

УДК 543.424.2
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/02>

АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ КР СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ОЛЕФИНАМИ

©Кузнецов С. М., ORCID: 0000-0002-8378-7085, SPIN-код: 5144-7999, канд. физ.-мат. наук, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук; Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, г. Москва, Россия, kuznetsovsm@kapella.gpi.ru

ANALYSIS OF POLARIZED RAMAN SPECTRA OF PROPYLENE-OLEFIN COPOLYMERS

©Kuznetsov S., ORCID: 0000-0002-8378-7085, SPIN-code: 5144-7999, Ph.D.,
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences; Federal Scientific Agronomic and Engineering Center VIM, Moscow, Russia, kuznetsovsm@kapella.gpi.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования поляризованных спектров комбинационного рассеяния (КР) света плёнок статистических сополимеров пропилена с олефинами: бутеном-1 и октеном-1 различной концентрации (от 0 до 30 мольных %). Методология исследования включала регистрацию поляризованных спектров КР в двух геометриях рассеяния при возбуждении аргон-криптоновым лазером с длиной волны 488 нм. Проведен детальный анализ спектральных характеристик в области валентных колебаний С–С связей и деформационных колебаний CH₂ и CH₃ групп. В ходе исследования установлено, что с увеличением содержания добавленного мономера происходит монотонное изменение спектральных характеристик. Показано, что более массивный мономер (октен-1) эффективнее препятствует образованию кристаллической фазы полипропилена по сравнению с бутеном-1. Основные результаты демонстрируют зависимость фазового и конформационного состава молекул сополимеров от содержания сомономеров и длины боковой цепи второго мономера. Практическая значимость работы заключается в разработке методов спектроскопического анализа структуры сополимеров, позволяющих с высокой точностью характеризовать изменения в их структуре. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов синтеза сополимеров с заданными свойствами.

Abstract. Presents the results of a study of polarized Raman spectra of films of statistical copolymers of propylene with olefins: 1-butene and 1-octene of various concentrations (from 0 to 30 mol%). The research methodology included recording polarized Raman spectra in two scattering geometries when excited by an argon-krypton laser with a wavelength of 488 nm. A detailed analysis of spectral characteristics in the region of valence vibrations of the C–C bonds and deformation vibrations of CH₂ and CH₃ groups was carried out. During the study, it was found that with an increase in the content of the added monomer, a monotonic change in spectral characteristics occurs. It has been shown that a more massive monomer (1-octene) more effectively prevents the formation of a polypropylene crystal phase compared to 1-butene. The main results demonstrate the dependence of the phase and conformational composition of copolymer molecules on the content of comonomers and the length of the side chain of the second monomer. The practical significance of the work lies in the development of methods for spectroscopic analysis of the structure of copolymers, which make it possible to characterize changes in their structure

with high accuracy. The results obtained can be used to optimize the processes of synthesizing copolymers with desired properties.

Ключевые слова: пропилен, олефины, сополимер, спектроскопия комбинационного рассеяния света, поляризованные спектры.

Keywords: propylene, olefins, copolymer, Raman spectroscopy, polarized spectra.

Быстрое развитие производства в современном обществе приводит к необходимости постоянной разработки и внедрения новых полимерных материалов с требуемым набором физико-химических свойств. Одним из наиболее эффективных и недорогих путей решения этой проблемы является модернизация и усовершенствование уже известных и хорошо отработанных технологий синтеза и последующей обработки широко используемых полимеров. К числу таких полимеров относится полипропилен (ПП), занимающий одно из ведущих мест в мире по объему производства среди полиолефиновых материалов, что объясняется его низкой себестоимостью, хорошими эксплуатационными качествами, легкостью в обработке и в повторной переработке, нетоксичностью, химической устойчивостью и другими свойствами. Введение разветвлений в ПП путем сополимеризации пропилена с олефинами позволяет целенаправленно и в широких пределах изменять свойства исходного ПП, не создавая новых производств [1-4].

Возможность модификации свойств исходного полимера основана на том факте, что в случае кристаллизующихся полимеров введение в цепь даже небольшого количества второго мономера резко ограничивает возможность кристаллизации, что приводит к значительному уменьшению степени кристалличности материала и, как следствие, к значительным изменениям в механических свойствах и к принципиально другому механизму деформации материала [1-4].

