

УДК 541.64:532.78

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АНИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2000 г. Л. А. Ришина\*, Л. С. Шибряева\*\*, А. Б. Гильман\*\*\*,  
Н. П. Бессонова\*\*\*, Т. А. Ладыгина\*, Д. П. Шашкин\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 25.05.99 г.

Принята в печать 13.09.99 г.

Изучено воздействие тлеющего низкочастотного разряда на пленки анизотактического ПП, полученного на каталитической системе *rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> – метилалюмоксан. Под влиянием плазмы в объеме полимера могут происходить различные структурные изменения, которые зависят от соотношения  $\gamma$ - и  $\alpha$ -модификаций в исходном образце. В случае эффективного воздействия плазмы (при содержании  $\gamma$ -модификации  $\leq 60\%$ ) практически вся  $\gamma$ -форма ПП переходит в  $\alpha$ -модификацию. Это приводит к повышению температуры плавления полимера от 130 до 164°C; наблюдается также значительное увеличение ММ и расширение ММР. В результате по своим характеристикам анизотактический ПП приближается к ПП, получаемому на традиционных катализаторах Циглера–Натта. Следствием структурных превращений является также рост скорости кристаллизации этих полимеров и увеличение значения параметра Аврами. Повышение содержания  $\gamma$ -фазы в исходном образце до 72% приводит к тому, что при тех же самых условиях обработки в  $\alpha$ -форму переходит только 10%  $\gamma$ -фазы. При содержании  $\gamma$ -фазы в полимере  $\geq 80\%$  действие плазмы не вызывает структурных превращений.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что при воздействии плазмы тлеющего низкочастотного (НЧ) разряда на изотактический ПП одновременно с хорошо известным явлением – гидрофилизацией поверхности – существенные изменения происходят и в структуре образца, затрагивая весь объем полимера в целом [1, 2]. Для исследования были использованы образцы ПП, полученные на гетерогенной каталитической системе  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub>–AlEt<sub>2</sub>Cl в присутствии водорода и на гомогенной системе *rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–метилалюмоксан (I). Под влиянием плазмы сильно увеличиваются температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и ММ всех исследованных образцов. Особенно значительным этот эффект был в случае анизотактического ПП, синтезированного на гомогенной металлоценовой системе I.

Температура плавления такого полимера повышалась от 130 до 164°C, в цепи ПП наблюдали увеличение доли изотактических пентад [*ttttt*] и повышение параметров стереорегулярности, рассчитанных из ИК-спектров. Было показано, что причиной увеличения  $T_{\text{пл}}$  под воздействием плазмы является переход  $\gamma$ -формы ПП в  $\alpha$ -форму. Структурные превращения сопровождались примерно десятикратным увеличением ММ и расширением ММР полимера [2].

Изменение структуры ПП, синтезированного на промышленном гетерогенном катализаторе Циглера–Натта, под воздействием ВЧ-разряда (13.56 МГц) описано также в работе [3]. Авторы продемонстрировали в этом случае структурные переходы двух типов: из аморфной фазы в смектическую и из смектической в  $\alpha$ -фазу.

В настоящей работе приведены новые результаты, полученные при исследовании влияния плазмы тлеющего НЧ-разряда на морфологию и механизм кристаллизации анизотактического ПП.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анизотактический ПП синтезировали в среде жидкого мономера при 50–60°C на катализитической системе I. По сравнению с ПП, синтезированным на традиционных гетерогенных катализаторах Циглера–Натта, анизотактический ПП менее стерео- и региорегулярен, характеризуется сравнительно низкими значениями температуры плавления и ММ и имеет тенденцию кристаллизоваться в термостабильную  $\gamma$ -модификацию [4–6]. Для синтеза использовали разные образцы металлоценового катализатора, отличающиеся по своей катализитической активности (табл. 1).

Из полученных порошкообразных полимеров готовили пленки толщиной 100 мкм. Пленки прессовали при 180°C с последующим медленным охлаждением под давлением. Образцы были изотропными: отсутствие ориентации доказано результатами исследования пленок во взаимно перпендикулярных плоскостях фотометодом на рентгеновском аппарате URS-2.0 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Методика модификации пленок ПП в тлеющем НЧ-разряде на лабораторной плазмохимической установке подробно описана в работе [7]; частота тока – 50 Гц, сила тока 100 мА, время обработки 60 с. В качестве рабочих газов использовали воздух и азот при давлении 13.3 Па. Ранее было показано, что влияние этих газов на структуру ПП при обработке в тлеющем разряде аналогично [2].

