengruppe ist hier stark rotverschoben; eine der beiden mittelstarken Absorptionen bei  $926 \text{ cm}^{-1}$  ( $10,8 \mu$ ) und  $900 \text{ cm}^{-1}$  ( $11,1 \mu$ ) muß dieser Schwingungsform zugeordnet werden.

#### Tetrafluoräthylen-Trifluorchloräthylen-Copolymere

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die Sequenzlänge bei der Diskussion der IR-Spektren von Copolymeren eine entscheidende Rolle spielt. Für ein gegebenes Comonomeres wird die mittlere Länge seiner Monomer-

einheiten im Copolymeren immer kürzer, je geringer sein Anteil im Copolymeren ist. Der Spektralcharakter dieser Monomersequenzen muß sich also mit der Zusammensetzung des Systems ändern. Ein gutes Beispiel hierfür bieten die von Iwasaki, Aoki und Okuhara<sup>77</sup> untersuchten Tetrafluoräthylen-Trifluorchloräthylen-Copolymeren. Reines Polytetrafluoräthylen hat zwischen  $900\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  keine Absorptionsbande. Bei Copolymeren mit niederem Gehalt (7 Prozent) an Trifluorchloräthylen (B) tritt eine einzelne Absorptionsbande bei  $957\text{ cm}^{-1}$  ( $10,45\ \mu$ ) auf, die überwiegend den Charakter einer C—Cl-Streckschwingung hat und isolierten B-Einheiten zuzuordnen ist. Mit steigendem Gehalt an B tritt eine zusätzliche Absorption bei  $967\text{ cm}^{-1}$  ( $10,34\ \mu$ ) auf, die derselben Schwingungsform zuzuordnen ist, aber einer B-Einheit an einer  $A_n\text{-}B_n$ -Verknüpfungsstelle entstammt. Dieses Auftreten einer Doppelbande für die ABA- und ABB-Strukturen ist charakteristisch für etwa äquimolekulare Copolymere. Mit weiter zunehmendem Gehalt an  $B_n$ -Sequenzen überwiegt immer mehr die bei  $971\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande des reinen Polytrifluorchloräthylens, die also charakteristisch für B—B—B-Strukturen ist. *Tabelle 3* zeigt die Ergebnisse von Iwasaki, Aoki und Okuhara<sup>77</sup> in zusammengefaßter Form.

#### *Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymere*

Ein anderes Beispiel dieser Art sind Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymere, die von Narita, Ichinohe und Enomoto<sup>78</sup> und Enomoto<sup>79</sup> untersucht wurden. Hier zeigt sowohl die  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingung (wagging) als auch die  $\text{CH}_2$ -Scherenschwingung der Vinylchlorideinheiten eine charakteristische Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Copolymeren. *Tabelle 4* zeigt die Lage der  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingung für VC-Monomereinheiten mit unterschiedlicher intramolekularer Nachbarschaft. Eine zwischen Vinylidenchlorid-Einheiten isolierte Vinylchlorideinheit absorbiert demnach bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $8,34\ \mu$ ) Sitzt die VC-Einheit an einer  $A_n\text{-}B_n$ -Verknüpfungsstelle, dann verursacht sie eine Absorptionsbande bei  $1245\text{ cm}^{-1}$  ( $8,04\ \mu$ ). Die entsprechende Bande des reinen Polyvinylchlorids liegt bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  ( $7,98\ \mu$ ).

Etwas weniger auffällig, aber mit Spektrographen guter Auflösung leicht zu beobachten ist die von Germar<sup>80</sup> studierte Abhängigkeit der Lage der  $\text{CH}_2$ -Scherenschwingung von der direkten Nachbarschaft in der Makromolekel (*Tabelle 5*). Demnach liegt diese Schwingung bei VDC-Homosequenzen ( $\text{CH}_2$  zwischen  $\text{CCl}_2$ ) bei  $1405\text{ cm}^{-1}$  ( $7,10\ \mu$ ); für VDC-VC-Verknüpfungsstellen liegt sie bei  $1420\text{ cm}^{-1}$  ( $7,04\ \mu$ ) und für VC-Homosequenzen endlich bei  $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $6,97\ \mu$ ).

#### *Vinylchlorid-Propylen-Copolymere*

Den eben geschilderten kontinuierlichen Übergang vom Homopolymeren  $A_n$  über  $A_mB_n$ -Copolymere zum Homopolymeren  $B_n$  samt seinen spektroskopischen Konsequenzen können wir nur dann beobachten, wenn die beiden Monomeren A und B unter den Bedingungen der Copolymerisation auch homopolymerisieren können. Wenn eines der beiden Monomeren unter den gewählten Bedingungen nicht homopolymerisieren kann, dann

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

 Tabelle 4. Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymere: Lage der  $\gamma_{\text{w}}(\text{CH}_2)$ -Schwingung für verschiedene Monomer-Sequenzen (Narita *et al.*<sup>78</sup>, Enomoto<sup>78†</sup>)

Anordnung	Struktur	Lage der Bande	
		cm <sup>-1</sup>	$\mu$
VDC-VC-VDC		1200	8,34
VDC-VC-VC		1245	8,04
VC-VC-VC		1255	7,98

† Zusammen mit eigenen Messungen gewonnene Mittelwerte.

kommen diese Monomereinheiten im Copolymeren stets isoliert vor. Im Grenzfalle, der meist nicht ganz einfach zu erreichen ist, kommt man zu alternierenden Copolymeren mit äquimolekularer Zusammensetzung. Ein Beispiel dieser Art sind die oben kurz erwähnten  $\text{SO}_2$ -Copolymeren oder Polysulfone. Wenn beide Monomere unter den gewählten Versuchsbedingungen copolymerisieren jedoch nicht homopolymerisieren können, dann bekommt man bei jeder Zusammensetzung des Ausgangsgemisches alternierende Copolymere. Vom Propylen ist bekannt, daß es sich radikalisch nur zu oligomeren Produkten mit unregelmäßiger Struktur polymerisieren läßt; bei tiefen Temperaturen ( $-75^\circ\text{C}$ ) findet weder unter  $\gamma$ -Bestrahlung

 Tabelle 5. Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymere: Lage der  $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingung für verschiedene Monomersequenzen (nach Germar<sup>80</sup>)

Anordnung	Struktur	Lage der Bande	
		cm <sup>-1</sup>	$\mu$
VDC—VDC	— $\text{CCl}_2$ — $\text{CH}_2$ — $\text{CCl}_2$ —	1405	7,10
VDC—VC	— $\text{CCl}_2$ — $\text{CH}_2$ — $\text{CHCl}$ —	1420	8,04
VC—VC	— $\text{CHCl}$ — $\text{CH}_2$ — $\text{CHCl}$ —	1434	6,97

noch in Gegenwart radikalliefernder Substanzen eine nennenswerte Polymerisation statt. Es gelingt jedoch<sup>81</sup>, das Propylen mit Vinylchlorid bei  $-75^{\circ}\text{C}$  unter dem Einfluß von  $\gamma$ -Strahlung so zusammenzupolymerisieren, daß isolierte Propyleneinheiten zwischen mehr oder minder langen VC-Sequenzen stehen. Wir haben hier also einen Fall, der den VC-SO<sub>2</sub>-

