

УДК 541.64:543.422.25
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/04>

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КР СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В ОБЛАСТИ ЧАСТОТ ОТ 2850 ДО 2950 cm^{-1} .

©Новиков В. С., ORCID: 0000-0002-3304-1568, SPIN-код: 41896086, канд. физ.-мат. наук,
Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, vasiliy1992@gmail.com

ANALYSIS OF RAMAN SPECTRA OF ETHYLENE AND PROPYLENE COPOLYMERS IN THE REGION FROM 2850 TO 2950 cm^{-1} .

©Novikov V., ORCID: 0000-0002-3304-1568, SPIN-code: 41896086, Ph.D.,
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia, vasiliy1992@gmail.com

Аннотация. В данной работе исследовались спектры КР сополимеров этилен-пропилен (СЭП), синтезированных с помощью новых металлоценовых каталитических систем. С увеличением содержания этилена наблюдались сильные монотонные изменения в спектрах СЭП. В КР спектрах СЭП наблюдается монотонный сдвиг в высокочастотную область линии, соответствующей симметричному валентному колебанию групп CH_2 , при увеличении содержания этилена. Показано, что положение максимума этой линии зависит только от относительного содержания сомономеров и не зависит от содержания кристаллических фаз ПП и ПЭ.

Abstract. In this study, we investigated the Raman spectra of ethylene-propylene copolymers (EPCs) synthesized using new metallocene catalytic systems. Strong monotonic changes in the EPC spectra were observed with increasing ethylene content. The EPC Raman spectra exhibit a monotonic shift in the high-frequency region of the line, corresponding to symmetrical valence mixing of the CH_2 group, with increasing ethylene content. It was shown that the preference for this line's maximum depends only on the relative comonomer content and is independent of the content of the crystalline phases of PP and PE.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, этилен, пропилен, сополимеры.

Keywords: Raman spectroscopy, propylene, ethylene, copolymers.

Основной задачей современных прикладных исследований полимеров является получение материалов с комплексом заданных физико-химических свойств. Одним из эффективных способов достижения этой цели является модернизация отлаженных технологий производства таких широко используемых полимеров, как полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). В данной работе рассматриваются одно из наиболее перспективных методов такой модернизации — сополимеризация.

Наиболее простым с точки зрения химической структуры является сополимер этилена с пропиленом (СЭП). Этот сополимер нашел широкое применение в промышленности, и его изучение представляет серьезный практический интерес. Однако исследование СЭП имеет и большое фундаментальное значение, так как на примере этого простейшего сополимера

можно проследить основные закономерности изменения молекулярной и надмолекулярной структуры полимерного материала в зависимости от технологии его синтеза, в частности, от структуры катализатора и относительного содержания сомономеров. Исследование колебательных спектров СЭП также представляет значительный методологический интерес, так как спектр сополимера может быть рассчитан теоретически с достаточной математической точностью, и, таким образом, на его примере можно произвести проверку различных моделей структуры материала и расчета его колебательных спектров. Опубликовано большое количество работ, посвященных изучению СЭП различными структурными методами, среди которых наиболее часто встречаются ЯМР и ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный анализ (РСА) [1-4].

Однако число работ с детальным исследованием спектров комбинационного рассеяния (КР) этих материалов и их зависимости от структурных характеристик невелико. Если же КР-спектроскопия и применялась, то в подавляющем большинстве таких работ исследовались лишь отдельные образцы сополимеров и смесей без детального анализа серий образцов с различным соотношением мономеров и синтезированных разными методами.

Целью данной работы является исследование методом спектроскопии КР структуры СЭП с различным содержанием этилена и пропилена. Спектроскопия КР света оказывается удобным и информативным методом анализа структуры различных материалов и позволяет получить информацию о состоянии молекул в различных фазовых и конформационных состояниях, что является значительным преимуществом перед другими широко используемыми методами структурного анализа, такими как, например, РСА и ДСК.

Поскольку сополимеры являются или частично кристаллическими или полностью аморфными, то эта наиболее полная информация об их структуре может быть получена именно методами колебательной спектроскопии. По спектрам КР можно определить химический состав, степень кристалличности, конформационный состав и ориентацию макромолекул полимера. Современная техника КР позволяет исследовать образцы очень малого объема с пространственным разрешением до единиц микрон.

