

УДК 678.01 : 53+678.742

**О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОЛИЧЕСТВО
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

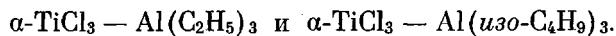
A. П. Фирсов, И. В. Ерёмина, Н. М. Чирков

Как известно, кристаллизуемость полипропилена свидетельствует об определенном содержании в нем молекул частично или полностью стереорегулярного строения. Вследствие этого количественные данные о кристалличности представляют значительный интерес при оценке стереорегулярности, в частности изотактичности тех или иных фракций и образцов этого полимера.

Обычно измерение кристалличности (по рентгеновским или инфракрасным спектрам) производят при комнатной температуре. Однако, поскольку до сих пор недостаточно изучено влияние температуры на кристалличность полипропилена различной степени стереорегулярности и различного молекулярного веса, при этом, возможно, не всегда определяется предельно высокое количество кристаллической фазы.

С целью в какой-то мере восполнить отмеченный пробел нами были произведены измерения кристалличности различных образцов полипропилена при температурах +20 и -100° по рентгеновским спектрам.

Полипропилен был синтезирован в присутствии каталитических систем



Для измерений были взяты различные фракции полипропилена: полимер, нерастворимый в кипящем *n*-гептане; полимер, растворимый в кипящем и нерастворимый в холодном *n*-гептане; полимер, растворимый в холодном *n*-гептане. В таблице приведены результаты определения содержания кристаллической фазы в указанных фракциях полипропилена при +20 и -100°.

**Содержание кристаллической фазы в различных фракциях полипропилена
при +20 и -100°**

Каталитическая система, используемая для синтеза полипропилена	Температура определения кристалличности, °C	Кристалличность полипропилена по рентгену, %		
		нерастворимый в кипящем <i>n</i> -гептане	растворимый в кипящем и нерастворимый в холодном <i>n</i> -гептане	растворимый в холодном <i>n</i> -гептане
$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+20	61	55	29
$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	-100	61	55—57	45
	+20	58	45	29
	-100	58	45—48	45

Как видно из представленной таблицы, только в случае фракции полипропилена, растворимого в холодном *n*-гептане, с понижением температуры от + 20 до -100° имеет место заметное увеличение содержания кристаллической фазы (от 29 до 45%, т. е. 1,5 раза), причем при размораживании образцов кристалличность вновь составляла ~30%. Таким образом, отмеченная зависимость имеет обратимый характер.

Для других фракций полипропилена указанного влияния температуры на кристалличность практически не наблюдалось.

Вероятно, возрастание кристалличности в полипропилене, растворимом в холодном *n*-гептане, с понижением температуры объясняется тем, что в нем имеется изотактический полипропилен с очень низким молекулярным весом, способный кристаллизоваться только при пониженных температурах. Известно, что средне-вязкостный молекулярный вес этой фракции значительно меньше, чем двух других изученных фракций [1] и при комнатной температуре она представляет собой вязкую жидкость.

Согласно литературным данным [1, 2] полипропилен, растворимый в холодном *n*-гептане (или кипящем серном эфире), вследствие отсутствия или низкого содержания кристаллической фазы принимается за атактический полимер. Нами уже указывалось [3], что хотя кристалличность этой фракции ниже по сравнению с другими фракциями полипропилена, все же она в ряде случаев, весьма значительна (~30%). Аналогичные экспериментальные результаты имеются в работе Натта и сотр. [4], хотя авторы не придают им особого значения.

Данные о кристалличности, измеренной при низкой температуре (-100°), еще более убедительно показывают, что отнесение фракции полипропилена, растворимого в холодном *n*-гептане, к атактическому полимеру — весьма произвольно.

Выходы

1. Показано, что кристаллическая фаза низкомолекулярного изотактического полипропилена заметно увеличивается при понижении температуры от комнатной до -100°. Для высокомолекулярного изотактического полипропилена указанного эффекта практически не наблюдается.

2. Фракционирование полипропилена *n*-пентаном (кипящим и холодным) не приводит к количественному разделению изотактического и атактического полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Gazz. Chim. Ital., 87, 528, 1957.
2. G. Natta, I. Pasquon, E. Giochetti, Macromolek. Chem., 23, 258, 1957.
3. А. П. Фирсов, Б. Н. Кащоров, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 1124, 1962.
4. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, J. Polymer Sci., 51, 387, 1961.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CRYSTALLINE PHASE CONTENT OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

A. P. Firsov, I. V. Eremina, N. M. Chirkov

Summary

The crystalline phase of low molecular isotactic polypropylene has been shown to markedly increase on lowering the temperature from room temperature to -100°, whereas practically no such effect is observed with high molecular isotactic polypropylene.