**Таблица 1.** Активность образцов  $\text{rac}$ -EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

Образец катализатора	Образец ПП	Активность катализатора, кг ПП/моль Zr ч
1	ПП-s	2000
1	II-s*	–
2	ПП-50	3600
2	ПП-60	4700
3	ПП-1	74000

\* Фракция ПП-s, растворимая в кипящем гептане, содержание в полимере составляет 90%.

Теплофизические характеристики ПП определяли на дифференциальном сканирующем калориметре "Perkin-Elmer" (модель ДСК-7) в интервале –150...+220°C. Образцы полимера массой 10–20 мг нагревали со скоростью 20 град/мин, резко охлаждали (закаливали) со скоростью 200 град/мин и затем проводили повторное сканирование. Ряд экспериментов выполняли на калориметре ДСМ-2М в интервале 100–200°C; в этом случае образцы нагревали и охлаждали с одинаковой скоростью 16 град/мин. Температурную шкалу во всех экспериментах градуировали по индиию (температура плавления 429.6 К).

ИК-спектры полимеров регистрировали с помощью спектрофотометров "Beckman 4260" и UR-20. Содержание макромолекул ПП в кристаллических областях оценивали по параметрам стереорегулярности  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{841}/D_{973}$ . Интенсивность полос регулярности при 973, 998 и 841 см<sup>–1</sup> соответствует спиральным изотактическим последовательностям, состоящим из  $n \geq 5, 11$  и 13 мономерных единиц (максимальные значения  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{841}/D_{973}$  равны 1 и 0.96 соответственно) [8, 9]. Из ИК-спектров определяли также степень кристалличности  $K$  [10].

РСА изотропных пленочных образцов ПП проводили на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град/мин). Степень кристалличности, а также долю  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций рассчитывали по методу [11, 12].

ГПХ образцов ПП снимали на гель-хроматографе "Waters" в *o*-дихлорбензоле при 140°C. Средние ММ рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС-стандартов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы плавления образцов анизотактического ПП до и после обработки в НЧ-разряде. Анализ этих термограмм свидетельствует о значительном различии теплофизических параметров всех исследованных полимеров (табл. 2). На эндотерме первого нагревания образца ПП-s (рис. 1а, кривая I) в высокотемпературной области можно видеть два пика с максимумами при 131 и 157.5°C, соответствующие температурам плавления  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций ПП [12]. Наряду с этим имеется плечо в области 55–65°C, которое скорее всего связано с наличием низкоплавких дефектных кристаллитов  $\gamma$ -модификации. В результате закалывания в структуре данного образца происходят некоторые изменения: максимумы основных пиков сдвигаются в область более низких температур (126 и 155°C),

низкотемпературное плечо в области 55–65°C исчезает (рис. 1б, кривая 1).

Воздействие низкочастотной плазмы на такой образец кардинально меняет структуру полимера. Уже на эндотерме первого нагревания исчезает низкотемпературное плечо, исчезает также пик, характеризующий  $\gamma$ -модификацию анизотактического ПП. В то же время пик в высокотемпературной области (максимум при  $T_{\text{пп}} = 162.6^\circ\text{C}$ ), соответствующий температуре плавления  $\alpha$ -модификации ПП, резко возрастает (рис. 1а, кривая 2). Как видно из табл. 2, такой переход сопровождается увеличением теплоты плавления образца практически в 1.5 раза. Закаливание облученного образца, как и следовало ожидать, приводит к некоторому понижению как  $T_{\text{пп}}$ , так и  $\Delta H$ ; однако изменения в кристаллической структуре образца, инициированные воздействием плазмы, сохраняются и после закалки (рис. 1б, кривая 2).

Рентгеноструктурные исследования образцов ПП-*s* и П-*s* показали, что изменения теплофизических параметров соответствуют переходу  $\gamma$ -модификации в  $\alpha$ -модификацию ПП, при этом происходит некоторый рост общей кристалличности образцов (табл. 3). Об увеличении кристалличности полимера, а также о повышении стереорегулярности цепей после обработки плазмой свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (табл. 4).

