

УДК 541.64:547.313.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ АНИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2001 г. Л. А. Ришина*, Л. С. Шибряева**, Е. И. Визен*,
Т. А. Ладыгина*, Д. П. Шашкин*

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

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

Поступила в редакцию 10.10.2000 г.
Принята в печать 29.01.20001 г.

Изучено влияние температуры полимеризации на кристаллическую структуру анизотактического ПП, синтезированного на системе *rac*-EtInd₂ZrCl₂–метилалюмоксан в жидком мономере. Показано, что при 20–30°C ПП кристаллизуется в α -модификацию. При повышении температуры синтеза образующийся анизотактический ПП представляет собой смесь α - и γ -модификаций, при температуре полимеризации 70°C содержание γ -фазы в структуре полимера составляет 75–80%. Причиной формирования γ -фазы в ПП являются стерические нарушения в микроструктуре цепи, соответствующие пентадам [mrrtm], и региохимические ошибки внедрения типа 2-1 и 1-3. Приводятся данные о соотношении кристаллических модификаций в исходном полимере и в пленках, полученных путем горячего прессования порошкообразного ПП при различных скоростях охлаждения из расплава. Показано, что для анизотактического ПП γ -фаза является термодинамически более выгодной.

ВВЕДЕНИЕ

Создание нового класса гомогенных металлоценовых катализаторов на основе Zr и Hf позволило впервые осуществить изоспецифическую полимеризацию пропилена на растворимых каталитических системах [1, 2]. Одной из наиболее известных систем этого класса является каталитическая система *rac*-EtInd₂ZrCl₂–метилалюмоксан (МАО) [1–10]. Вследствие низкой стерео- и регио-регулярности ПП, синтезированный на этой системе, имеет невысокие значения температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и степени кристалличности K , а также хорошо растворим в низкокипящих алифатических углеводородах. В отличие от высокоизотактического, ПП с $[m^n] > [r^n]$ и $T_{\text{пл}} < 165^\circ\text{C}$, принято называть анизотактическим [3, 4]. Анизотактический ПП имеет тенденцию кристаллизоваться с образованием не классической α -формы, а γ -модификации [3, 11–14].

E-mail: rishina@online.ru (Ришина Лаура Абрамовна).

Для изотактического полипропилена известны три типа кристаллических модификаций (α , β , γ) [15–17], а также смектическая фаза, которая образуется при быстром закаливании [18]. Моноclinная α -форма является наиболее распространенной и образуется при кристаллизации как из раствора, так и из расплава [15, 16]. Гексагональная β -модификация получается только при особых условиях кристаллизации в присутствии специальных β -зародышевых агентов [15–17]. Трех clinная γ -форма была найдена ранее для низкомолекулярного ПП, полученного термической деструкцией высокомолекулярных образцов и при кристаллизации под высоким давлением [15, 16]. γ -Форма таких полимеров является нестабильной и легко переходит в α -модификацию при нагревании. Скорость этого перехода зависит от температуры и от скорости нагревания. Из работы [3] следует, что γ -модификация анизотактического ПП, в отличие от описанной выше, термостабильна. Об этом свидетельствует отсутствие заметного количества α -фазы при любой

скорости нагревания такого образца в ДСК-экспериментах.

Содержание γ -фазы в полимере определяется как полимеризационным механизмом, так и условиями кристаллизации [3, 11, 14]. В зависимости от используемой каталитической системы, температуры синтеза, соотношения Al : Zr и других параметров анизотактический ПП может находиться в форме α - и γ -модификаций или представлять собой смесь этих кристаллических фаз. В тоже время морфология полимера существенно зависит и от условиях кристаллизации: температуры, давления, скорости охлаждения.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при исследовании влияния температуры полимеризации на кристаллическую морфологию анизотактического ПП, синтезированного на системе *rac*-EtInd₂ZrCl₂-МАО в жидким мономере. Приводятся также данные о соотношении кристаллических модификаций в насыщенном полимере и в пленках, полученных путем горячего прессования из расплава при различных скоростях охлаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию пропилена проводили на каталитической системе *rac*-EtInd₂ZrCl₂-МАО в стальном автоклаве с мешалкой в режиме полного заполнения реактора жидким мономером в интервале 20–70°C при отношениях Al : Zr ≥ 2000. Скорость полимеризации определяли по количеству пропилена, который вводили градуированным шприцом для поддержания постоянного давления в ходе опыта. Активность катализатора оценивали по выходу полимера, отнесенного к молю Zr (кг/моль Zr), и по величине эффективной константы скорости полимеризации при ее максимальном значении: $k_{\text{эфф}} = v/c_M c_{\text{Zr}}$ (л/моль Zr мин), где v – скорость полимеризации в моль/л мин, c_M и c_{Zr} – концентрации мономера и Zr в моль/л.

