

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

---

### СИНТЕЗ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

*В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко*

В последние годы, благодаря открытию новых способов проведения реакций полимеризации (катализическая стереоспецифическая полимеризация), удалось синтезировать ряд полимеров, обладающих регулярным строением цепей [1—3].

Способность легко кристаллизоваться и связанные с ней особенности ряда свойств резко отличают эти полимеры от полимеров, полученных из тех же мономеров обычными реакциями радикальной полимеризации. Вместе с тем процесс стереоспецифического синтеза представляет большой теоретический интерес, поскольку он является первым примером полимеризационного синтеза макромолекул заранее заданного строения, который удалось осуществить в лабораторных условиях без помощи энзимов. Эти два обстоятельства объясняют тот большой интерес, который появляется у нас в стране и за рубежом к вопросам получения и свойств регулярных полимеров.

Целью настоящей работы было получение и исследование механических свойств изотактического полистирола, которые не описаны в литературе. Этот материал особенно интересен еще и потому, что он представляет пример кристаллизующегося пластика, область стеклования которого лежит выше комнатных температур. Кристаллизующиеся полимеры с высокими температурами стеклования и плавления в последнее время находят все большее применение в практике (типичный пример — полиэтилентерефталат). Область обычных температур эксплуатации для этих полимеров лежит не только ниже температур плавления, но и ниже температур стеклования, что отличает их от таких полимеров, как полиэтилен, капрон, найлон, гуттаперча и некоторые другие, температуры стеклования которых ниже комнатной и которые, как правило, эксплуатируются в интервале между температурами стеклования и плавления. Это обстоятельство неизбежно влечет за собой и различия в эксплуатационных свойствах первой и второй групп материалов.

Для синтеза изотактического полистирола мы использовали две катализитические комбинации, известные под названием катализаторов типа Циглера:



и



Очистку мономера производили следующим образом. Технический стирол промывали 10%-ным раствором соды, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли при уменьшенном давлении (40 мм). Перед полимеризацией из мономера удаляли растворенные в нем газы путем многократного вымораживания в высоком вакууме. Четыреххлористый титан перед введением в реакцию перегоняли над медной стружкой при 133°.

Треххлористый титан был получен восстановлением четыреххлористого титана металлической сурьмой [4]. Раствор триэтилалюминия необходимой концентрации готовили разбавлением его 80%-ного раствора в бензине «калоша» абсолютным *n*-гептаном.

Полимеризацию проводили в колбе с обратным холодильником, снабженной мешалкой, капельной воронкой и бюреткой для дозировки раствора триэтилалюминия. Конструкция прибора позволяла производить наполнение бюретки, капельной воронки и смешение компонентов в атмосфере инертного газа. Реакция также велась в атмосфере инертного газа, причем применявшимся для этой цели аргон или азот предварительно высушивали и очищали от примеси кислорода.

При использовании каталитической комбинации  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$  был взят ряд соотношений  $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_3$  (1 : 0,13; 1 : 0,66; 1 : 1; 1 : 8 и 1 : 10). Навеска  $TiCl_4$  во всех случаях составляла около 1% от веса стирола, варьировалось количество  $Al(C_2H_5)_3$ , который вводился в реакцию в виде 10%-ного раствора.

Оказалось, что при избытке четыреххлористого титана в каталитической смеси полимеризация протекает с большими скоростями уже при комнатной температуре, однако образующийся полистирол практически не содержит изотактической фракции. Изотактический полимер образуется в системе только при избытке триэтилалюминия. В этом случае реакция идет с заметной скоростью лишь при повышенной температуре. В наших опытах температура изменялась от 90 до 100°. Выход изотактического продукта по отношению к общему количеству полимера не превышал 30%. По-видимому, при избытке четыреххлористого титана быстрая полимеризация инициируется самим четыреххлористым титаном и идет в растворе по известному катионному механизму, не обеспечивающему стереоспецифического контроля. При избытке триэтилалюминия значительная часть четыреххлористого титана восстанавливается триэтилалюминием до соединений низших валентностей, которые в сочетании с триэтилалюминием дают стереоспецифический каталитический комплекс.