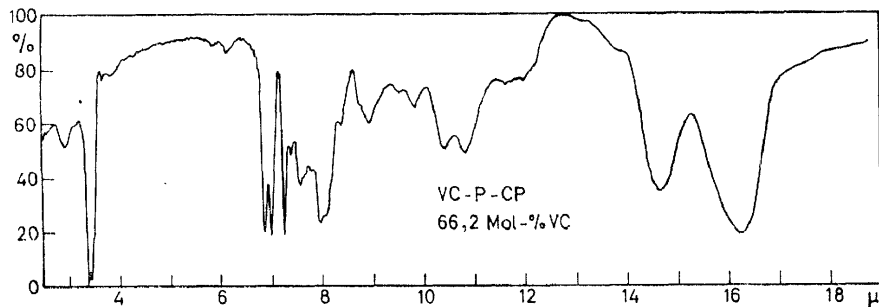
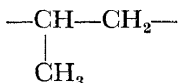


Abb. 18. IR-Spektrum eines bei tiefen Temperaturen hergestellten Vinylchlorid-Propylen-Copolymeren mit 66 Mol-Prozent Vinylchlorid-Einheiten

Copolymeren analog ist. Den Grenzfall alternierender 1:1-Copolymeren erreicht man mit einem hohen Überschuß an Propylen im Monomergemisch; das Produkt ist relativ niedermolekular.

Die IR-Spektren dieser Copolymeren sind wiederum durchaus keine Superposition der Spektren der Homopolymeren. Am IR-Spektrum eines propenreichen Copolymeren (Abb. 18) fällt zunächst die symmetrische CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung bei etwa  $1375\text{ cm}^{-1}$  ( $7,27\ \mu$ ) und die Abwesenheit einer nennenswerten Absorption bei  $1160\text{ cm}^{-1}$  ( $8,6\ \mu$ ) auf; es liegen also tatsächlich isolierte



Einheiten im Copolymeren vor. (Die Bedeutung einer schwachen Schulter bei  $1160\text{ cm}^{-1}$  ist noch ungewiß.) Andererseits muß auf Grund der Zusammensetzung des Copolymeren (66 Mol-Prozent Vinylchlorid) auch ein Teil der VC-Einheiten isoliert zwischen Propeneinheiten stehen. Dies müßte sich, wenn eine Analogie zu den VC-VDC-Copolymeren besteht, in einer Rotverschiebung der CH<sub>2</sub>-Schaukelschwingung im Bereich von  $1250\text{ cm}^{-1}$  ausdrücken. In der Tat findet sich in den Spektren von VC-Propylen-Copolymeren eine Absorption bei etwa  $1233\text{ cm}^{-1}$  ( $8,1\ \mu$ ) die mit zunehmendem Gehalt des Copolymeren an Propeneinheiten intensiver wird; gleichzeitig nimmt die Intensität der Bande bei  $1255\text{ cm}^{-1}$  ( $7,98\ \mu$ , VC-Sequenzen) ab. Wir vermuten also in der Bande bei  $1233\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Schwingung isolierter VC-Einheiten.

Die IR-Spektren der VC-Propylen-Copolymeren weichen auch im Bereich der C—Cl-Streckschwingungen deutlich vom Spektralverhalten des PVC ab. Die Frequenz dieser Schwingungen wird bestimmt durch Art

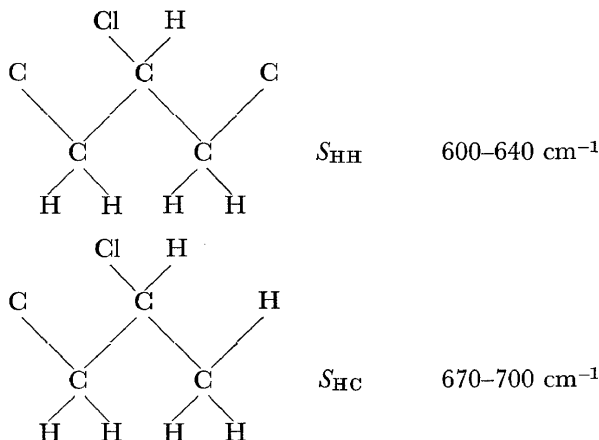
und Konformation der Substituenten an den C-Atomen, die direkt benachbart zur CHCl-Gruppe stehen. *Tabelle 6* zeigt die Zuordnung der  $\nu(\text{C—Cl})$ -Schwingungen des PVC nach Krimm *et al.*<sup>82,83</sup> sowie Shimanouchi und

*Tabelle 6.* Zuordnung der C—Cl-Streckschwingungen in Polyvinylchlorid nach Krimm *et al.*<sup>82,83</sup> sowie Shimanouchi und Tasumi<sup>84,85</sup> (Zahlenangaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

<i>Shimanouchi und Tasumi</i>	Zuordnung†	<i>Krimm et al.</i>	Zuordnung†
690 } 680 } 638 }	i, a (3-zähl. Helix) oder ataktisch-amorph s, k; ebene zickzack-Kette	693 } 685 } 640 } 638 } 615 } 604 }	$S_{\text{HC}}$ , a; verwinkelte Kette $S_{\text{HH}}$ , s, k; ebene zickzack-Kette $S'_{\text{HH}}$ , a; verwinkelte Kette $S_{\text{HH}}$ , a; ebene zickzack-Kette $S_{\text{HH}}$ , s, k; ebene zickzack-Kette

† s = syndiotaktisch, i = isotaktisch, a = amorph, k = kristallin

Tasumi<sup>84,85</sup>. Hierin bedeutet  $S_{\text{HH}}$ , daß in *trans*-Stellung zu beiden Seiten der C—Cl-Bindung H-Atome stehen;  $S_{\text{HC}}$  bedeutet ein H- und ein C-Atom *trans* zu C—Cl:



Eine Diskrepanz in den Zuordnungen der beiden Forschergruppen besteht hinsichtlich der Absorptionen im Bereich von etwa  $635 \text{ cm}^{-1}$  ( $15,73 \mu$ ) bis  $640 \text{ cm}^{-1}$  ( $15,6 \mu$ ). Nach Krimm *et al.* tragen zu der Absorption in diesem Bereich zwei Schwingungsformen bei, nämlich die  $\nu(\text{C—Cl})$ -Schwingung in amorphen Bereichen (verwinkelte Kette) und eine weitere  $\nu(\text{C—Cl})$ -Schwingung aus syndiotaktischen und kristallinen Bereichen (ebene Zickzack-Kette). Tasumi und Shimanouchi finden lediglich die letztere Komponente.