Пленки ПП получали прессованием порошкообразного полимера при 180°C и давлении 10 МПа с различными скоростями охлаждения из расплава. Отжиг пленок проводили в вакууме при 160°C в течение 2 ч.

Температуру и теплоту плавления ПП определяли методом ДСК на приборе DCM-2M при скорости сканирования 16 град/мин по второму сканированию. Температурная шкала была программируема по индюю (температура плавления In равна 429.6 K).

РСА порошкообразных и пленочных образцов ПП осуществляли на дифрактометре "ДРОН-2"

(CuK α -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град(20)/мин). Степень кристалличности, а также доли α - и γ -модификаций определяли по методу Turnor-Jones [15, 19]. Степень кристалличности образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности. Доли α - и γ -модификаций C рассчитывали с помощью уравнения

$$C_\alpha = H_\alpha / (H_\alpha + H_\gamma),$$

где H_α и H_γ – высота двух пиков при $2\theta = 18.3^\circ$ и 20° . Рефлексы $2\theta = 18.3^\circ$ и 20° являются наиболее характерными для α - и γ -фазы, остальные рефлексы практически совпадают.

Спектры ЯМР ¹³C ПП были сняты на спектрометре "Bruker AM-270" (67.89 МГц) при 103°C. Измерения проводили в условиях полной развязки от протонов. Образцы для исследования готовили растворением 100–150 мг полимера в 2 мл C₂D₂Cl₄; в качестве эталона использовали гексаметилдисилоксан [20].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные о влиянии температуры на активность каталитической системы *rac*-EtInd₂ZrCl₂-МАО в среде жидкого пропилена. Видно, что с повышением температуры активность системы возрастает. Лучшие результаты были получены при 60°C: выход полимера за 48 мин составил 74000 кг/моль Zr. Как следует из рис. 1а, полимеризация при 60 и 50°C начинается без индукционного периода. Эффективная константа скорости полимеризации достигает своего максимального значения через 3–5 мин после начала опыта и затем постепенно снижается. При 40°C и ниже вид кинетических кривых меняется, скорость полимеризации максимальна на первой минуте полимеризации, после чего падает, достигая некоторого стационарного уровня. Аррениусовская зависимость $k_{\text{эфф}}^{\max}$ удовлетворительно выполняется в интервале 20–60°C (рис. 1б). Эффективная энергия активации составляет 25 кДж/моль.

Из табл. 2 видно, что все исследованные образцы являются сравнительно низкомолекулярными продуктами. M_w и M_n образца ПП-6, синтезированного при 20°C, соответственно равны 80×10^3

Таблица 1. Влияние температуры полимеризации на активность катализитической системы *rac*-EtInd₂ZrCl₂–MAO*

Полипропилен	$T_n, ^\circ\text{C}$	Количество катализатора $c \times 10^4, \text{ г}$	$\text{Zr} \times 10^6, \text{ моли}$	Al : Zr	Время, мин	Выход, г	Активность, кг ПП/моль Zr	$k_{\text{зф}}^{\text{max}}, \text{ л/моль Zr мин}$
ПП-5	20	7.0	1.69	1964	2	1	600	–
ПП-6	20	5.9	1.40	2420	4	2	1430	1206
ПП-7	30	5.6	1.33	2443	4	3	2250	1530
ПП-3	40	5.4	1.29	3240	35	14	10800	1793
ПП-10	50	6.5	1.29	2120	36	73	56300	3300
ПП-1	60	5.4	1.29	2600	48	95	74000	3955
ПП-2	70	2.7	0.63	4624	12	9	14400	–
ПП-4	70	3.8	0.91	3627	14	10	11000	–

* Объем жидкой фазы 0.42 л.