Анализ термограмм в области отрицательных температур позволяет сделать некоторые выводы и об изменениях в аморфной части полимера. После обработки в плазме температура стеклования  $T_c$  образца ПП-*s* при первом нагревании увеличивается от  $-15$  до  $0^\circ\text{C}$ , а при втором нагревании (у закаленных образцов) от  $-7$  до  $-1^\circ\text{C}$ . Повышение  $T_c$  отражает понижение сегментальной подвижности аморфной фазы, что, вероятно, является следствием увеличения кристалличности полимера [13].

Теплофизические свойства образца П-*s* проявляются аналогично изложенному выше. Поскольку этот образец представляет собой фракцию ПП-*s*, растворимую в кипящем гептане, т.е. менее стерео- и региорегулярную часть полимерного продукта, на эндотерме исходного П-*s* отсутствует пик, характеризующий высокоплавкую фракцию кристаллитов с  $T_{\text{пп}} = 157^\circ\text{C}$  (рис. 1в, кривая 1). Однако, по данным РСА, содержание  $\alpha$ -фазы в таком образце составляет 0.40. Вероятно,  $\alpha$ -фаза в этом случае состоит из дефектных кристаллитов, которые плавятся при более низкой температуре. Отсутствие высокотемпературного пика и в то же время наличие рефлексов, характерных для

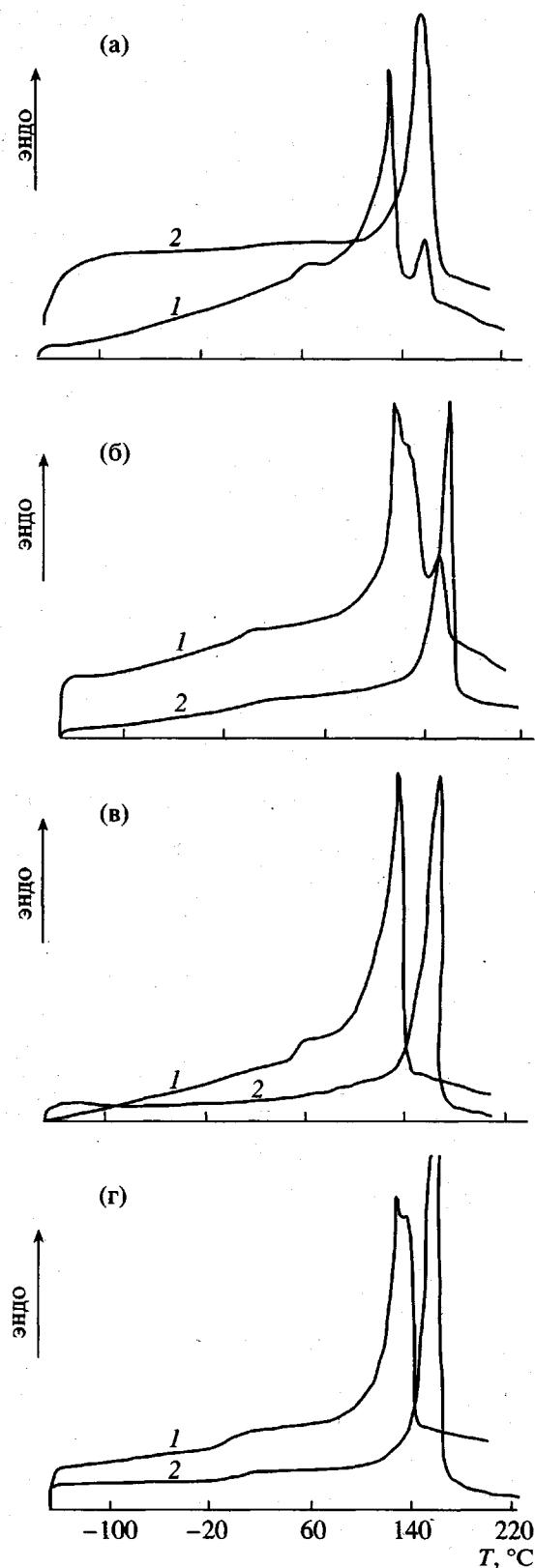


Рис. 1. ДСК-кривые исходного (1) и модифицированного в плазме азота (2) образцов ПП-*s* (а, б) и П-*s* (в, г). а, в – первое нагревание; б, г – второе.