An den Spektren der bei tiefen Temperaturen hergestellten VC-Propylen-Copolymeren ist zu beobachten, daß mit zunehmendem Gehalt an Propyleneinheiten die Bande bei  $638 \text{ cm}^{-1}$  ( $15,67 \mu$ ) schwächer wird und bei Copolymeren mit etwa 35 Mol-Prozent Propylen verschwunden ist. Gleichzeitig verschwindet auch die Absorption bei  $693 \text{ cm}^{-1}$  ( $14,4 \mu$ ); da die Banden des reinen PVC bei  $685 \text{ cm}^{-1}$  und  $693 \text{ cm}^{-1}$  nicht aufgelöst sind,



drückt sich das bei den Copolymeren zu beobachtende Verschwinden der letzteren Absorption lediglich in einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach  $685\text{ cm}^{-1}$  ( $14,6\ \mu$ ) aus (Abb. 18 und 19). Eine plausible Erklärung für diese Beobachtung konnte nach nicht gefunden werden. Sicher jedoch gehören die in den Spektren von propylenreichen Copolymeren noch zu beobachtenden  $\nu(\text{C—Cl})$ -Schwingungen zu kurzen VC-Sequenzen und isolierten VC-Einheiten in amorphen Strukturen.

Eine ausführliche Untersuchung der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung in PVC und VC-VDC-Copolymeren stammt von Germar, Hellwege und Johnson<sup>98</sup>. Diese Autoren ordnen die Bande bei  $1428\text{ cm}^{-1}$  ( $6,99\ \mu$ ) ebenen syndiotaktischen und die bei  $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $6,96\ \mu$ ) verwinkelten iso- und syndiotaktischen

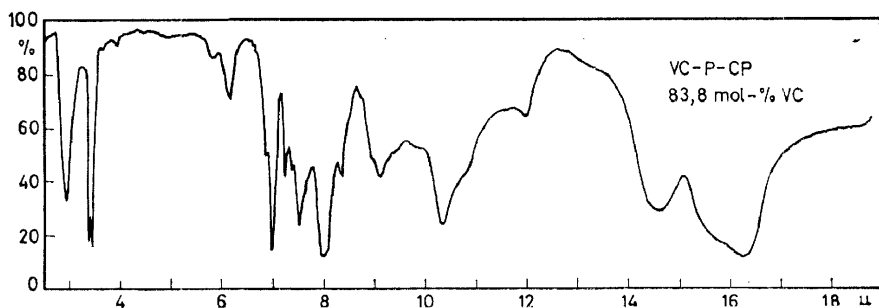
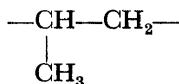


Abb. 19. IR-Spektrum eines bei tiefen Temperaturen hergestellten Vinylchlorid-Propylen-Copolymeren mit 84 Mol-Prozent Vinylchlorid-Einheiten

VC-Ketten zu. In den Spektren der VC-Propylen-Copolymeren nimmt mit steigendem Propylengehalt die Bande bei  $1428\text{ cm}^{-1}$  gleichlaufend mit der  $\nu(\text{C—Cl})$ -Schwingung bei  $638\text{ cm}^{-1}$  ab und ist in den Spektren von Copolymeren mit mehr als 30 Mol-Prozent Propyleneinheiten verschwunden. Andererseits nimmt mit zunehmendem Gehalt des Copolymeren an Propyleneinheiten die  $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingung der zwischen VC-Einheiten isolierten



Struktur bei etwa  $1455\text{ cm}^{-1}$  ( $6,87\ \mu$ ) an Intensität zu und verschiebt sich bei länger werdenden VC-Sequenzen von  $1455\text{ cm}^{-1}$  (6 Mol-Prozent Propylen) nach  $1460\text{ cm}^{-1}$  (35 Mol-Prozent Propylen). Tabelle 7 zeigt die von uns getroffene Zuordnung der  $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingungen in VC-Propylen-Copolymeren.

Noch eine weitere Bande des PVC ändert sich bei den Copolymeren in charakteristischer Weise: die Pendelschwingung (rocking) der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $965\text{ cm}^{-1}$  ( $10,35\ \mu$ ). Die Intensität dieser Bande nimmt mit zunehmendem Gehalt der Copolymeren an Propyleneinheiten ab; gleichzeitig entsteht eine neue Bande bei  $925\text{ cm}^{-1}$  ( $10,81\ \mu$ ). Da die Pendelschwingung

der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $\text{CH}_3$ -rocking) bei isolierten Propylen gruppen bei niedrigerer Frequenz zu erwarten ist als für Polypropylensequenzen ( $975 \text{ cm}^{-1}$ ), schreiben wir diese letztere Bande bei  $925 \text{ cm}^{-1}$  dieser Schwingungsform zu. Hierfür spricht auch, daß die Intensität dieser Bande etwa proportional dem Propylengehalt des Copolymeren zunimmt.

Mit zunehmendem Gehalt des Copolymeren an Propyleneinheiten nehmen die  $\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ -Sequenzen ab (Verringerung der Absorption bei  $965 \text{ cm}^{-1}$ ). Gleichzeitig nimmt die Zahl der  $\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ -Sequenzen zu; es ist also noch mit dem Auftreten einer  $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Schwingung

Tabelle 7. Zuordnung der  $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingungen in Vinylchlorid-Propylen-Copolymeren

Lage der Bande		Zuordnung
$\text{cm}^{-1}$	$\mu$	
1427	7,01	Syndiotaktische, ebene PVC-Sequenzen
1434	6,97	Iso- und syndiotaktische, verwinkelte PVC Sequenzen
1455	6,87	$\left[ -(\text{VC})_m-\text{P}-(\text{VC})_n- \right]_x$ (Violettverschiebung bei größer werdendem $m$ und $n$ )
1460	6,85	

zu rechnen, die dieser letzteren Gruppierung zuzuordnen ist. Tatsächlich findet sich eine Bande bei  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , die nur in den Spektren der Copolymeren auftritt und deren Intensität mit dem Propylengehalt zunimmt.

### Äthylen-Propylen-Copolymere

*Quantitative Bestimmung der beiden Komponenten.*—Die Kenntnis der Zusammensetzung von Äthylen-Propylen-Copolymeren ist Voraussetzung für die Untersuchung der Segmentlängen-Verteilung. Die IR-spektroskopischen Methoden für die Analyse dieser Copolymeren seien daher im folgenden tabellarisch zusammengefaßt. Unter der großen Zahl von Veröffentlichungen zu diesem Problem verdient die kritische Arbeit von Corish und Tunnicliffe<sup>87</sup> besondere Beachtung.

Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung der für die Bestimmung des Propylengehaltes verwendbaren Absorptionsbanden. Verhältnismäßig zuverlässige Werte liefern die Methoden, die auf der Messung der  $\delta(\text{CH}_2)$ -Bande bei  $1380 \text{ cm}^{-1}$  an  $\text{CCl}_4$ -Lösungen des Copolymeren beruhen. Hierbei dienen "ataktisches" Kopf-Schwanz-Polypropylen und hydriertes 1,4-Polyisopren (alternierendes Äthylen-Propylen-Copolymeres) als Intensitätsstandards. Die Genauigkeit dieser Methode liegt unter günstigen Bedingungen bei etwa  $\pm 3$  Prozent; Unsicherheiten treten insbesondere bei der Wahl der Basislinie auf.