и 36.9×10^3 . С повышением температуры полимеризации M_w и M_n уменьшаются. Ширина ММР во всех случаях равна ~ 2 . Температура плавления $T_{\text{пп}}$ полимеров в интервале 20–70°C уменьшается от 142.6 до 127.4°C. Значения теплоты плавления при этом также снижаются. Растворимость ПП с повышением температуры синтеза растет. Так, при $T_n = 20^\circ\text{C}$ массовое содержание фракции, не растворимой в кипящем гептане, составляет

12.8%, при $T_n = 40^\circ\text{C}$ – только 2.1%, а при 50°C и выше полимер становится полностью растворимым. Полученные результаты согласуются с литературными данными [3, 6–8].

Исследование кристаллической структуры образцов анизотактического ПП методом РСА показало, что полимеры, полученные при 20–30°C, кристаллизуются в α -модификацию (табл. 2). При более высоких температурах полимеризации

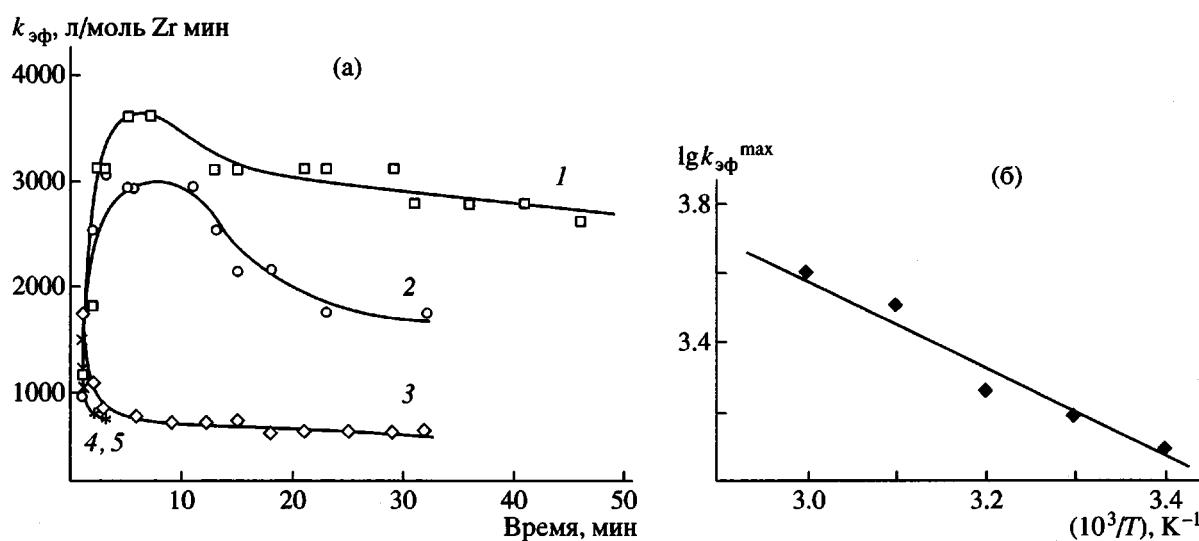


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена при 60 (1), 50 (2), 40 (3), 30 (4), 20°C (5) (а) и аррениусовская зависимость $k_{\text{зф}}^{\text{max}}$ (б).

Таблица 2. Влияние температуры полимеризации на свойства анизотактического ПП

Поли-пропилен	T_n , °C	γ -фаза, %	α -фаза, %	K , %	$T_{пл}^*$, °C	$\Delta H_{пл}^*$, Дж/г	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n	Содержание изофракции**, %
ПП-5	20	0	100	40	142.6	74.4	36.9	80.0	2.17	12.8
ПП-6	20	0	100	45	140.8	79.5	38.3	77.7	2.03	—
ПП-7	30	0	100	39	138.0	—	26.0	56.2	2.16	1.9
ПП-3	40	17	83	40	134.0	—	25.9	48.6	1.87	2.1
ПП-10	50	40	60	37	131.4	74.2	23.6	44.3	1.87	0
ПП-1	60	70	30	33	129.0	57.9	14.0	37.0	2.63	0
ПП-2	70	75	25	30	—	—	—	—	—	0
ПП-4	70	80	20	37	127.4	57.3	13300	26000	1.95	0

* По второму плавлению.