Таблица 2. Влияние плазмы НЧ-разряда на теплофизические характеристики образцов анизотактического ПП

Образец	$T_{\text{пл}}$ , °C		$\Delta H$ , Дж/г		$T_c$ , °C	
	первое нагревание	второе нагревание	первое нагревание	второе нагревание	первое нагревание	второе нагревание
ПП-s	53.0/131.0/157.0	125.9/155.0	83.2	90.1	-15	-7
ПП-s (плазма азота)	162.6	159.3	123.2	97.4	0	-1
II-s	58.0/129.8	125.9	106.8	77.4	6	-10
II-s (плазма азота)	165.4	161.9	138.6	99.5	9	4
ПП-60	62.0/131.9	83.5/128.5	95.7	65.7	-6	-6
ПП-60 (плазма воздуха)	133.7	125.2	-	-	-7	-7
ПП-60*	136.0	133.0	69.1	57.5	-	-
ПП-60* (плазма воздуха)	136.0	136.0	68.3	59.8	-	-
ПП-50*	138	134	-	58.6	-	-
ПП-50* (плазма воздуха)	139	136	77	60.5	-	-
ПП-1*	131.4	130	81.9	67	-	-
ПП-1* (плазма воздуха)	128.9	129/163.4	-	66.8	-	-

\* Исследования проводили на калориметре ДСМ-2М в интервале 100–200°C при скорости нагревания и охлаждения 16 град/мин.

Таблица 3. Влияние тлеющего НЧ-разряда на рентгеноструктурные характеристики анизотактического ПП

Образец	$K$ , %	Доля $\alpha$ -модификации	Доля $\gamma$ -модификации	$K_\alpha^*$ , %	$K_\gamma^*$ , %
ПП-s	64	0.58	0.42	37.1	26.9
ПП-s (плазма воздуха)	70	1.00	0.00	70.0	0.0
II-s	62	0.40	0.60	24.8	37.2
II-s (плазма воздуха)	71	0.91	0.09	64.6	6.4
ПП-50	34	0.13	0.87	4.4	29.6
ПП-50 (плазма воздуха)	30	0.15	0.85	4.5	25.5
ПП-60	30	0.14	0.86	4.2	25.8
ПП-60 (плазма воздуха)	29	0.15	0.85	4.4	24.6
ПП-1	53.5	0.28	0.72	14.98	38.52
ПП-1 (плазма воздуха)	50	0.38	0.62	19	31

\*  $K_\alpha$  и  $K_\gamma$  – кристалличность  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций.

Таблица 4. Влияние плазмы НЧ-разряда на параметры стереорегулярности и кристалличность анизотактического ПП по данным ИК-спектроскопии

Образец	$D_{998}/D_{973}$	$D_{841}/D_{973}$	$D_{841}/D_{1170}$	$K, \%$
ПП- <i>s</i>	0.88	0.76	0.76	63
ПП- <i>s</i> (плазма воздуха)	0.98	0.92	0.82	68
ПП- <i>s</i> (плазма азота)	1.00	0.79	0.75	63
П- <i>s</i>	0.78	0.63	0.73	62
П- <i>s</i> (плазма воздуха)	0.95	0.96	0.86	72
П- <i>s</i> (плазма азота)	0.95	0.86	0.86	72
ПП-60	0.89	0.74	0.77	63
ПП-60 (плазма воздуха)	0.89	0.73	0.76	63

$\alpha$ -фазы, на широкоугловой дифрактограмме при исследовании морфологии фракций анизотактического ПП наблюдали авторы работы [4].

Под воздействием плазмы в данном случае также происходит трансформация низкоплавких кристаллитов с  $T_{\text{пл}} = 129.8^\circ\text{C}$  в высокоплавкие ( $T_{\text{пл}} = 165.4^\circ\text{C}$ ). При этом содержание  $\alpha$ -фазы после обработки в плазме возрастает от 0.40 до 0.91 (табл. 3).

Данные по температурам стеклования, как и в случае ПП-*s*, позволяют говорить об изменениях и в аморфной области ( $T_c$  после обработки в разряде увеличивается с 6 до  $9^\circ\text{C}$  при первом нагревании и с  $-10$  до  $4^\circ\text{C}$  при втором нагревании). Можно полагать, что структура модифицированного П-*s* более устойчива к аморфизации, что подтверждают также значения  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H$ .