Copolymeren mit einem Äthylengehalt von mehr als 70 Prozent sind in den üblichen spektroskopischen Lösemitteln schwerlöslich und müssen als Filme spektroskopiert werden. Dabei können zusätzliche Fehler auftreten, wenn kristallinitätsempfindliche Banden gemessen werden. Besondere Sorgfalt empfiehlt sich daher bei der Auswahl der analytischen Banden für die Bestimmung der  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CH}_2$ -Gruppen, da von ihr die Genauigkeit und Anwendungsbreite der Methode bestimmt wird.

Tabelle 8. Äthylen-Propylen-CP: Bestimmung des Propylenanteils (CH<sub>3</sub>-Gruppen)

Lage der Bande		Zuordnung	Bemerkungen	Autoren
cm <sup>-1</sup>	μ			
5910	1,692	2ν(CH <sub>3</sub> )	Schlechte Auflösung	88
4396	2,275	Kombinations- schwingung	Für dicke Filme	89
1380	7,25	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	Lösungen; gute Resultate	90, 91, 87, 89, 92, 93, 94
970	10,3	CH <sub>3</sub> -rocking	Bei Anwesenheit von <i>trans</i> -Vinylengruppen Fehler	87, 89, 39
1155	8,65	CH <sub>3</sub> -wagging	—	87, 95, 96, 97, 39

Tabelle 9 zeigt die von einer Reihe von Autoren für die Bestimmung von CH<sub>2</sub>-Gruppen in Äthylen-Propylen-Copolymeren verwendeten Absorptionsbanden. Recht zuverlässig ist die kürzlich von Lomonte und Tirpak<sup>98</sup> beschriebene Methode zur Bestimmung längerer Methylensequenzen in Copolymeren. Sie beruht auf der Messung der Absorptionsbande bei 720 cm<sup>-1</sup>: Filme, die zum Kristallisieren neigen, werden bei 180°C gemessen. Bei Zimmertemperatur gemessene Spektren von Copolymeren mit langen CH<sub>2</sub>-Sequenzen ergeben einen zu geringen Gehalt an CH<sub>2</sub>-Sequenzen, da die kürzeren CH<sub>2</sub>-Sequenzen in den Copolymeren eine geringere Kristallisationsneigung zeigen als das Polyäthylen in dem zur Eichung der Methode verwendeten Polymerengemisch. Auf dieser Beobachtung beruht im übrigen eine Methode zur Unterscheidung zwischen Polymerengemischen aus Polyäthylen und Polypropylen einerseits und Block-Copolymeren andererseits.

Sehr genau sind die Methoden, die unter Verwendung radioaktiv markierter Copolymeren (<sup>14</sup>C-markiertes Äthylen) geeicht wurden<sup>89,93,96,99</sup>; die Fehlergrenze liegt bei ±1 Prozent. Hiernach läßt sich jede Art von Äthylen-Propylen-Copolymeren analysieren, unabhängig vom Kristallinitätsgrad der Probe, wenn die geeichten und die zu untersuchenden Proben nach demselben Polymerisationsprozeß hergestellt wurden. Bei diesen Methoden wird allerdings die Möglichkeit eines geringen Verzweigungsgrades in den Methylensequenzen vernachlässigt.

Tabelle 9. Äthylen-Propylen-Copolymer; Bestimmung des Anteils an Methylengruppen

Lage der Bande		Zuordnung	Bemerkungen	Autoren
cm <sup>-1</sup>	μ			
5670	1,764	2ν(CH <sub>2</sub> )	Für dicke Filme	88
4310	2,32	Kombinations- schwingung		90, 87, 89
4255	2,35	Kombinations- schwingung		89
2924	3,42	ν(CH <sub>2</sub> )	Sehr gut geeignet (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -Sequenzen mit n > 4; amorphe Proben	90
1460	6,85	δ(CH <sub>2</sub> )		87, 89, 93
720	13,9	ρ(CH <sub>2</sub> )		95, 98

Im Bandenkomplex der Äthylen-Propylen-Copolymeren zwischen  $782\text{ cm}^{-1}$  ( $12,8\ \mu$ ) und etwa  $690\text{ cm}^{-1}$  ( $14,5\ \mu$ ) stecken die Pendel-(rocking-) Schwingungen der Methylensequenzen. Nach Ciampelli *et al.*<sup>90</sup> erhält man jedoch auch bei Integration über den ganzen Bandenkomplex keine befriedigenden Ergebnisse für den  $\text{CH}_2$ -Gehalt der Proben, da die Extinktionskoeffizienten der für die verschiedenen Sequenzlängen charakteristischen Banden nicht gleich sind (bezogen auf  $\text{CH}_2$ ).

Der Einfluß der Kristallinität auf manche der analytischen Banden läßt sich durch Messung oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinen Bereiche ausschalten. Ungenauigkeiten in der Messung der Schichtdicke machen sich besonders bei intensiven analytischen Banden bemerkbar [Fehler bis zu  $\pm 10$  Prozent; man begegnet ihnen durch die Verwendung von Extinktionsverhältnissen (*Tabelle 10*)].

*Bestimmung der Segmentlängen in Äthylen-Propylen-Copolymeren.*—(i) Methylensequenzen. Unter allen binären Copolymeren sind wohl die Äthylen-Propylen-Copolymeren am gründlichsten auf die Länge der homopolymeren Segmente und auf deren Verteilung in der Kette untersucht worden. Die  $\text{CH}_2$ -Pendel-(rocking-) Schwingung tritt im Bereich zwischen  $850\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  auf, und zwar umso langwelliger, je länger die Methylensequenz ist.  $(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen mit  $n = 1, 2, 3, 4$  und  $n \geq 5$  lassen sich an diesem Merkmal unterscheiden, sofern die gegenseitige Überlappung nicht zu groß ist oder nicht anderweitige Maskierung auftritt. Auch quantitative Aussagen sind innerhalb gewisser Grenzen möglich.

Die Lage der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung ist nicht nur von der Länge der Methylensequenz, sondern auch etwas von der Art der begrenzenden Gruppen abhängig. Eine Anzahl von Autoren untersuchte deshalb Verbindungen des Typs  $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  und  $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}'$  ( $\text{R} \neq \text{R}' \neq \text{CH}_3$ ).