** Фракция ПП, не растворимая в кипящем гептане.

кристаллическая структура ПП представляет собой смесь α - и γ -модификаций. С повышением T_n содержание γ -фазы увеличивается и в образце, синтезированном при 70°C, достигает 75–80%.

Дифрактограммы образцов ПП-6 и ПП-2 ($T_n = 20$ и 70°C) приведены на рис. 2. Наличие единственного рефлекса при $2\theta = 18.3^\circ$ на дифрактограмме 1 свидетельствует о том, что крис-

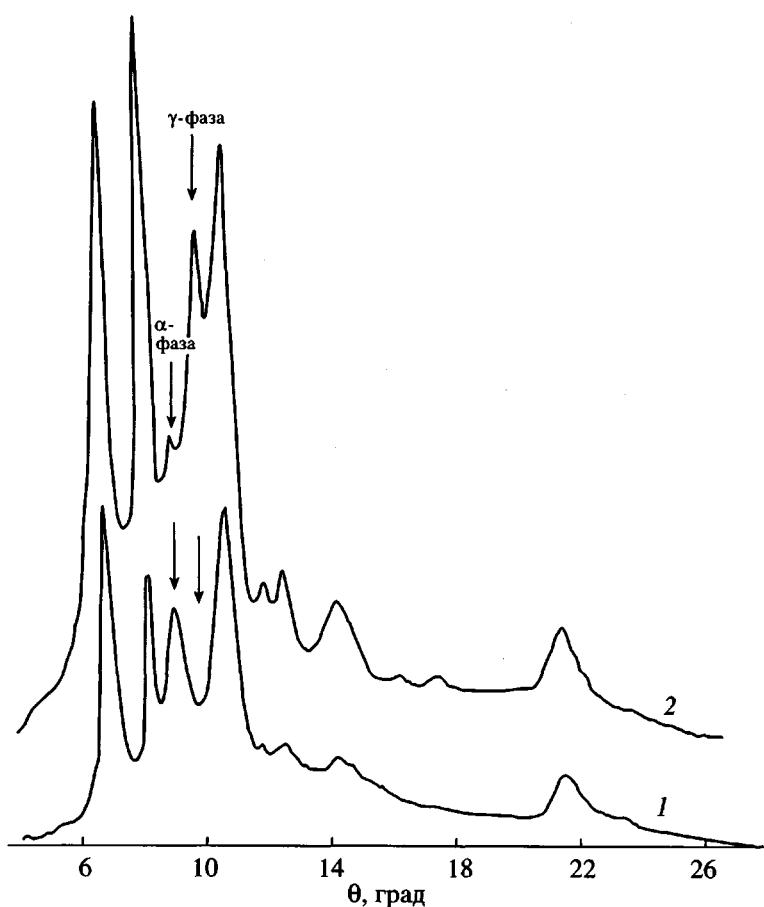
Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПП-6 (1) и ПП-2 (2). $T_n = 20$ (1) и 70°C (2).

Таблица 3. Влияние температуры полимеризации на микроструктуру цепи анизотактического ПП по данным ЯМР¹³C

Полипропилен	T_p , °C	Содержание мономерных последовательностей, %												
		mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrrmm + rmrt	rmrm	rrt	ptt	pttm	mrrt	2-1, m*	2-1, r**	1-3***
ПП-6	20	89.8	5.4	—	3.3	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
ПП-3	40	86.7	6.3	—	5.0	—	—	—	—	2.0	0.37	0.25	—	—
ПП-10	50	84.7	6.9	—	5.9	—	—	—	—	2.5	0.40	0.21	—	—
ПП-1	60	81.9	8.3	—	6.8	—	—	—	—	3.0	0.37	0.26	0.14	—

* Эритро-2-1-внедрение.

** Трео-2-1-внедрение.

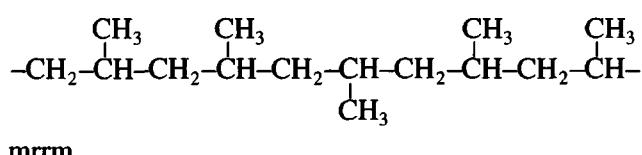
*** 1-3-внедрение.