Материал и методы исследования

Сополимеры этилен-пропилен, исследованные в данной работе были синтезированы относительно недавно с использованием трех анса-металлоценовых катализаторов, активированных полиметилалюмоксаном (МАО). Катализатор 1 типа обеспечивает синтез с высокой эффективностью высококристаллического изотактического ПП с содержанием изотактических пентад *mmmm* 98% и молекулярной массой до 1 млн.; использование металлоценового катализатора 2 типа приводит к получению изотактического ПП с регулируемым количеством стереоошибок, с содержанием изотактических пентад *mmmm* 36% и молекулярной массой до 200000; катализатор 3 типа обеспечивает синтез изотактического ПП с содержанием изотактических пентад *mmmm* 80% и молекулярной массой до 100000 [5].

Регистрация спектров КР производилась на установке для регистрации спектров КР. Она состоит из лазера Sapphire SF 532 (Coherent Inc., США), двойного монохроматора U1000 (Jobin Yvon, Франция) и фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов. Длина волны возбуждающего излучения была 532 нм. Спектры записывались при 90°-рассеянии со спектральным разрешением 5 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

Исследовался ряд СЭП с содержанием этилена от 4 до 85 мол.%, синтезированных в присутствии различных катализаторов. С увеличением относительного содержания этилена в спектре КР СЭП должны наблюдаться изменения, связанные с изменением относительного содержания групп CH , CH_2 и CH_3 , конформационного состава макромолекул и степени кристалличности сополимера.

В соответствии с [6], все линии КР изолированной макромолекулы ПП в спиральной конформации состоят из триплетов линий, отвечающих колебаниям симметрии А и дважды вырожденным колебаниям симметрии Е.

Расщепление линий изотактического ПП, возможное за счет объединения макромолекул в моноклинную кристаллическую решетку, для подавляющего большинства колебаний не наблюдается. Поэтому, как правило, отнесение линий в колебательных спектрах изотактического ПП с моноклинной кристаллической решеткой рассматривается в приближении изолированной макромолекулы в спиральной конформации. Спектр КР макромолекулы ПЭ в *транс*-конформации и ПЭ с орторомбической кристаллической решеткой состоит из колебаний симметрии A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} [7, 8].