McMurry und Thornton<sup>100</sup> untersuchten eine große Zahl verschiedener Kohlenwasserstoffe im gesamten Bereich des MIR Harvey und Ketley<sup>101</sup> untersuchten zur Identifizierung von Kurzkettenverzweigungen in Polykohlenwasserstoffen die Absorptionsbanden der Seitenketten von Poly-1-penten, -hexen, -hepten und -octen; eine ähnliche Untersuchung stammt von Iogansen<sup>102</sup>. *Tabelle 11* zeigt die von den obengenannten Autoren erhaltenen Ergebnisse für den KW-Typ  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{R}$ . Hieraus ist ersichtlich, daß die Lage der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung in charakteristischer Weise von der Art der Verzweigung der begrenzenden Strukturen abhängig ist. Dieser Einfluß der Gruppen, zwischen denen die Methylensequenzen eingeschlossen sind, wird umso geringer, je länger diese  $\text{CH}_2$ -Sequenzen sind.

Die Methylensequenzen in Äthylen-Propylen-Copolymeren entsprechen dem Typ  $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{R}'$ . In den letzten Jahren wurden daher von mehreren Forschergruppen Modellverbindungen für Äthylen-Propylen-Copolymere untersucht; die Ergebnisse finden sich in *Tabelle 12*.

Die Interpretation der Spektren von Äthylen-Propylen-Copolymeren anhand dieser Ergebnisse erwies sich als nicht ganz einfach. Einmal sind die Absorptionsbanden im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung zu einer komplexen Bande miteinander verschmolzen, zum andern hängt die Art der Verknüpfung der Äthylen- und Propyleneinheiten von der Art des verwendeten

Tabelle 10. Extinktionsquotienten für die Bestimmung der Zusammensetzung von Äthylen-Propylen-Copolymeren

Extinktionsquotienten		Bemerkungen	Autoren
cm <sup>-1</sup>	$\mu$		
1380; 1460	7,25; 6,85	Liefert genaueste Werte Liefert gute Ergebnisse Banden bei 1156 cm <sup>-1</sup> und 970 cm <sup>-1</sup> wesentlich schwächer als Bande bei 1460 cm <sup>-1</sup> ; analytische Banden daher nicht am gleichen Film meßbar Nur für statist. Copolymere mit 30-70 Prozent Propyleneinheiten und bei gleichem Polymerisationsverfahren für alle Proben  Für dicke Filme  Gute Werte für dicke Filme	91, 87
1380; 2924	7,25; 3,42		90
1156; 1460	8,65; 6,85		87
970; 1460	10,3; 6,85		87
1156; 720	8,65; 13,9		89, 95, 97
1156; 4310	8,65; 2,32		90, 87
4396; 4329	2,75; 2,31		89
4396; 4255	2,75; 2,35		89
5910; 5670	1,69; 1,76		88

Tabelle 11. Lage der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Sequenzlänge und von der Art der die  $\text{CH}_2$ -Sequenzen einschließenden Gruppen; KW-Typ  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{R}$

Sequenzlänge, $n$	Modellverbindung	McMurray und Thornton <sup>100</sup>	Logansen <sup>102</sup>	Harvey und Kelley <sup>101</sup>
1	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ $\left( \begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	785-780 776-770	782	769-760 785
2	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \left( \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \quad   \\ (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \end{array} \right)_n \end{array}$	743-734	739	740 724
3	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \left( \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \quad   \\ (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array} \right)_n \end{array}$	729-726	728	723

<i>Sequenzlänge, n</i>	<i>Modellverbindung</i>	<i>McMurray und Thornton<sup>100</sup></i>	<i>Iogansen<sup>102</sup></i>	<i>Harvey und Kelley<sup>101</sup></i>
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\   \\ (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \end{array}$	726-724	724,5	722
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\   \\ (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \end{array}$	724-723	724,5	722
6 und mehr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-) \\   \\ (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \end{array}$	724-722	721	721

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

Katalysators ab. Außerdem wurden von manchen Autoren für die Zuordnung der bei Copolymeren gefundenen Banden die Ergebnisse an Kohlenwasserstoffen vom Typ  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{R}$  benützt (Tabelle 11), die deutlich von den an KW vom Typ  $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{R}'$  gewonnenen (Tabelle 12) abweichen. So haben z.B. Natta *et al.*<sup>103</sup> sowie Veerkamp und Veermans<sup>104</sup> das Spektrum eines mit  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{AlR}_3$  gewonnenen, etwa äquimolaren Copolymeren so gedeutet, daß das Copolymer neben längeren  $\text{CH}_2$ -Sequenzen einen hohen Anteil an  $(\text{CH}_2)_3$ -Sequenzen enthalte. Diese Deutung beruhte auf der Annahme, daß die Bande bei  $13,7 \mu$  ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ) den  $(\text{CH}_2)_3$ -Sequenzen zuzuordnen sei. Etwa zu gleicher Zeit erschien

Tabelle 12. Lage der  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung in Abhängigkeit von der Sequenzlänge in Modellverbindungen für Äthylen-Propylen-Copolymer; KW-Typ  $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{R}'$

Sequenzlänge, $n$	Modellsubstanz	Autoren	Bandenlage	
			$\text{cm}^{-1}$	$\mu$
1	Ataktisches Polypropylen	107	815	12,27
2	2,5-Dimethylhexan	105	753	13,28
	2,2,5,5-Tetramethylhexan	104	752	13,20
3	Altern. Äthylen-Buten-2-Copolymeres	104	752	13,30
	Hydr. Poly-2,3-dimethylbutadien	107, 108	752	13,30
	2,6,10,14-Tetramethylpentadekan	105	752	13,30
	Squalan	107	735	13,61
	Hydriertes Polyisopren	107	735	13,61
4	2,7-Dimethyloctan	105	739	13,53
	Squalan, kompensiert mit 2,6,10,14-tetramethylpentadekan	105	728	13,73
5	<i>n</i> -Heptan	107	722	13,85
8	<i>n</i> -Dekan	107	721	13,87

jedoch eine Arbeit von Van Schooten, Duck und Berkenbosch<sup>105</sup>, aus der hervorging, daß die Absorptionsbanden bei  $750 \text{ cm}^{-1}$  ( $13,33 \mu$ ) und  $730 \text{ cm}^{-1}$  ( $13,7 \mu$ ) Sequenzen von 2 und 4 Methylengruppen zuzuordnen sind. Es muß also angenommen werden, daß bei Copolymeren mit etwa äquimolaren Mengen an Äthylen und Propylen in der Kette die alternierenden Einheiten überwiegend so zustandekommen, daß das Äthylen zwischen zwei Propyleneinheiten in Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Anordnung sitzt, und nicht etwa zwischen zwei Propyleneinheiten in Kopf-Schwanz-Anordnung (hydriertes Polyisopren). In einer späteren Arbeit von Van Schooten und Mostert<sup>106</sup> konnte außerdem gezeigt werden, daß die amorphe Fraktion von Polypropylen, das mit Vanadyl-Katalysatoren hergestellt wurde, nicht gänzlich in Kopf-Schwanz-Verknüpfung vorliegt, sondern 5–15 Prozent Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Einheiten enthält. Diese verraten sich durch Absorptionen bei  $13,3 \mu$  ( $752 \text{ cm}^{-1}$ ) und etwa  $9 \mu$  ( $1111 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Arbeit von Van Schooten, Duck und Berkenbosch<sup>105</sup> blieb allerdings nicht unwidersprochen; Bucci und Simonazzi<sup>107</sup> bezweifeln nämlich das Vorkommen von  $(\text{CH}_2)_4$ -Segmenten. Eine endgültige Entscheidung dürfte durch Messung der Protonenresonanzen in diesen Copolymeren herbeizuführen sein.