ткалическая структура этого образца представляет собой чистую α -модификацию. На дифрактограмме 2 наряду с рефлексом при $2\theta = 18.3^\circ$ возникает рефлекс при $2\theta = 20^\circ$, который является характеристическим для γ -модификации.

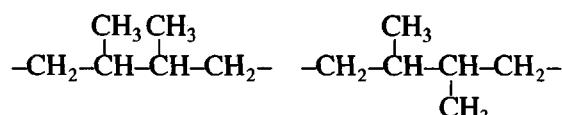
Обращает на себя внимание тот факт, что температура плавления α -фазы всех исследованных образцов ПП не достигает 165°C. Это, вероятно, связано с большим количеством дефектов в структуре образующихся кристаллитов [21]. Поскольку $T_{\text{пл}}$ γ -фазы имеет близкое значение (130°C), определение относительного содержания α - и γ -кристаллических модификаций в полимере методом ДСК практически невозможно. Это обстоятельство отмечено также в работе [11].

Исследования микроструктуры ПП методом ЯМР¹³C (табл. 3) показали, что все полученные полимеры не являются высокоизотактическими: содержание изотактических пентад [mmmm] не превышает 89.8%. С увеличением температуры полимеризации от 20 до 60°C содержание [mmmm] падает от 89.8 до 81.9%.

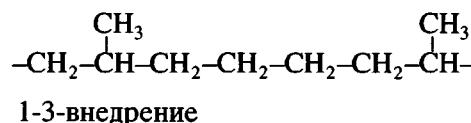
Основным видом стерических ошибок в макрочепи ПП является пара синдиотактических диад [rr], что свидетельствует об энантиоморфном механизме роста изотактической цепи [1, 22].



Региорегулярность цепи нарушается из-за 2-1 и 1-3-внедрений мономера:



эритро-2-1-внедрение трео-2-1-внедрение



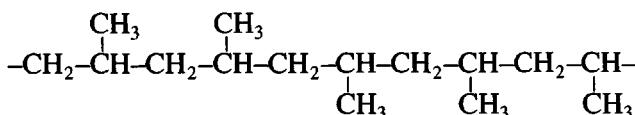
При $T_p = 40$ и 50°C общее нарушение региорегулярности цепи составляет 0.63%. При $T_p = 60^\circ\text{C}$ количество региохимических ошибок увеличивается за счет 1-3-внедрений, которые являются следствием реакций изомеризации после 2-1-внедрения, и приводят к появлению в полимерной цепи тетраметиленовых последовательностей $-(\text{CH}_2)_4-$ [3, 9].

Сопоставление результатов исследования микроструктуры цепи и кристаллической морфологии полимера (табл. 2 и 3) позволяет заключить, что α -модификация образуется из наиболее стерео- и региорегулярных цепей. Содержание изотактических пентад в образце ПП-6 (100% α -фазы) составляет 90%, при этом полностью отсутствуют 2-1 и 1-3-внедрения. Наличие дефектов в полимерной цепи, вероятно, способствует образованию γ -фазы. В образце ПП-1 (70% γ -фазы) изотактические пентады составляют только 81.9%, а нарушение региорегулярности (2-1 и 1-3-внедрения) достигает 0.78%.

В настоящее время в литературе нет единого мнения о том, какой именно вид ошибок создает условия, благоприятные для формирования γ -фазы.

Из полученных данных видно, что существует корреляция между температурой плавления полимера и содержанием γ -модификации: с уменьшением $T_{\text{пл}}$ доля γ -модификации в образце увеличивается. Согласно Flory [23], $T_{\text{пл}}$ является функцией вероятности стереорегулярного присоединения мономерных звеньев. Из этого следует, что причиной образования γ -модификации могут быть стерические ошибки, которые уменьшают стереорегулярность цепи и обуславливают понижение температуры плавления ПП.

По мнению Rieger [3], такими ошибками являются стерические нарушения в виде единичных синдиотактических диад [г], статистически распределенных вдоль основной изотактической цепи



mrmmm.

Предполагается, что нарушения такого рода вызывают изменение направления вращения полимерной спирали, что создает благоприятные условия для γ -модификации.