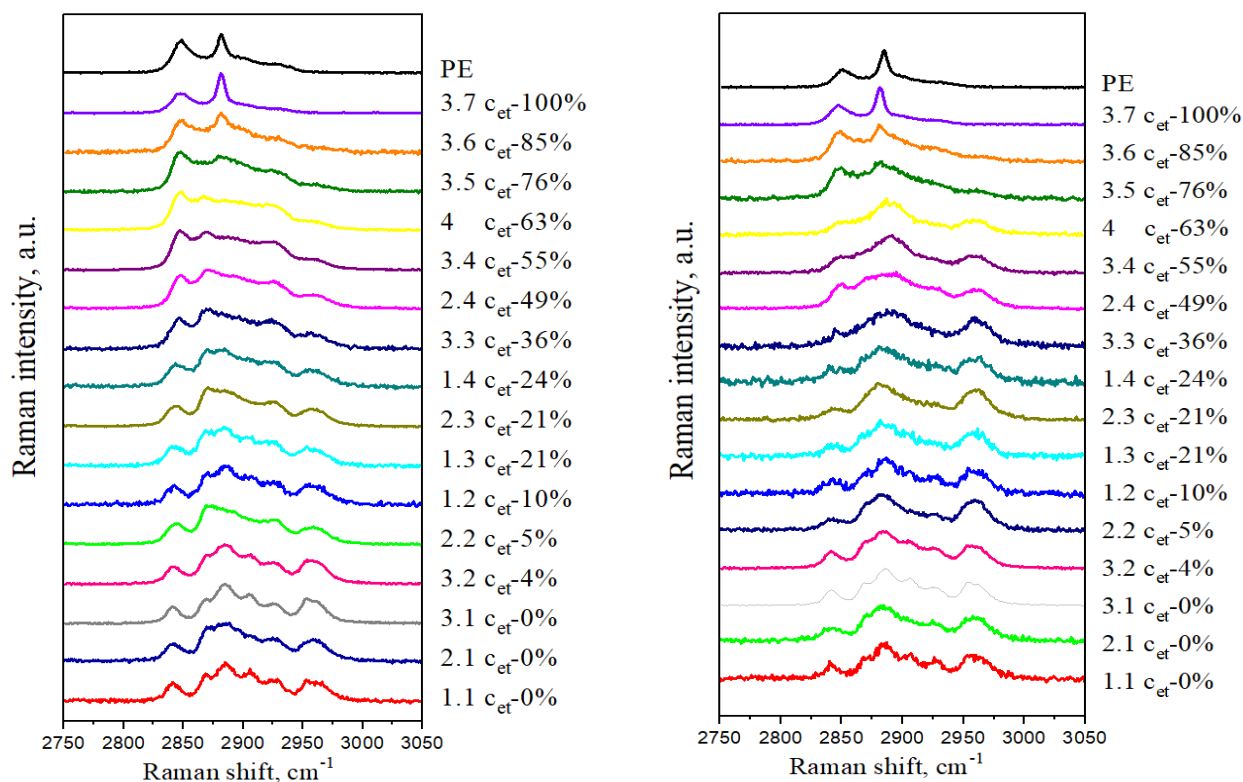


Рисунок 1. Спектры КР образцов сополимеров этилен-пропилен и гомополимеров в области валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 в геометриях рассеяния $X(Z,Z)Y$ (слева) и $X(Z,X)Y$ (справа) в области частот от 2850 до 2950 cm^{-1}

На Рисунке 1 представлены спектры КР сополимеров этилен-пропилен и гомополимеров в области валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 в геометриях рассеяния $X(Z,Z)Y$ и $X(Z,X)Y$ соответственно. Для сравнения приведен спектр пленки высокомолекулярного линейного ПЭ. Обозначения для образцов и их разделение по сериям приведены в Таблице 1. Исследуемые образцы представляли собой пленки и порошки. При записи поляризованных спектров порошков на распределение интенсивностей линий могла оказывать влияние деполяризация возбуждающего и рассеянного излучения. Однако, для

большинства СЭП спектры, записанные при параллельных и скрещенных направлениях поляризации возбуждающего и рассеянного излучения, существенно отличаются. Из Рис. 1 видно, что спектры СЭП, синтезированные в присутствии одного и того же катализатора, монотонно изменяются с увеличением числа звеньев этилена в цепи сополимера. В геометрии рассеяния $X(Z,Z)Y$ наиболее сильными эффектами при увеличении содержания этилена являются уменьшение интенсивности дублета линий, соответствующих асимметричному валентному колебанию групп CH_3 с максимумом около 2960 см^{-1} , увеличение интенсивности и монотонный сдвиг в высокочастотную область линии, соответствующей симметричному валентному колебанию групп CH_2 .

На Рисунке 2 представлена зависимость положения максимума интенсивности этой линии от содержания этилена для СЭП, синтезированных в присутствии различных катализаторов. Эта зависимость измерена со спектральным разрешением 3 см^{-1} . Принципиальным результатом является то, что положение максимума этой линии зависит только от относительного содержания сомономеров и не зависит от содержания моноклинной кристаллической фазы ПП и орторомбической кристаллической фазы ПЭ. Таким образом, положение максимума этой линии может служить для оценки содержания этилена сополимере.

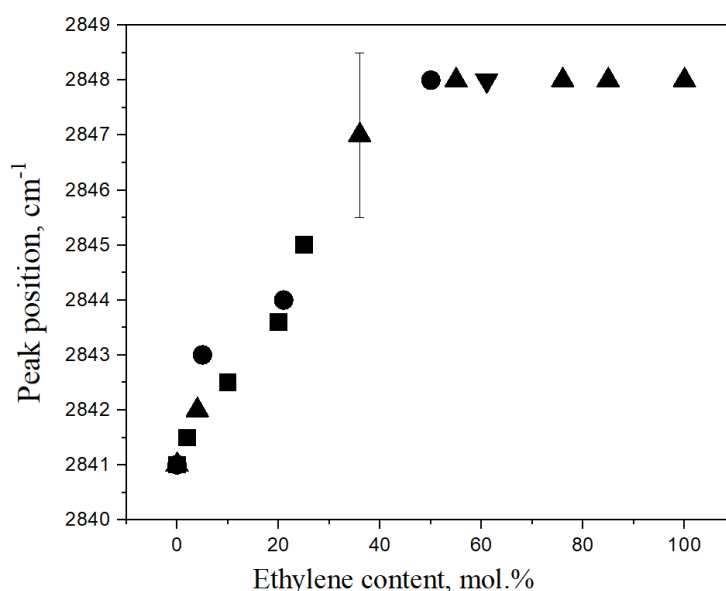


Рисунок 2. Зависимость положения максимумов линий в спектрах КР образцов сополимеров этилен-пропилен и гомополимеров в области валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 от содержания этилена