Tabelle 13. (CH<sub>2</sub>)-Sequenzen in Äthylen-Propylen-Copolymeren: Lage der Pendelschwingung (rocking vibration)

Sequenz	$\nu^{\max.}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda^{\max.}$ ( $\mu$ )	Struktur	Art der Verknüpfung
1	815	12,25	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	PP in Kopf-Schwanz-Verknüpfung
2	752	13,3	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	2 P in Schwanz-Schwanz-Verkn. oder 1 Ä zwischen 2 P in K-K-Verknüpfung
3	735	13,6	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1 Ä zwischen 2 P in K-S
4	728	13,7	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1 Ä zwisch. 2 P in S-S
5	722	13,83	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	2 Ä zwisch. 2 P in K-K 2 Ä zwisch. 2 P K-S

Tabelle 13 gibt eine Zusammenstellung der an Äthylen-Propylen-Copolymeren beobachteten Absorptionsbanden zwischen  $800\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho\text{CH}_2$ ) samt den Strukturen, denen sie am wahrscheinlichsten zuzuordnen sind.

Bucci und Simonazzi<sup>107</sup> verglichen die von Natta *et al.*<sup>103</sup> aus den Copolymerisationsparametern berechneten Werte für die Verteilung der Segmentlängen in Äthylen-Propylen-Copolymeren mit ihren experimentall

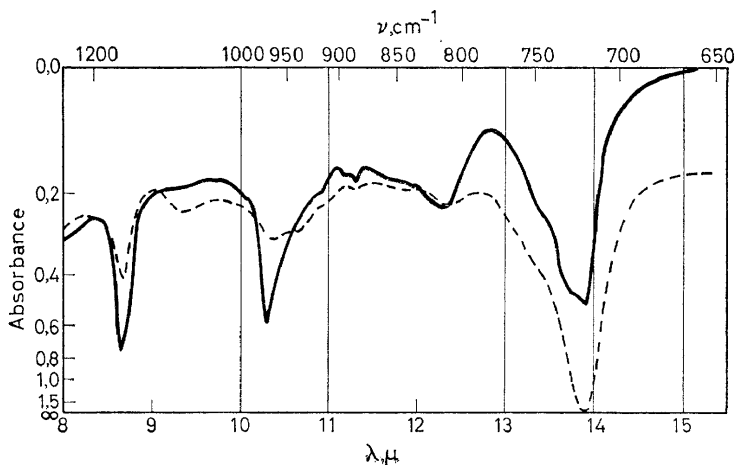


Abb. 20. Einfluß der Sequenzlängen auf das IR-Spektrum von Äthylen-Propylen-Copolymeren (nach Natta *et al.*<sup>99</sup>); — lange Propylensequenzen, ---- kurze Propylensequenzen

ermittelten Verteilungskurven und fanden volle Übereinstimmung. Den Anteil von Segmenten verschiedener Länge am Aufbau der Copolymeren bestimmten die Autoren folgendermaßen:

Zunächst wurde der Bandenkomplex für die  $(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen ( $n \geq 2$ ) graphisch separiert, um den Anteil der einzelnen Banden an den Intensitäten der benachbarten Banden zu ermitteln. Bandenformen und -intensitäten wurden aus den Spektren von Vergleichsverbindungen gewonnen. Die durch die Separierung gewonnenen Extinktionswerte (für eine gegebene Schichtdicke) wurden gegen den Molgehalt an Propylen im Copolymeren abgetragen; damit erhält man die Abhängigkeit der Konzentration an Segmenten verschiedener Länge in der Kette von der molaren Zusammensetzung des Copolymeren. Die Summierung über alle Segmentlängen beider Monomeren muß 100 Prozent ergeben; die Autoren fanden Abweichungen von etwa  $\pm 10$  Prozent, was ein sehr gutes Ergebnis für solch ungenaue Operationen ist.

(ii) *Propylensequenzen.* Kürzere isotaktische Propylensequenzen zeigen keine Neigung zur Helixbildung; in Äthylen-Propylen-Copolymeren treten die charakteristischen Banden dieser Helices ("Kristallinitätsbanden") erst bei sehr hohen Gehalten an Propylen auf. Umgekehrt sind Äthylensequenzen mit mehr als etwa 15  $\text{CH}_2$ -Gruppen kristallisationsfähig; in den Spektren von Copolymeren mit mehr als etwa 80 Prozent Äthylen spaltet die  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung deutlich in Komponenten bei  $720\text{ cm}^{-1}$  und  $730\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Segmentlängenverteilung kürzerer Propylensequenzen läßt sich jedoch aus Form und Intensität der Absorptionsbande bei etwa  $970\text{ cm}^{-1}$  ( $10,3\ \mu$ ) abschätzen<sup>39,61</sup>. Wie schon erwähnt, rückt diese Bande mit zunehmender Länge der Methylensequenzen zwischen den  $\text{CHCH}_3$ -Gruppen etwas ins Langwellige; im Spektrum des hydrierten 1,4-Polyisoprens (alternerendes Äthylen-Propylen-Copolymeres liegt sie z.B. bei  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $10,75\ \mu$ ). *Abb. 20* (nach Natta *et al.*<sup>39</sup>) zeigt, daß die Bande bei  $10,3\ \mu$  auf Kosten neuer Absorptionen an der langwelligen Bandenflanke schwächer wird, wenn nur noch kurze Propylensequenzen oder gar isolierte Propyleneinheiten zwischen langen Methylensequenzen auftreten.

Nach einer Untersuchung von König und van Roggen<sup>61</sup> an Polypropylenen unterschiedlichen Ordnungsgrades ist diese Bande offenbar auch etwas von der Länge der Kopf-Schwanz-Sequenzen abhängig, und zwar in dem Sinne, daß bei längerwerdenden isotaktischen Kopf-Schwanz-Sequenzen die Absorptionen an der langwelligen Bandenflanke verschwinden; gleichzeitig nimmt die Breite der Bande bei  $10,3\ \mu$  ab.

Die Symmetrie der Bande bei  $10,3\ \mu$  und der Grad der sterischen Regelmäßigkeit stehen nach Ansicht der Autoren in einem direkten Zusammenhang; insbesondere werden Isotaktizitätsgrad und Gehalt an Helixstrukturen gleichgesetzt. Diesen Auffassungen kann auf Grund der jüngst veröffentlichten Ergebnisse einer Anzahl von Autoren nicht gefolgt werden. Bei richtiger Interpretation der Ergebnisse dürfte diese Methode bei der Sequenzanalyse jedoch von Bedeutung sein. Da ataktisches Polypropylen außer Kopf-Schwanz-Einheiten auch andere Strukturen enthält<sup>106</sup>, ist der in integralen Extinktionen gemessene Asymmetriegrad dieses Bandenkomplexes vermutlich ein Maß für die Länge der Kopf-Schwanz-Einheiten in Polypropylen oder Äthylen-Propylen-Copolymeren, unabhängig von der sterischen Regelmäßigkeit innerhalb der Propylensegmente.