Однако ошибки, характеризующиеся [mrmmm]-пентадами, не были обнаружены нами ни в одном из исследованных образцов. Как видно из табл. 3, основным видом стерических ошибок является пара синдиотактических диад [гг], соответствующая [mmmr], [mmrr] и [mrrm]-пентадам. Отсутствие единичных [г] диад в образцах ПП, синтезированных на ряде гомогенных металлоценовых систем, отмечается также в работе [14].

Существует мнение, что для формирования γ -фазы благоприятны вторичные внедрения, которые приводят к появлению в полимерной цепи небольшого количества этиленовых последовательностей [13]. По аналогии с сополимерами пропилена и этилена, которые при определенных условиях могут кристаллизоваться в γ -фазу [19, 24], можно предположить, что этот вид дефектов является ответственным за ее образование. Однако авторы работы [11] не обнаружили никакого влияния сомономерных звеньев на формирование γ -фазы в образцах сополимеров пропилена и 1-гексена, полученных кристаллизацией из расплава при различных скоростях охлаждения.

Таким образом, рассмотренные выше нарушения в изотактической цепи, вероятно, являются возможными, но не единственными факторами, обуславливающими образование γ -фазы.

По мнению Fisher и Mulhaupt [14], 2-1 и 1-3-внедрения, а также стерические ошибки типа [mrrm]

уменьшают длину изотактического сегмента. При этом предполагается, что стерео- и регио- ошибки сравнимы по своей способности эффективно прерывать изотактические последовательности. Средняя длина изотактического сегмента n_{iso} была рассчитана по уравнению

$$n_{iso} = DP/1 + DP(P_{\text{mrrm}} + P_{1-2} + P_{1-3}), \quad (1)$$

где DP – степень полимеризации, P_{mrrm} , P_{1-2} , P_{1-3} – вероятности стерических ошибок типа [mrrm] и нарушений региорегулярности типа 1-2 и 1-3 соответственно.

Показано, что существует линейная зависимость между средней длиной изотактического сегмента и содержанием γ -фазы ПП. При $n_{iso} \geq 100$ образуется исключительно α -модификация, а, начиная с $n_{iso} = 10$, происходит кристаллизация преимущественно в γ -фазу.

Рассчитав с помощью уравнения (1) длину изотактического сегмента на основании данных, приведенных в табл. 2 и 3, мы убедились, что определенная корреляция между средней длиной изотактического сегмента и содержанием γ -фазы ПП действительно существует. По нашим данным, кристаллизация в α -фазу происходит уже при $n_{iso} \geq 60$, а при $n_{iso} = 24.5$ доля γ -фазы в кристаллической структуре образца составляет 70%.

В табл. 4 приведены экспериментальные результаты, полученные при исследовании влияния скорости охлаждения из расплава в процессе прессования порошкообразного ПП на кристаллическую морфологию образующихся пленок. Для сравнения приводится фазовый состав насцентного порошкообразного полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что морфология порошков и пленок анизотактического ПП различна.

При скорости охлаждения 10 град/мин независимо от $T_{\text{пл}}$ и фазового состава исходного полимера, ПП кристаллизуется преимущественно в γ -модификацию. Исключение составляет пленка образца ПП-7, в котором содержание γ -фазы составляет только 40%. При скорости охлаждения 1000 град/мин (режим закаливания) структура пленок ПП, синтезированного при температурах 50–70°C, представляет собой смектическую форму со степенью кристалличности 10–14%. Образец ПП-5, синтезированный при 20°C, в этих условиях кристаллизуется в α -модификацию. Таким образом, можно заключить, что скорость охлаждения из расплава имеет принципиальное значение для формирования кристаллической структуры анизотактического ПП.