Исследование теплофизических свойств образца ПП-1 позволяет заключить, что под влиянием НЧ-разряда в образце наряду с основной фракцией кристаллитов ( $T_{\text{пл}} = 129^\circ\text{C}$ ) появляется высокоплавкая фракция с температурой плавления  $163.4^\circ\text{C}$  (рис. 2). Однако такой эффект наблюдается только после второго нагревания. По данным РСА, эти изменения коррелируют с увеличением содержания  $\alpha$ -модификации в образце на 10% (табл. 3).

Воздействие низкочастотной плазмы на образцы ПП-50 и ПП-60 не вызывало существенных изменений в их структуре. Как видно из табл. 2, температура плавления этих полимеров под действием плазмы практически не изменилась. Однако судить об изменении теплоты плавления на осно-

вании приведенных данных не представляется возможным, поскольку исследования были ограничены температурным интервалом  $100$ – $200^\circ\text{C}$ . Для окончательных выводов необходимы эксперименты в температурной области ниже  $100^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствуют результаты, полученные для образца ПП-60. Как видно из табл. 2, значения  $\Delta H$ , полученные в разных температурных интервалах, существенно различаются.

В табл. 5 приведены молекулярные характеристики образцов анизотактического ПП до и после обработки в НЧ-разряде. Видно, что воздействие плазмы приводит к значительному увеличению средних ММ и расширению ММР образцов

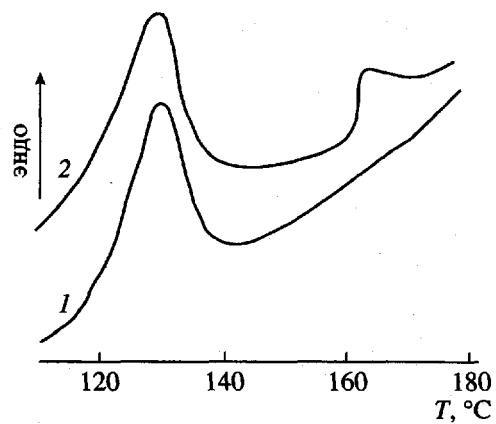


Рис. 2. ДСК-кривые исходного (1) и модифицированного в плазме воздуха (2) образцов ПП-1.

**Таблица 5.** Влияние плазмы НЧ-разряда на ММ и ММР анизотактического ПП

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПП- <i>s</i>	17	60	3.0
ПП- <i>s</i> (плазма воздуха)	90	575	6.5
П- <i>s</i>	17	55	3.2
П- <i>s</i> (плазма воздуха)	67	410	6.1
ПП-50	14	31	2.2
ПП-50 (плазма воздуха)	13.5	29.5	2.2
ПП-60	12.4	24.9	2.0
ПП-60 (плазма воздуха)	12.0	24.9	2.0
ПП-1	15.6	30.6	1.96
ПП-1 (плазма воздуха)	15.9	29.7	1.94

для ПП-*s* и П-*s*, но не вызывает никаких изменений ни в ММ, ни в ММР образцов ПП-60 и ПП-1.

Влияние обработки в НЧ-разряде на кристаллизацию анизотактического ПП было изучено также методом изотермической кристаллизации. Опыты по изотермической кристаллизации проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2. Была использована следующая процедура: образец сначала нагревали до 200°C со скоростью 16 град/мин, а затем быстро охлаждали (со скоростью 64 град/мин) до температуры кристаллизации  $T_{\text{кр}}$ . Тепло, выделяющееся при изотермической кристаллизации, регистрировали как функцию времени.

В качестве примера на рис. 3 приведены изотермы кристаллизации исходного и модифициро-

ванного образцов ПП-*s*. Форма кривых характерна для кристаллизации полиолефинов из расплава. Из полученных кривых оценивали полуperiод кристаллизации  $t_{1/2}$  (табл. 6).

Видно, что обработка в плазме приводит к существенному уменьшению  $t_{1/2}$  и, следовательно, к увеличению скорости кристаллизации образцов ПП-*s* и ПП-1; скорости кристаллизации образцов ПП-50 и ПП-60 меняются незначительно.

Для оценки типа зародышей образующихся кристаллических структурных элементов ПП обработку полученных экспериментальных данных проводили с помощью уравнения Колмогорова–Аврами [14]

$$1 - P_t = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где  $P_t$  – массовая фракция полимера, закристаллизованного к моменту времени  $t$ ;  $k$  – константа скорости кристаллизации;  $n$  – константа, характеризующая тип зародышей и характер зародышебразования.