Помимо этих эффектов, в геометрии рассеяния $X(Z,Z)Y$ (Рисунок 1) с увеличением содержания этилена наблюдается перераспределение интенсивности рассеяния в области частот от 2850 до 2950 см^{-1} . Структура спектров сополимеров в этом диапазоне очень сложна, так как здесь наблюдается наложение фундаментальных колебаний и спектра второго порядка ПЭ и ПП. Детальное количественное исследование требует аккуратной декомпозиции спектров, однако некоторые качественные закономерности могут быть выявлены и при визуальном анализе спектров. В частности, в ПП линия с максимумом около 2884 см^{-1} соответствует симметричному валентному колебанию CH_3 групп, а линия с максимумом около 2869 см^{-1} — симметричному валентному колебанию CH_2 групп.

Как видно из Рисунка 1, при увеличении содержания этилена интенсивность линии с максимумом 2869 см^{-1} монотонно растет, а интенсивность линии с максимумом 2884 см^{-1} монотонно уменьшается. При содержании этилена 76 и 85 мол.% в спектре отчетливо выделяется линия с максимумом около 2882 см^{-1} , которая отвечает асимметричному валентному колебанию CH_2 групп макромолекулы ПЭ.

Линия с максимумом около 2907 см^{-1} отвечает валентному колебанию группы C-H, а линия с максимумом около 2925 см^{-1} соответствует асимметричному валентному колебанию CH_2 групп в ПП. С увеличением содержания этилена интенсивность линии с максимумом около 2907 см^{-1} монотонно уменьшается, а интенсивность линии с максимумом около 2925 см^{-1} растет. Из Рисунка 1 видно, что спектры всех пленок в геометрии рассеяния $X(Z,X)Y$ практически не меняются до содержания этилена 24 мол.%. Для образца 2.4 с содержанием этилена 50 мол.% наблюдается уменьшение интенсивности линии, отвечающей асимметричному валентному колебанию групп CH_3 , и увеличение интенсивности и высокочастотный сдвиг линии, соответствующей симметричному валентному колебанию групп CH_2 . Анализ спектров порошков СЭП более сложен, так как именно в этой геометрии на распределение интенсивностей линий наиболее сильно влияет деполяризация возбуждающего и рассеянного излучения. Однако, из Рисунка 1 видно, что с увеличением содержания этилена происходит перераспределение интенсивностей линий КР, отвечающих колебаниям CH_2 и CH_3 групп, высокочастотный сдвиг линии, соответствующей симметричному валентному колебанию групп CH_2 , и замещение линий КР ПП линиями макромолекул ПЭ.

При сравнении спектров СЭП, синтезированных в присутствии различных катализаторов, в этой спектральной области наблюдаются различия между образцами с различной степенью кристалличности. Из Рисунка 1 видно, что линии КР сополимеров серии 2 более широкие по сравнению с линиями сополимеров серий 1 и 3, и наблюдается перераспределение интенсивности рассеяния. По-видимому, это связано с изменением интенсивностей полос, отвечающих спектру второго порядка, которые очень чувствительны к изменению конформационного и фазового состояния молекул. Данный вопрос будет предметом наших будущих исследований, основанных на декомпозиции спектров КР.

Заключение

Исследовались спектры КР СЭП, синтезированных в присутствии новых гомогенных металлоценовых катализаторов, и смесей ПП/ПЭ/ДБС, полученных методом последовательной полимеризации. Анализ спектров сополимеров и смесей проводился с привлечением данных о спектрах КР серии жидких n-алканов. С увеличением содержания этилена наблюдались сильные монотонные изменения в спектрах СЭП. Спектры СЭП не являлись суперпозицией спектров гомополимеров, так как смешение мономеров в этом случае происходило на уровне цепи макромолекулы. Данные спектроскопии КР свидетельствуют о том, что содержание кристаллических фаз в СЭП зависит от процентного содержания сомономеров и структуры катализатора, в присутствии которого синтезируется СЭП. Из наиболее интересных результатов данной работы можно отметить наблюдение с увеличением содержания этилена в СЭП монотонного сдвига в высокочастотную область линии, соответствующей симметричному валентному колебанию групп CH_2 . Показано, что положение максимума этой линии зависит только от относительного содержания сомономеров и не зависит от содержания кристаллических фаз ПП и ПЭ. Таким образом, положение максимума этой линии может служить для оценки содержания этилена в сополимере.