Так, в работах [2-4], для статистических сополимеров пропилена с олефинами было показано, что с уменьшением содержания пропилена модуль Юнга быстро уменьшается, а разрывное удлинение увеличивается, то есть материал становится более эластичным. Очень важно, что значительные изменения в механических характеристиках сополимеров наблюдаются уже при содержании добавленного мономера, не превышающем 10 мольных %.

Все сополимеры можно разделить на четыре группы, отличающиеся расположением звеньев в цепи: блок-сополимеры — все звенья одного типа расположены в одной или нескольких частях цепи; привитые сополимеры — основная цепь содержит мономерные звенья одного типа, ветви боковой цепи содержат звенья другого типа; чередующиеся сополимеры — звенья двух типов регулярно чередуются; статистические сополимеры — звенья двух типов расположены в цепи хаотически. Основу промышленного производства сополимеров составляет именно четвертая группа, так как, благодаря статистическому распределению звеньев сомономеров, даже при небольшом содержании второго мономера нежелательная кристаллизация гомополимеров сильно затруднена. Спектроскопия КР света является высоконформативным, быстрым и неразрушающим методом исследования структуры различных веществ и материалов, имеющим уникальные возможности для выполнения количественного анализа молекулярной и надмолекулярной структуры [5-7].

Число и расположение линий в спектрах КР даёт важную информацию о строении рассеивающих молекул. Эта информация может быть существенно расширена, если привлечь количественные данные об основных параметрах линий КР. Такими параметрами являются частота, интенсивность, ширина и состояние поляризации линий (деполяризационное

отношение). Изменение параметров съемки спектров КР (температуры и ориентации образцов, состояния поляризации возбуждающего и рассеянного света) позволяет получить дополнительные данные об исследуемых материалах.

В числе несомненных достоинств метода спектроскопии КР в отличие от других традиционных методов исследования полимеров (например, методов РСА, ДСК и ИК - спектроскопии) следует отметить возможность изучения материалов без какой-либо предварительной их подготовки, в малом объеме и с пространственным разрешением до единиц микрон, как по глубине, так и по поверхности образца. В случае полимерных материалов, в качестве объектов исследования могут быть как тонкие пленки толщиной в несколько микрон, так и готовые изделия из полимеров, а также полимеры, извлекаемые непосредственно из реактора в так называемой насцентной форме.

Спектры КР содержат информацию о многих важных структурных характеристиках полимеров, оказывающих значительное влияние на физико-химические свойства, среди которых фазовый и конформационный состав макромолекул, способ упаковки молекул, ориентация макромолекул в кристаллической и аморфной фазах, химический состав. Несмотря на свои серьезные преимущества, спектроскопия КР неоправданно мало применяется для исследования полимерных материалов, что, по-видимому, связано с традиционным использованием методов РСА и ДСК учеными и технологами, работающими в области физики полимеров.

В данной работе было проведено исследование поляризованных спектров КР плёнок статистических сополимеров пропилена с бутеном-1 и октеном-1, фундаментальный анализ спектров КР сополимеров, разработка КР-спектроскопических методов анализа фазового и конформационного состава макромолекул, определение по спектрам КР зависимости структуры сополимеров от содержания второго мономера и длины его боковой цепи.

Материалы и методы исследования

Для исследования были подготовлены плёнки сополимеров пропилена с олефинами (отдельно с бутеном-1 и октеном-1) с различным содержанием олефинов от 0 до 30 мольных %. Плёнки толщиной около 100 мкм готовили прессованием с усилием 50 кН при температуре 190°C.

Все сформованные плёнки при этих условиях были прозрачные. При исследовании регистрировались поляризованные спектры КР в двух геометриях рассеяния при возбуждении длиной волны аргон-криптонового лазера 488 нм.

Для обозначения геометрий рассеяния была введена система координат X'Y'Z' следующим образом (Рисунок 1): оси X' и Z' направлены вдоль волнового вектора и вдоль направления поляризации лазерного излучения соответственно, ось Y' — вдоль волнового вектора рассеянного излучения. Угол между осью X' и нормалью к поверхности исследуемых пленок составлял 45°.

Спектры КР сополимеров регистрировались при параллельных (геометрия рассеяния X'(Z',Z')Y') и скрещенных (геометрия рассеяния X'(Z',X')Y') направлениях поляризации лазерного и рассеянного излучения.