Таблица 4. Влияние скорости охлаждения из расплава на кристаллическую структуру ПП

Полипропилен	T_g , °C	Образец	Скорость охлаждения из расплава, град/мин	γ -фаза, %	α -фаза, %	K , %
ПП-6	20	Порошок		0	100	40
		Пленка	10	80	20	52
ПП-5	20	Порошок		0	100	45
		Пленка	10	68	32	55
		Пленка*	10	70.5	29.5	35
		Пленка	1000	0	100	33
		Пленка*	1000	78	22	49
ПП-7	30	Порошок		0	100	39
		Пленка	10	40	60	55
ПП-3	40	Порошок		17	83	40
		Пленка	10	88	12	73
ПП-10	50	Порошок		40	60	37
		Пленка	10	90	10	—
		»	1000	—	—	14
		Пленка*	1000	100	—	49
ПП-1	60	Порошок		70	30	33
		Пленка	10	72	18	53
		»	1000	—	—	10
		Пленка*	1000	100	0	43
ПП-2	70	Порошок		75	25	30
ПП-4	70	Порошок		80	20	37
		Пленка	10	95	5	45
		»	1000	—	—	12

* После отжига.

Отжиг пленок, полученных в режиме закаливания, приводит к кардинальному изменению их морфологии. Структура пленок, полученных из образцов ПП-1 И ПП-10, после отжига представляет собой чистую γ -модификацию. Доля γ -фазы в пленке, приготовленной из образца ПП-5, после отжига равна 78%.

На рис. 3а представлены дифрактограммы пленок образца ПП-5, полученных при различ-

ных скоростях охлаждения из расплава. На кривой 1, которая соответствует скорости охлаждения 10 град/мин, можно видеть два рефлекса при $2\theta = 18.3^\circ$ и 20° , которые характеризуют α - и γ -модификации соответственно. Единственный рефлекс при $2\theta = 18.3^\circ$ на кривой 2, соответствующей скорости охлаждения 1000 град/мин, свидетельствует о наличии в этом образце только α -модификации. После отжига на кривой 2 появ-

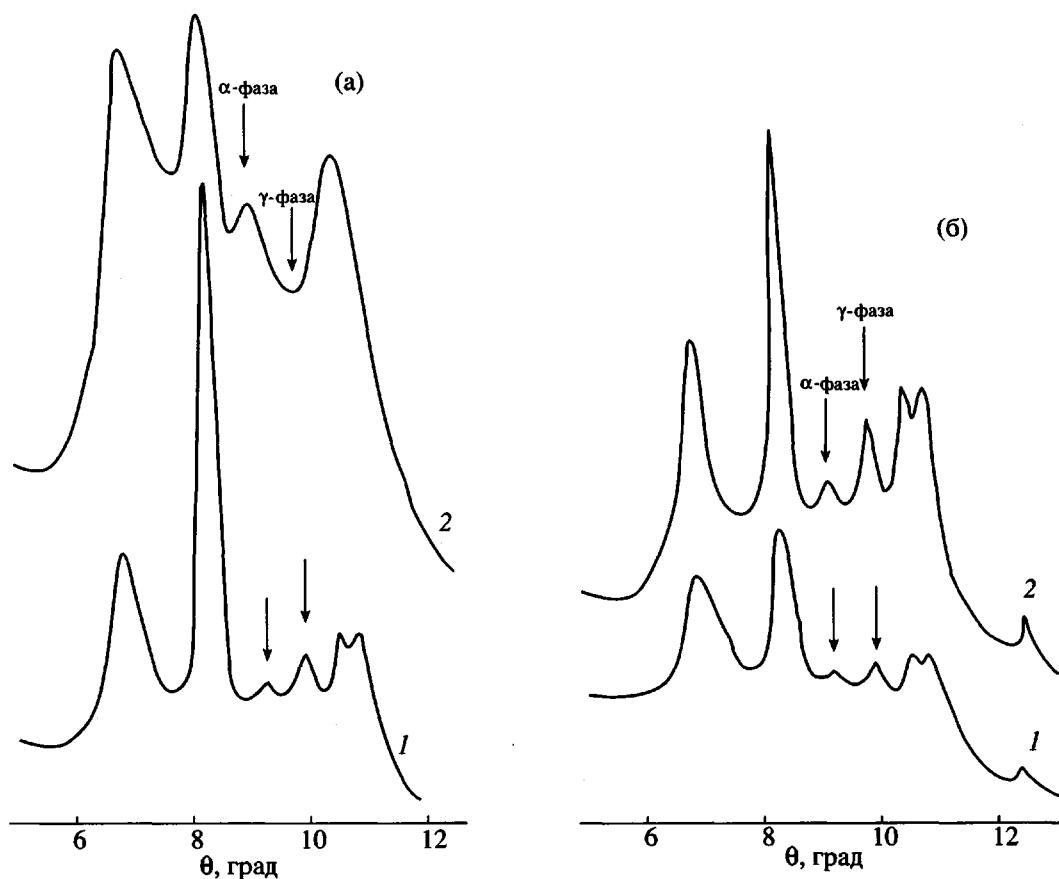


Рис. 3. Дифрактограммы пленок ПП, приготовленных из образца ПП-5 ($T_n = 20^\circ\text{C}$), при скоростях охлаждения из расплава 10 (1) и 1000 град/мин (2) (а), а также дифрактограммы тех же пленок после отжига (б).