Список литературы:

1. Koval'chuk A. A. et al. 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>
2. Ковальчук А. А., Клямкина А. Н., Аладышев А. М., Оптов В. А., Шклярчук Б. Ф., Клейнер В. И., Антипов Е. М. Сополимеризация пропилена и этилена в среде жидкого пропилена в присутствии гомогенной изоспецифической металлоценовой каталитической системы // *Пластические массы*. 2005. №8. С. 10-13.
3. Недорезова П. М., Векслер Э. Н., Оптов В. А., Аладышев А. М., Цветкова В. И., Шклярчук Б. Ф. Синтез сополимеров пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена с использованием анса-металлоценов с 1-симметрии // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2007. Т. 49. №2. С. 197-207.
4. Попов В. П., Купцов С. А., Петрова Г. И., Антипов Е. М., Попова Е. В. О формировании жидкокристаллического полиэтилена в смесях полиолефинов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1990. Т. 32. №2. С. 93-95.
5. Демиденко К. В., Литманович А. Д. Оценка максимальной степени кристалличности сополимеров этилена и пропилена методом компьютерного моделирования // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2004. Т. 46. №8. С. 1418-1425.
6. Snyder R. G., Schachtschneider J. H. Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes // *Spectrochimica Acta*. 1964. V. 20. №5. P. 853-869. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80084-9)
7. Gall M. J., Hendra P. J., Peacock O. J., Cudby M. E. A., Willis H. A. The laser-Raman spectrum of polyethylene: the assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1972. V. 28. №8. P. 1485-1496. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80118-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80118-1)
8. Gall M. J., Hendra P. J., Peacock C. J., Cudby M. E. A., Willis H. A. Laser-Raman spectrum of polyethylene: Part 1. Structure and analysis of the polymer // *Polymer*. 1972. V. 13. №3. P. 104-108. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(72\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(72)80003-X)

References:

1. 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>
2. Koval'chuk, A. A., Klyamkina, A. N., Aladyshev, A. M., Optov, V. A., Shklyaruk, B. F., Kleiner, V. I., & Antipov, E. M. (2005). Sopolimerizatsiya propilena i etilena v srede zhidkogo propilena v prisutstvii gomogennoi izospetsificheskoi metallotsenovoi kataliticheskoi sistemy. *Plasticheskie massy*, (8), 10-13. (in Russian).
3. 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 c1-simmetrii. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*, 49(2), 197-207. (in Russian).
4. Popov, V. P., Kuptsov, S. A., Petrova, G. I., Antipov, E. M., & Popova, E. V. (1990). O formirovanii zhidkokristallicheskogo polietilena v smesyakh poliolefinov. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*, 32(2), 93-95. (in Russian).

5. Demidenok, K. V., & Litmanovich, A. D. (2004). Otsenka maksimal'noi stepeni kristallichnosti sopolimerov etilena i propilena metodom komp'yuternogo modelirovaniya. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*, 46(8), 1418-1425. (in Russian).
6. Snyder, R. G., & Schachtschneider, J. H. (1964). Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes. *Spectrochimica Acta*, 20(5), 853-869. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80084-9)
7. Gall, M. J., Hendra, P. J., Peacock, O. J., Cudby, M. E. A., & Willis, H. A. (1972). The laser-Raman spectrum of polyethylene: the assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 28(8), 1485-1496. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80118-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80118-1)
8. Gall, M. J., Hendra, P. J., Peacock, C. J., Cudby, M. E. A., & Willis, H. A. (1972). Laser-Raman spectrum of polyethylene: Part 1. Structure and analysis of the polymer. *Polymer*, 13(3), 104-108. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(72\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(72)80003-X)

Поступила в редакцию
01.11.2025 г.

Принята к публикации
11.11.2025 г.

Ссылка для цитирования:

Новиков В. С. Анализ спектров КР сополимеров этилена и пропилена в области частот от 2850 до 2950 см⁻¹. // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №12. С. 35-41. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/04>

Cite as (APA):

Novikov, V. (2025). Machine Analysis of Raman Spectra of Ethylene and Propylene Copolymers in the Region from 2850 to 2950 cm⁻¹. *Bulletin of Science and Practice*, 11(12), 35-41. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/04>