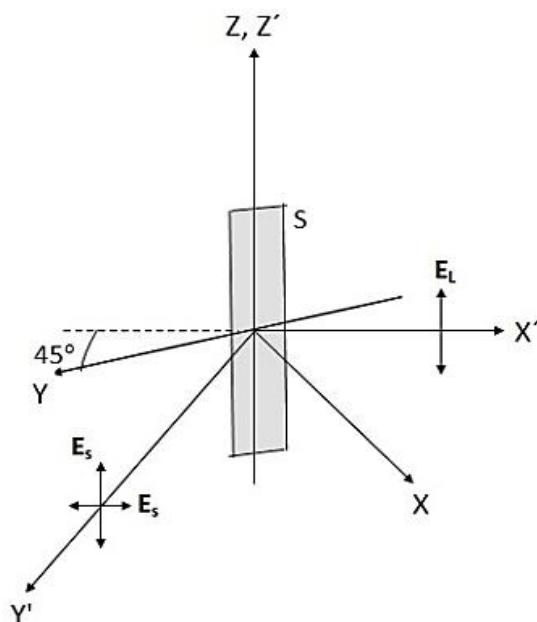


Рисунок 1. Геометрия рассеяния при регистрации поляризованных спектров пленок: S – образец; X'Y'Z' – лабораторная система координат; XYZ – система координат, связанная с осями симметрии образца. E_l и E_s – электрические вектора возбуждающего и рассеянного излучения соответственно

Результаты и обсуждение

Для исследуемых сополимеров обнаружено, что в обеих геометриях рассеяния спектры КР монотонно меняются при изменении содержания пропилена, причем, как и в случае насцентной формы, характер изменений качественно не зависел от химического состава второго мономера. Это позволяет предположить, что изменения в исследуемых спектральных диапазонах связаны со структурными изменениями в последовательностях пропилена в цепях сополимеров.

Поляризованные спектры КР сополимеров пропилена с бутеном-1 и октеном-1 в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH₂ и CH₃ групп представлены на Рисунке 2а и 2б (геометрия X'(Z',Z')Y') и Рисунке 3а и 3б (геометрия X'(Z',X')Y') соответственно. Как и в случае насцентной формы, наиболее сильные изменения в поляризованных спектрах наблюдаются в диапазоне частот от 800 до 850 см⁻¹.

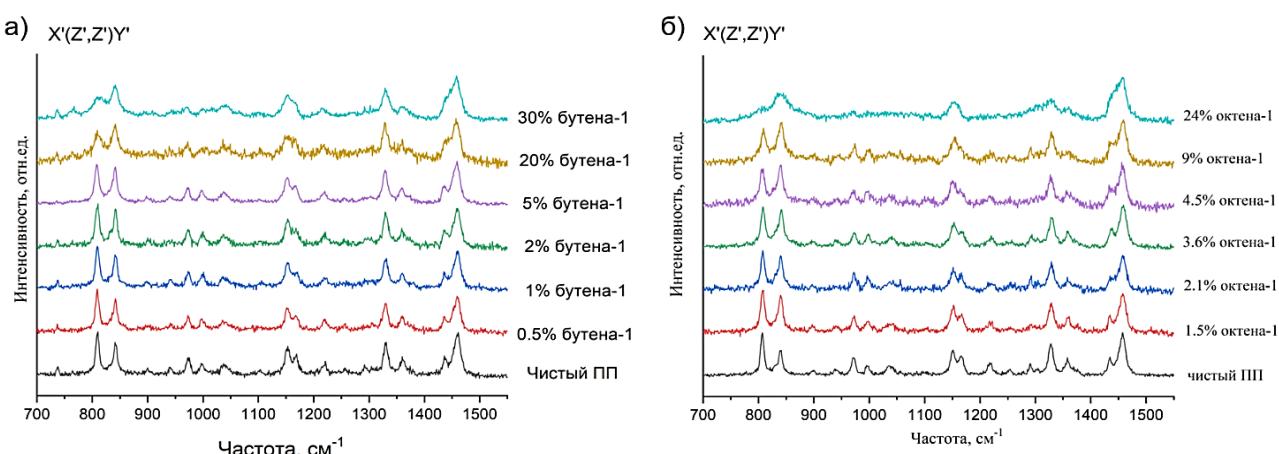


Рисунок 2. Спектры КР сополимеров пропилена с (а) бутеном-1 и с (б) октеном-1 в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH₂ и CH₃ групп. Направления поляризации возбуждающего и рассеянного излучения параллельны