*Zu unseren eigenen spektroskopischen Untersuchungen haben Frau Christel Rüber und die Herren U. Pohl, R. Schürmann und J. Denaxas wesentlich beigetragen. Dank gebührt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung unserer Arbeit.*

## Literatur

- <sup>1</sup> W. W. Coblenz. "Investigations of Infrared Spectra, Part I: Infrared Absorption Spectra". *Bulletin No. 35*. Carnegie Institute Publication, Washington, D.C. (1905).
- <sup>2</sup> R. B. Barnes. *Phys. Rev.* **39**, 562 (1932).
- <sup>3</sup> R. Stair und W. W. Coblenz. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **15**, 295 (1935).
- <sup>4</sup> H. W. Thompson und P. Torkington. *J. Chem. Soc.* **1944**, 597.
- <sup>5</sup> H. W. Thompson und P. Torkington. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A184**, 3, 21 (1945).
- <sup>6</sup> H. W. Thompson und P. Torkington. *Trans. Faraday Soc.* **41**, 246 (1945).
- <sup>7</sup> G. B. B. M. Sutherland und A. V. Jones. *Discussions Faraday Soc.* **9**, 281 (1950).
- <sup>8</sup> G. B. B. M. Sutherland und H. W. Thompson. *Trans. Faraday Soc.* **41**, 174 (1945).
- <sup>9</sup> G. B. B. M. Sutherland und H. A. Willis. **41**, 181 (1945).
- <sup>10</sup> G. B. B. M. Sutherland und A. V. Jones. *Nature* **160**, 567 (1947).
- <sup>11</sup> H. Röplke und W. Neudert. *Z. Anal. Chem.* **170**, 78 (1959).
- <sup>12</sup> D. Hummel. *Farbe Lack* **62**, 529 (1956).
- <sup>13</sup> R. T. O'Connor, E. F. Dupre, und E. R. McCall. *Anal. Chem.* **29**, 998 (1957).
- <sup>14</sup> R. G. Devaney und A. L. Thompson. *Appl. Spectry.* **12**, 154 (1958).
- <sup>15</sup> V. J. Coates, A. Offner und E. H. Siegler. *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 984 (1953).

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE VON MAKROMOLEKELN

- <sup>16</sup> G. Caroti und J. H. Dusenbury. *Nature* **178**, 162 (1956).  
<sup>17</sup> H. G. Krüger und H. Volkmann. *Z. Physik* **173**, 78 (1963).  
<sup>18</sup> M. Sparagana und W. B. Mason. *Anal. Chem.* **34**, 242 (1962).  
<sup>19</sup> R. W. Hannah. *Appl. Spectry.* **17**, 23 (1963).  
<sup>20</sup> F. Fahrenfort. *Spectrochim. Acta* **17**, 698 (1961).  
<sup>21</sup> R. L. Harris und G. R. Svoboda. *Anal. Chem.* **34**, 1655 (1962).  
<sup>22</sup> R. J. McGowan. *Anal. Chem.* **35**, 1664 (1963).  
<sup>23</sup> C. A. Lucchesi. *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.* **35**, 975 (1963).  
<sup>24</sup> B. Sherman. *Appl. Spectry.* **18**, 7 (1964).  
<sup>25</sup> P. J. Corish. *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 86 (1960); **5**, 53 (1961); **7**, 727 (1963).  
<sup>26</sup> C. Y. Liang und S. Krimm. *J. Polymer Sci.* **27**, 241 (1958).  
<sup>27</sup> R. Yamadera. *J. Polymer Sci.* **50**, S4 (1961).  
<sup>28</sup> H. Kämmerer, F. Rocaboy, K.-G. Steinfert, und W. Kern. *Makromol. Chem.* **53**, 80 (1962).  
<sup>29</sup> K. Iimura, R. Endo und M. Takeda. *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 874 (1964).  
<sup>30</sup> J. J. Fox und A. E. Martin. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A175**, 208 (1940).  
<sup>31</sup> L. H. Cross, R. B. Richards, und H. A. Willis. *Discussions Faraday Soc.* **9**, 235 (1950).  
<sup>32</sup> A. H. Willbourn. *J. Polymer Sci.* **34**, 569 (1959).  
<sup>33</sup> G. Schnell. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* **70**, 297 (1966).  
<sup>34</sup> D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri und F. Ciampelli. *Chim. Ind. (Milano)* **41**, 758 (1959).  
<sup>35</sup> J. L. Binder. *J. Polymer Sci.* **A1**, 47 (1963).  
<sup>36</sup> J. L. Binder. *J. Polymer Sci.* **A1**, 37 (1963).  
<sup>37</sup> J. L. Binder und H. C. Ransaw. *Anal. Chem.* **29**, 503 (1957).  
<sup>38</sup> E. O. Schmalz und G. Geiseler. *Z. Anal. Chem.* **191**, 1 (1962).  
<sup>39</sup> G. Natta, A. Valvassori, F. Ciampelli, und G. Mazzanti. *J. Polymer Sci.* **A3**, 1 (1965).  
<sup>40</sup> D. Doskočilová, J. Štokr, E. Votavová, B. Schneider und D. Lím. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965*, Paper 200 (1965).  
<sup>41</sup> D. Doskočilová, J. Štokr, B. Schneider, H. Pivcová, M. Kolínský, J. Petránek, und D. Lím. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965*, Paper 5 (1965).  
<sup>42</sup> G. Bodor, M. Grell und L. Radics. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965*, Paper A611 (1965).  
<sup>43</sup> E. Lombardi, A. Segre, A. Zambelli, A. Marinangeli und G. Natta. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965*, P495.  
<sup>44</sup> C. Y. Liang, M. R. Lytton, und C. T. Boone. *J. Polymer Sci.* **54**, 523 (1961).  
<sup>45</sup> V. L. Folt, J. T. Shipman, und S. Krimm. *J. Polymer Sci.* **61**, S17 (1962).  
<sup>46</sup> E. H. Immergut, G. Kollmann, und A. Malatesta. *J. Polymer Sci.* **51**, S57 (1961).  
<sup>47</sup> P. G. Schmidt. *J. Polymer Sci.* **A1**, 2317 (1963).  
<sup>48</sup> G. Zerbi, M. Gussoni, und F. Ciampelli. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965*, Paper 567 (1965).  
<sup>49</sup> A. D. Ketley und M. C. Harvey. *J. Org. Chem.* **26**, 4649 (1961).  
<sup>50</sup> T. Miyazawa. *J. Polymer Sci.* **C7**, 59 (1964).  
<sup>51</sup> T. Miyazawa und Y. Ideguchi. *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 1065 (1964).  
<sup>52</sup> H. Krömer. *Das Schwingungsspektrum des isotaktischen Polypropylens Dis. Naturwiss. Math. Fakultät Univ. Freiburg* (1964).  
<sup>53</sup> R. G. Quynn, J. L. Riley, D. A. Young, und H. D. Noether. *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 166 (1959).  
<sup>54</sup> C. Y. Liang und F. G. Pearson. *J. Mol. Spectry.* **5**, 290 (1960).  
<sup>55</sup> J. P. Luongo. *J. Appl. Polymer Sci.* **3**, 302 (1960).  
<sup>56</sup> J. Majer. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **26**, 1756 (1961).  
<sup>57</sup> A. Kotskina und M. Grell. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965*, Paper 392 (1965).  
<sup>58</sup> M. P. McDonald und I. M. Ward. *Polymer* **2**, 341 (1961).  
<sup>59</sup> I. I. Brader. *J. Appl. Polymer Sci.* **3**, 370 (1960).  
<sup>60</sup> B. Z. Volchek und Zh. N. Robberman. *Vysokomolekul Soedin.* **2**, 1157 (1960).  
<sup>61</sup> J. L. König und A. Van Roggen. *J. Appl. Polymer Sci.* **9**, 359 (1965).  
<sup>62</sup> C. G. Cannon. *J. Chem. Phys.* **24**, 491 (1956).  
<sup>63</sup> S. Krimm. *J. Chem. Phys.* **23**, 1371 (1955).  
<sup>64</sup> Ju. N. Chirgadze. *Biofizika* **7**, 523 (1962).  
<sup>65</sup> D. R. Holmes, W. Bunn, und D. J. Smith. *J. Polymer Sci.* **17**, 159 (1955).