$P_t$  определяли из соотношения

$$P_t = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\theta (dH/dt) dt}$$

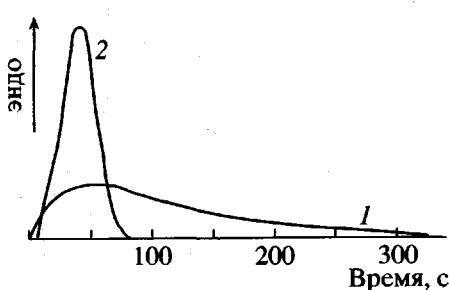
Здесь интеграл в числителе – теплота кристаллизации к моменту  $t$ , а в знаменателе – общая теплота кристаллизации за время  $\theta$  [14].

Трансформация уравнения (1) к виду

$$\lg[-\ln(1 - P_t/P_\theta)] = n \lg t + \lg k \quad (2)$$

позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные линейной зависимостью до степени превращения ~0.8 (рис. 4). Рассчитанные на основании уравнения (2) значения  $n$  приведены в табл. 6.

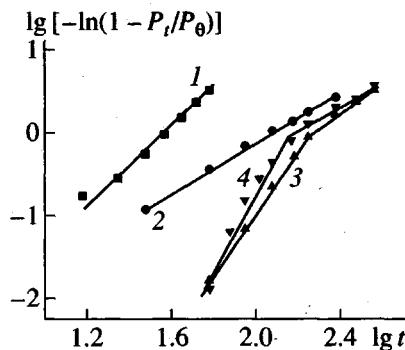
Видно, что у исходных образцов ПП-*s* и П-*s* величина параметра Аврами меняется в пределах 1.55–1.77, что характерно для зародышей ламellarных кристаллитов [15, 16]. Модификация этих образцов в плазме приводит к увеличению  $n$  до 2.76 (значение  $n \sim 3$  характеризует формирование сферолитной структуры [14]). Обработка образца ПП-1 практически не меняет значений параметра  $n$ , который в этом случае близок к трем. При воздействии плазмы на образцы ПП-50 и ПП-60 значение  $n$  увеличивается от 3 до 5.



**Рис. 3.** Кинетические кривые изотермической кристаллизации (при  $T = 110^\circ\text{C}$ ) исходного (1) и модифицированного образцов ПП-*s* (2).

Таблица 6. Кинетические параметры изотермической кристаллизации образцов анизотактического ПП

Образец	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$n$	$t_{1/2}, \text{с}$
ПП-5	110	135.8/156.6	25.8/46.6	1.55	86
	115	137.6/157.6	22.6/42.6	1.55	113
	120	130.0/160.0	10/40	1.60	195
	120	139.4/160.8	19.4/40.8	1.70	192
ПП-5 (плазма воздуха)	105	161.0	56.0	2.46	26
	110	161.0	51.0	2.05	33
	115	160.2	45.2	1.62	50.5
	120	161.2	41.2	2.76	102
ПП-50	105	135.0	30.0	2.77	66
	105	135.4	30.4	2.85	69
	110	138.6	28.6	2.28	130
	110	130.0/139.4	20.0/29.4	3.07	165
ПП-50 (плазма воздуха)	105	136.6	31.6	4.07	55
	105	137.4/130.0	27.4/20.0	4.20	48
	110	138.0/130.0	28.0/20.0	4.70	137
	110	138.4/130.0	28.4/20.0	4.68	140
ПП-60	105	133.0	28.0	3.0	98
	110	136.0/128.8	26/18.8	2.73	420
ПП-60 (плазма воздуха)	105	131.8/124.4	26.8/19.4	3.7	232
	110	136	26.0	4.67	330
ПП-1	100	131.2	31.2	3.2	57
	105	132.2	27.2	3.5	155
	110	134.4	24.4	2.05	840
	115	136.4	21.4	2.20	4874
ПП-1 (плазма воздуха)	100	131.6	31.6	3.1	61
	105	132.6	27.6	2.4	127
	110	135.4	25.4	2.8	742
	115	138.0	23.0	2.1	1200



**Рис. 4.** Кинетические кривые изотермической кристаллизации (при  $T = 110^{\circ}\text{C}$ ) в координатах Аврами исходного (1) и модифицированного (2) образцов ПП-*s*; исходного (3) и модифицированного (4) образцов ПП-50.