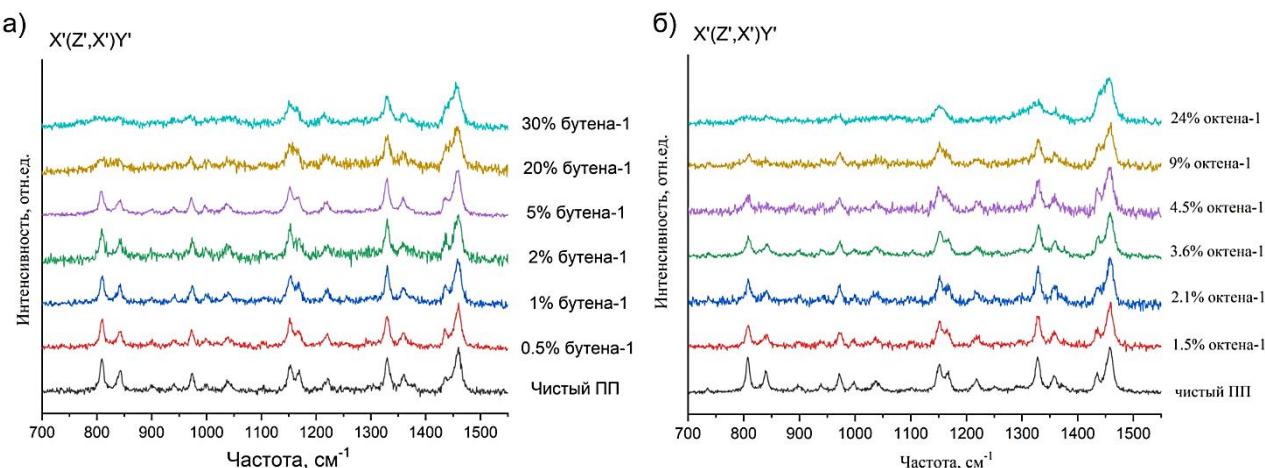


Рисунок 3. Спектры КР сополимеров пропилена с (а) бутеном-1 и с (б) октеном-1 в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH₂ и CH₃ групп. Направления поляризации возбуждающего и рассеянного излучения перпендикулярны

Обнаружено, что в обеих геометриях рассеяния в спектрах исследуемых сополимеров интенсивности линий с максимумами около 809 и 841 см⁻¹ монотонно уменьшаются с увеличением содержания добавленного мономера. Как было описано ранее, присутствие этих линий в спектрах сополимеров пропилена с олефинами указывает на наличие в изучаемых материалах макромолекул ПП в спиральной конформации. Так как линия с максимумом 809 см⁻¹ отвечает колебаниям макромолекул ПП в кристаллической фазе, а линия с максимумом 841 см⁻¹ - колебаниям макромолекул в аморфной фазе [8], то уменьшение интенсивностей этих линий соответствует уменьшению общего содержания макромолекул ПП в спиральной конформации в кристаллической и аморфных фазах.

Из спектров, представленных на Рис. 2 и 3, видно, что, чем больше атомов в молекуле добавленного мономера, тем быстрее интенсивность линии с максимумом около 809 см⁻¹ уменьшается по отношению к интенсивности линии с максимумом около 841 см⁻¹. Это означает, что более массивный мономер более эффективно препятствует образованию кристаллической фазы ПП.

При анализе спектров образцов была проведена декомпозиция линий в диапазоне 800 – 850 см⁻¹. Было установлено, что в этой области наблюдаются только две линии: с максимумами 809 и 841 см⁻¹. Возможно, линия с максимумом около 830 см⁻¹, отвечающая колебаниям молекул в неспиральной конформации в аморфной фазе и описанная в работе [8], имеет низкую интенсивность из-за малого содержания таких молекул в исследуемых образцах. Поэтому в соответствии с методом [8], предложенным для расчета степени кристалличности чистого ПП, для расчета содержания кристаллической фазы изотактического ПП в изучаемых сополимерах было использовано отношение $I_{809}/(I_{809}+I_{841})$ интегральных интенсивностей линий с максимумами 809 и 841 см⁻¹. Величина этого отношения была скорректирована в соответствии с содержанием добавленного мономера в сополимере, так как отношение интенсивностей $I_{809}/(I_{809}+I_{841})$ представляет собой содержание кристаллической фазы изотактического ПП относительно содержания пропилена, а не суммы содержаний двух сомономеров.