- <sup>66</sup> Y. Kinoshita. *Makromol. Chem.* **33**, 1 (1959).
- <sup>67</sup> A. Miyake. *J. Polymer Sci.* **44**, 223 (1960).
- <sup>68</sup> B. Schneider, P. Schmidt, und O. Wichterle. *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1749 (1962).
- <sup>69</sup> H. Arimoto. *J. Polymer Sci.* **A2**, 2283 (1964).
- <sup>70</sup> D. C. Vogelsong. *J. Polymer Sci.* **A1**, 1055 (1963).
- <sup>71</sup> D. Hummel und R. Schürmann. *Unveröffentlichte Ergebnisse.*
- <sup>72</sup> H. Arimoto, N. Ishibashi, M. Hirai, und Y. Chatani. *J. Polymer Sci.* **A3**, 317 (1965).
- <sup>73</sup> C. Ruscher und J. Dechant. *Faserforsch. Textiltech.* **15**, 542 (1964).
- <sup>74</sup> J. Jakeš. *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague 1965*, Paper 34 (1965).
- <sup>75</sup> J. Jokl. *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 3305 (1963).
- <sup>76</sup> D. Hummel und C. Schneider. *Kunststoffe* **50**, 427 (1960).
- <sup>77</sup> M. Iwasaki, M. Aoki, und K. Okuhara. *J. Polymer Sci.* **26**, 116 (1957).
- <sup>78</sup> S. Narita, S. Ichinohe, und S. Enomoto. *J. Polymer Sci.* **36** 389 (1959).
- <sup>79</sup> S. Enomoto. *J. Polymer Sci.* **55**, 95 (1961).
- <sup>80</sup> H. Germar. *Makromol. Chem.* **84**, 36 (1965).
- <sup>81</sup> D. Hummel, C. Schneider, und J. Denaxas. *Unveröffentlichte Ergebnisse.*
- <sup>82</sup> S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, und A. R. Berens. *J. Polymer Sci.* **A1**, 2621 (1963).
- <sup>83</sup> S. Krimm und S. Enomoto. *J. Polymer Sci.* **A2**, 669 (1964).
- <sup>84</sup> T. Shimanouchi und M. Tasumi. *Spectrochim. Acta* **17**, 755 (1961).
- <sup>85</sup> M. Tasumi und T. Shimanouchi. *Spectrochim. Acta* **17**, 731 (1961).
- <sup>86</sup> H. Germar, K. H. Hellwege, und O. Johnson. *Makromol. Chem.* **60**, 106 (1963).
- <sup>87</sup> P. J. Corish und M. E. Tunnicliffe. *J. Polymer Sci.* **C7**, 187 (1964).
- <sup>88</sup> G. Bucci und T. Simonazzi. *Chim. Ind. (Milan)* **44**, 262 (1962).
- <sup>89</sup> H. V. Drushel und F. A. Iddings. *Anal. Chem.* **35**, 28 (1963).
- <sup>90</sup> F. Ciampelli, G. Bucci, T. Simonazzi, und A. Santambrogio. *Chim. Ind. (Milan)* **44**, 489 (1962).
- <sup>91</sup> P. J. Corish. *Anal. Chem.* **33**, 1798 (1961).
- <sup>92</sup> R. J. Kelly, H. K. Garner, H. E. Haxo, und W. R. Bingham. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1**, 210 (1962).
- <sup>93</sup> G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, und G. Pajaro. *Chim. Ind. (Milan)* **39**, 733 (1957).
- <sup>94</sup> G. W. Phillips und W. L. Carrick. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 920 (1962).
- <sup>95</sup> T. Gössl. *Makromol. Chem.* **42**, 1 (1960).
- <sup>96</sup> W. E. Smith, R. L. Stoffer, und R. B. Hannan. *J. Polymer Sci.* **61**, 39 (1962).
- <sup>97</sup> P. E. Wei. *Anal. Chem.* **33**, 215, 1799 (1961).
- <sup>98</sup> J. N. Lomonte und G. A. Tirpak. *J. Polymer Sci.* **A2**, 705 (1964).
- <sup>99</sup> R. L. Stoffer und W. E. Smith. *Anal. Chem.* **33**, 1112 (1961).
- <sup>100</sup> H. L. McMurry und V. Thornton. *Anal. Chem.* **24**, 318 (1952).
- <sup>101</sup> M. C. Harvey und A. D. Ketley. *J. Appl. Polymer Sci.* **5**, 247 (1961).
- <sup>102</sup> A. V. Iogansen. *Zavodsk. Lab.* **25**, 320 (1959).
- <sup>103</sup> G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, und D. Morero. *Chim. Ind. (Milan)* **42**, 125 (1960).
- <sup>104</sup> T. A. Veerkamp und A. Veermans. *Makromol. Chem.* **50**, 147 (1961).
- <sup>105</sup> J. Van Schooten, E. W. Duck, und R. B. Berkenbosch. *Polymer* **2**, 357 (1961).
- <sup>106</sup> J. Van Schooten und S. Mostert. *Polymer* **4**, 135 (1963).
- <sup>107</sup> G. Bucci und T. Simonazzi. *J. Polymer Sci.* **C7**, 203 (1964).
- <sup>108</sup> G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, und F. Ciampelli. *Kolloid-Z.* **182**, 50 (1962).