Из полученных результатов видно, что воздействие тлеющего НЧ-разряда на структуру и ММ анизотактического ПП, полученного на разных образцах одного и того же катализатора, различно. Обращает на себя внимание тот факт, что действие плазмы особенно эффективно в том случае, когда содержание  $\gamma$ -фазы в исходном образце не превышает 60% (образцы ПП-*s* и II-*s*). При увеличении содержания  $\gamma$ -фазы в полимере до 72% воздействие разряда при тех же самых условиях позволяет перевести в  $\alpha$ -форму всего лишь 10%  $\gamma$ -фазы (образец ПП-1). При содержании  $\gamma$ -фазы  $\geq 80$  (образцы ПП-50 и ПП-60) действие плазмы не вызывает структурных превращений.

Ранее было показано, что структурные превращения в объеме ПП под действием тлеющего НЧ-разряда связаны с коротковолновым вакуумным УФ-излучением плазмы [2]. Можно предположить, что при высоком содержании  $\gamma$ -модификации в образце энергии вакуумного УФ-излучения недостаточно для осуществления таких структурных переходов.

В случае эффективного воздействия плазмы практически вся  $\gamma$ -форма ПП переходит в  $\alpha$ -модификацию, что приводит к увеличению температуры плавления полимера с 130 до  $164^{\circ}\text{C}$ ; имеет место также десятикратный рост ММ и расширение ММР. В результате по своим структурным и молекулярным характеристикам анизотактический ПП приближается к ПП, получаемому на традиционных катализаторах Циглера–Натта. Следствием структурных превращений является также повышение скорости кристаллизации этих полимеров и значения параметра Аврами.

Авторы благодарны Ю.К. Годовскому за полезные замечания и участие в обсуждении результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Визен Е.И., Гильман А.Б., Шибряева Л.С., Сосновская Л.Н., Ришина Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1297.
2. Rishina L.A., Vizen E.I., Shibryaeva L.S., Sosnovskaya L.N., Veretennikova A.A., Ladygina T.A., Gilman A.B. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 7. P. 1013.
3. Poncin-Epaillard F., Brosse J.C., Falher T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4415.
4. Rieger B., Mu X., Mallin D.T., Rausch M.D., Chien J.C.W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3559.
5. Chien C.W., Sugimoto R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 4. P. 459.
6. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
7. Гильман А.Б., Шифрина Р.Р., Потапов В.К., Тузов Л.С., Венгерская Л.Э., Григорьева Г.А. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 79.
8. Louango J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 3. № 2. P. 302.
9. Rishina L.A., Kissin Yu.V., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1967. V. 12. № 10. P. 727.
10. Heinen W. // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. № 8. P. 545.
11. Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R. // Makromol. Chem. 1964. V. 75. № 1. P. 134.
12. Turner-Jones A. // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 487.
13. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 22.
14. Вундерлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 301.
15. Avella M., Martuscelli E., Della Volpe G. // Makromol. Chem. 1986. V. 187. № 8. P. 1927.
16. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1285.

## The Effect of Low-Frequency Plasma on the Crystallization of Unisotactic Poly(propylene)

L. A. Rishina\*, L. S. Shibryaeva\*\*, A. B. Gil'man\*\*\*, N. P. Bessonova\*\*\*,  
T. A. Ladygina\*, and D. P. Shashkin\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*\*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—Effect of a low-frequency glow discharge on the structure of unisotactic PP films synthesized using a *rac*-Et<sub>2</sub>Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–methylalumoxane catalyst was studied. Exposure to the glow discharge plasma leads to changes in the bulk polymer structure, which depend on the relative content of  $\gamma$  and  $\alpha$  phases in the initial sample. An especially pronounced effect is observed in the samples containing  $\leq 60\%$   $\gamma$ -PP, where a nearly complete  $\gamma \rightarrow \alpha$  transition takes place. The transition is accompanied by increasing melting temperature (from 130 to 164°C), growing molecular mass, and broadening molecular mass distribution; as a result, the properties of the initial unisotactic PP approaches those characteristic of the polymer obtained with conventional Ziegler–Natta catalysts. In addition, the structural transformations lead to an increase in the polymer crystallization rate and the Avrami parameter. When the  $\gamma$ -PP content in the initial sample increases to 72%, only 10% of this phase transform into the  $\alpha$ -PP. In samples with the  $\gamma$ -PP content exceeding 80%, no structural transformations at all are observed upon exposure to the glow discharge plasma.