Зависимость отношения $I_{809}/(I_{809}+I_{841})$ от содержания добавленного мономера показывает, что содержание кристаллической фазы изотактического ПП в сополимерах, рассчитанное по спектрам КР, монотонно уменьшается при уменьшении содержания пропилена.

Степень кристалличности для сополимеров с октеном-1 уменьшается заметно быстрее, чем для сополимеров с бутеном-1 (Рисунок 4). Таким образом, из этих зависимостей также следует, что более массивный мономер более эффективно разрушает кристаллическую фазу изотактического ПП.

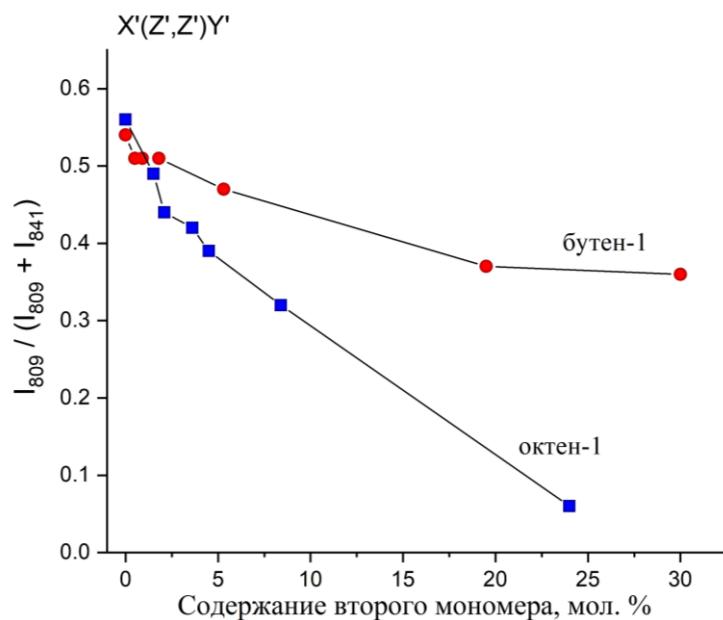


Рисунок 4. Отношение $I_{809}/(I_{809}+I_{841})$ в спектрах КР пленок сополимеров как функция содержания второго мономера

Заключение

В данной работе выполнено исследование методом спектроскопии КР следующих полимерных материалов — статистических сополимеров пропилена с бутеном-1 и октеном-1 в форме пленок. Спектры КР статистических сополимеров пропилена с бутеном-1 и октеном-1 были зарегистрированы впервые. Установлено, что с увеличением содержания добавленного мономера в неполяризованных спектрах насцентной формы и в поляризованных спектрах пленок сополимеров происходят аналогичные изменения, что свидетельствует о том, что при выбранных условиях изготовления пленок из насцентной формы структура сополимеров не претерпевает серьезных изменений. Однако изменения в поляризованных спектрах пленок значительно более выражены, что объясняется отсутствием эффектов деполяризации возбуждающего и рассеянного излучения при регистрации спектров пленок по сравнению со спектрами насцентной формы, а также выделением четкой поляризации рассеянного света в поляризованных спектрах по сравнению с неполяризованными. Таким образом, анализ поляризованных спектров КР позволяет с более высокой точностью охарактеризовать тонкие изменения в структуре сополимеров пропилена с бутеном-1 и сополимеров пропилена с октеном-1 также оказались очень похожи, однако в случае октена-1 эти изменения были значительно более выраженным. Этот факт был объяснен тем, что октен-1 имеет более длинную боковую цепь, чем бутен-1, и при сополимеризации с пропиленом октен-1 эффективнее разрушает спиральную конформацию цепи изотактического ПП и эффективнее препятствует кристаллизации изотактического ПП. Обнаружено, что фазовый и конформационный составы молекул сополимеров зависят от содержания сомономеров и длины боковой цепи

второго мономера. Содержание макромолекул ПП в спиральной конформации в кристаллической и аморфной фазах сополимеров монотонно уменьшается с увеличением содержания второго мономера. Содержание макромолекул в спиральной конформации уменьшается быстрее в кристаллической фазе по сравнению с аморфной фазой. При одних и тех же содержаниях сомономеров общее содержание цепей в спиральной конформации уменьшается с увеличением длины боковой цепи второго мономера.