ляется интенсивный рефлекс при $2\theta = 18.3^\circ$, характеризующий γ -фазу. (рис. 3б).

Из полученных результатов следует, что γ -модификация термодинамически более выгодна для анизотактического ПП. Этот вывод согласуется с расчетами Corradini [16], который показал, что разница в энергиях упаковок α - и γ -модификаций, равная 0.8 кДж/моль, благоприятна для образования γ -фазы.

Авторы выражают искреннюю благодарность др. F. Forlini (Институт макромолекулярной химии, Милан, Италия) за исследования микроструктуры ПП методом ЯМР ^{13}C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Arndt M. Advances in Polymer Science. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. V. 127. P. 144.
2. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
3. Rieger B., Mu X., Mallin D.T., Rausch M.D., Chien J.C.W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3559.
4. Chien J.C.W., Sugimoto R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 4. P. 459.
5. Resconi L., Fait A., Piemontesi F., Colonnese M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6676.
6. Resconi L., L Camurati I., Rychlik H., Colonnese M., Balboni D. // Polym. Matter. Sci Eng. 1995. V. 73. P. 516.
7. Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer O., Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Kuz'mina L.G. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2308.
8. Wester T.S., Johnsen H., Kittilsen P., Rytter E. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 9. P. 1989.
9. Busico V., Cipullo R., Chadwick J.C., Modder J.F., Sudmeijer O. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 26. P. 7538.
10. Carvill A., Zetta L., Zannoni G., Sacchi M.C. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3783.
11. Perez E., Zucchi D., Sacchi M., Forlini F., Bello A. // Polymer. 1999. V. 40. № 3. P. 675.

12. Thomann R., Wang Ch., Kressler J., Mulhaupt R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 26. P. 8425.
13. Коррадини П., Гуэрра Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1588.
14. Fisher D., Mulhaupt R. // Makromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 4. P. 1433.
15. Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. S.134.
16. Corradini P., Petracone P.V., Pirozzi B. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 4. P. 299.
17. Zhou G., He Z., Yu J., Han Z., Shi G. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 3. S. 633.
18. McAllister P.B., Carter T.J., Hinde R.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 1. P.49.
19. Turner-Jones A. // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 487.
20. Carvill A., Tritto I., Locatelli P., Sacchi M.C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7056.
21. Вундерлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 301.
22. Kissin Y.V. Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. New York: Springer-Verlag, 1985. P. 249.
23. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell University Press, 1953. P. 568.
24. Дубникова И.Л., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Задорин А.Н., Корниенко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2025.

Effects of Synthesis Temperature and Crystallization Conditions on Morphology of Anisotactic Poly(propylene)

L. A. Rishina*, L. S. Shibryaeva**, E. I. Vizen*, T. A. Ladygina*, and D. P. Shashkin*

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

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

Abstract—The effect of polymerization temperature on the crystalline morphology of anisotactic PP synthesized in a liquefied monomer using a *rac*-EtInd₂ZrCl₂—methylaluminoxane system was studied. It was shown that, in the 20–30°C range, PP crystallizes into an α -modification. Anisotactic PP produced at elevated temperatures consists of a mixture of α - and γ -modifications. At 70°C, the content of a γ -phase in the polymer is 75–80%. The development of the γ -phase in PP is related to the existence of steric irregularities corresponding to pentads [mrrm] in the chain microstructure and regiochemical errors such as 2-1 and 1-3 additions. The data on the ratios of crystalline modifications in the virgin polymer and in films prepared by hot pressing of a powdered PP at various rates of cooling from melt are discussed. It was demonstrated for anisotactic PP that the γ -phase is thermodynamically more favorable.