Значительные выходы изотактического полистирола нам удалось получить, применяя каталитическую комбинацию  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ , обладающую высокой стереоспецифичностью [5]. В этом случае содержание изотактической фракции доходило до 95%. В наших опытах количество  $TiCl_3$  во всех случаях составляло ~1% от веса мономера. Мы использовали соотношения  $TiCl_3 : Al(C_2H_5)_3$ , равные 1 : 0,1; 1 : 0,3; 1 : 1; 1 : 5 и 1 : 10. Реакция велась при температуре 100° в течение 30 час. Соотношение компонентов практически не влияет на выход изотактического продукта, однако избыток  $Al(C_2H_5)_3$  полезен как профилактическое водоотнимающее средство. Эти результаты согласуются с данными Натта по полимеризации пропилена [17].

После окончания реакции полимер промывали метиловым спиртом. Атактическую фракцию отделяли от изотактической экстракцией метил-этилкетоном, в котором атактический полистирол растворяется, а изотактический нерастворим [6]. Изотактический полистирол, выделенный таким путем из реакционной смеси, имел кристаллическое строение, установленное рентгенографически. Рентгенограммы кристаллического изотактического и аморфного атактического полистирола представлены на рис. 1, а и 1, б.

Кристаллический изотактический полистирол на холода практически не растворяется ни в одном из испробованных нами растворителей (бензол, толуол, ксиол, метилэтилкетон и др.). Однако при нагревании в кипящем бензоле, толуоле и ксиоле он растворяется почти полностью. Нерастворимая часть, как правило, составляет ~3—5% от количества полимера, взятого для растворения, и представляет собой, по-видимому, наиболее высокомолекулярную часть изотактического полимера с примесью неорганических остатков катализатора. Получающиеся растворы оказы-

ваются достаточно стабильными при охлаждении до комнатной температуры и могут быть использованы для вискозиметрических измерений.

Для полного растворения кристаллический изотактический полистирол следует аморфизовать. С этой целью мы подвергали его нагреванию в эвакуированных ампулах до  $300^\circ$ , т. е. выше температуры плавления (температура плавления кристаллического полистирола лежит  $\sim 230^\circ$ ), и последующему быстрому охлаждению. При этом полистирол не успевает кристаллизоваться и застывает в виде стекла.

Растворение аморфизованного изотактического полистирола в соответствующих растворителях (бензол, толуол) осуществляется значительно легче. При добавлении к бензольным или толуольным растворам метилового спирта выпадает осадок полимера. Если осаждение вести на холода, то осадок имеет аморфную структуру. Его рентгенограмма аналогична рентгенограмме обычного атактического полистирола. Если осаждение вести из горячих растворов, то выпадающий полимер успевает частично кристаллизоваться. Повторная кристаллизация аморфизованного полистирола может быть осуществлена нагреванием его в кипящем *n*-октане или *n*-гептане или другом подходящем для кристаллизации нерасстворителе. Плотность изотактического кристаллического полистирола, определенная методом

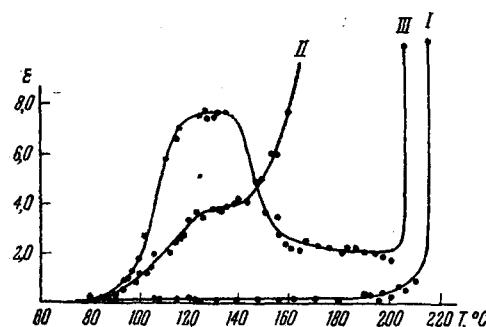


Рис. 2. Термомеханические кривые для полистирола.

I — кристаллический изотактический полистирол; II — аморфизованный изотактический полистирол; III — атактический полистирол

градиентных труб [7], составляла  $1,08 \text{ г}/\text{см}^3$ . Плотность аморфного изотактического полистирола равна  $1,05 \text{ г}/\text{см}^3$ , т. е. такая же, как плотность обычного атактического полистирола.

Кристаллический и аморфизованный изотактический полистиролы были подвергнуты термомеханическим испытаниям на динамометрических весах. Образцы готовились в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм путем прессования на лабораторном прессе. На рис. 2 представлены результаты термомеханических испытаний. По оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — разность величин деформаций таблетки под действием нагрузок 240 и 10 г, отнесенная к первоначальной толщине таблетки. Термомеханическая кривая I для кристаллического изотактического полистирола показывает, что в широком интервале температур, в отличие от обычного атактического полистирола (кривая III), образец остается практически не деформируемым в условиях опыта и лишь при температурах порядка  $220^\circ$  плавится и переходит в вязко-текущее состояние. Аморфизованный изотактический полистирол (кривая II) при температуре порядка  $80^\circ$ , подобно атактическому, переходит в высокоэластическое состояние, однако при дальнейшем повышении температуры наступает отверждение образца, его деформируемость падает и течение начинается только при плавлении кристаллов.