Список литературы:

1. Недорезова П. М., Цветкова В. И., Аладышев А. М., Савинов Д. В., Клямкина А. Н., Оптов В. А., Леменовский Д. А. Стереоспецифическая полимеризация пропилена на металлоценовых катализаторах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т. 43. №4. С. 595-606.
2. Koval'chuk A. A., Klyamkina A. N., Aladyshev A. M., Nedorezova P. M., Antipov E. M. Copolymerization of propylene with 1-hexene and 4-methyl-1-pentene in liquid propylene medium. Synthesis and characterization of random metallocene copolymers with isotactic propylene sequences // Polymer Bulletin. 2006. V. 56. №2. P. 145-153. <https://doi.org/10.1007/s00289-005-0483-1>
3. Недорезова П. М., Чапурина А. В., Ковальчук А. А., Клямкина А. Н., Аладышев А. М., Оптов В. А., Шклярук Б. Ф. Сополимеризация пропилена с октеном-1 в присутствии высокоэффективных изоспецифических металлоценовых катализитических систем // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52. №1. С. 121-131.
4. Недорезова П. М., Векслер Э. Н., Оптов В. А., Аладышев А. М., Цветкова В. И., Шклярук Б. Ф. Синтез сополимеров пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена с использованием анса-металлоценов с1-симметрии // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007. Т. 49. №2. С. 197-207.
5. Сущинский М. М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.: Наука, 1981. 183 с.
6. Пахомов П. М. Спектроскопия полимеров. Тверь: ТГУ, 1997. 142 с.
7. Painter P. C., Coleman M. M., Koenig J. L. The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. 1982..
8. Nielsen A. S., Batchelder D. N., Pyrz R. Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy // Polymer. 2002. V. 43. №9. P. 2671-2676. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00053-8)

References:

1. Nedorezova, P. M., Tsvetkova, V. I., Aladyshev, A. M., Savinov, D. V., Klyamkina, A. N., Optov, V. A., & Lemenovskii, D. A. (2001). Stereospetsificheskaya polimerizatsiya propilena na metallocenovykh katalizatorakh. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*, 43(4), 595-606. (in Russian).
2. Koval'chuk, A. A., Klyamkina, A. N., Aladyshev, A. M., Nedorezova, P. M., & Antipov, E. M. (2006). Copolymerization of propylene with 1-hexene and 4-methyl-1-pentene in liquid propylene medium. Synthesis and characterization of random metallocene copolymers with isotactic propylene sequences. *Polymer Bulletin*, 56(2), 145-153. <https://doi.org/10.1007/s00289-005-0483-1>
3. Nedorezova, P. M., Chapurina, A. V., Koval'chuk, A. A., Klyamkina, A. N., Aladyshev, A. M., Optov, V. A., & Shklyaruk, B. F. (2010). Sopolimerizatsiya propilena s oktenom-1 v prisutstvii

vysokoeffektivnykh izospetsificheskikh metallotsenovykh kataliticheskikh sistem. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*, 52(1), 121-131. (in Russian).

4. Nedorezova, P. M., Veksler, E. N., Optov, V. A., Aladyshev, A. M., Tsvetkova, V. I., & Shklyaruk, B. F. (2007). Sintez sopolimerov propilena s etilenom v srede zhidkogo propilena s ispol'zovaniem ansa-metallotsenov cl-simmetrii. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*, 49(2), 197-207. (in Russian).

5. Sushchinskii, M. M. (1981). Kombinatsionnoe rasseyanie sveta i stroenie veshchestva. Moscow. (in Russian).

6. Pakhomov, P. M. (1997). Spektroskopiya polimerov. Tver'. (in Russian).

7. Painter, P. C., Coleman, M. M., & Koenig, J. L. (1982). The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials.

8. Nielsen, A. S., Batchelder, D. N., & Pyrz, R. (2002). Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy. *Polymer*, 43(9), 2671-2676. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00053-8)

Поступила в редакцию
01.11.2025 г.

Принята к публикации
11.11.2025 г.

Ссылка для цитирования:

Кузнецов С. М. Анализ поляризованных спектров КР сополимеров пропилена с олефинами // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №12. С. 20-27. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/02>

Cite as (APA):

Kuznetsov, S. (2025). Analysis of Polarized Raman Spectra of Propylene-Olefin Copolymers. *Bulletin of Science and Practice*, 11(12), 20-27. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/02>