Рентгенографически было установлено, что отверждение образца обусловлено его кристаллизацией, начинающейся выше температуры стеклования аморфного полимера. Иными словами, повышенная теплостойкость возвращается к образцам изотактического полистирола, аморфизованным переводом в расплав и быстрым охлаждением, в результате их прогрева выше температуры стеклования. Возможность кристаллизации изотактического полистирола обусловлена регулярным строением его цепей, которые построены из звеньев, соединенных по принципу «голова к хвосту», а расположение боковых фенильных групп относительно глав-

ной цепи таково, что на значительных участках цепи повторяется одна и та же пространственная конфигурация третичных асимметрических атомов углерода (левая или правая) [8].

Эта регулярность цепи, возникающая в процессе полимеризации, не исчезает и при плавлении полимерных кристаллов, ибо для ее исчезновения необходимо порвать каждую цепочку во многих местах и образовавшиеся отрезки цепей соединить вновь случайным образом. При плавлении этого не происходит. Цепи в расплаве сохраняют правильную последовательность асимметрических атомов, хотя и изменяют свою форму. Поэтому полимер, аморфизованный переводом в расплав и быстрым охлажд-

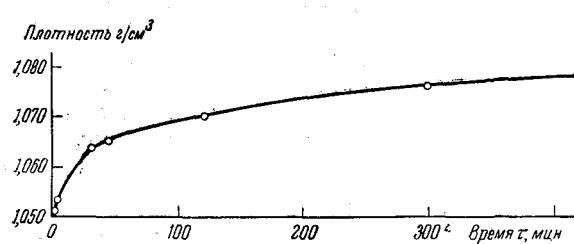


Рис. 3

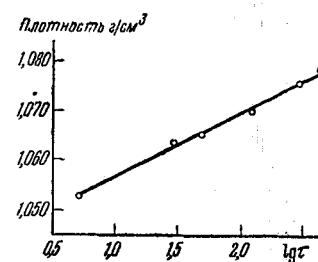


Рис. 4

Рис. 3. Изменение плотности ( $d$ ) аморфизованного изотактического полистирола в зависимости от времени нагревания

Рис. 4. Изменение плотности аморфизованного изотактического полистирола в зависимости от логарифма времени нагревания при  $100^\circ$

дением, в течение которого кристаллизация не успевает пройти, сохраняет способность повторно кристаллизоваться. Однако эта рекристаллизация, как и для всех кристаллизующихся полимеров, может происходить только выше температуры стеклования, когда подвижность звеньев достаточно велика.

Для оценки скорости рекристаллизации измеряли плотность образцов аморфизованного изотактического полистирола в зависимости от времени нагревания выше температуры стеклования (при  $100^\circ$ ). Возрастание плотности образца, в зависимости от времени нагревания, происходящее симбатно с увеличением степени кристалличности, представлено на рис. 3. Полученная кривая спрямляется в координатах «логарифм времени — плотность» (рис. 4). Аналогичная закономерность найдена при изучении скорости рекристаллизации расплавленного и быстро охлажденного полиэтилена низкого давления [9].

При помощи динамометра, описанного в работе одного из нас и Соловьевой [11], мы изучили поведение пленок изотактического полистирола при растяжении в широком интервале температур. Пленки готовили из 4%-ных бензольных растворов изотактического полистирола на подложках из целлофана путем медленного испарения растворителя. Результаты испытаний представлены на рис. 5, где по оси абсцисс отложена относительная деформация в процентах, а по оси ординат — величина напряжения, отнесенная к исходному сечению образца ( $\sigma$ ).

Характерным является то обстоятельство, что ниже температуры стеклования неориентированные пленки изотактического полистирола оказываются весьма хрупкими. Из рис. 5 видно, что вплоть до температуры  $80^\circ$  образцы практически испытывают разрыв еще в области малых гуковских деформаций. Заметные удлинения появляются лишь в области стеклования и выше. Это свойство в той или иной мере является общим для всех неориентированных кристаллических полимеров, деформируемых ниже температуры стеклования. Привычные представления о прочности кристаллических полимеров, сочетающейся с высокой деформи-

руемостью, справедливы только в том случае, если эксплуатируемый материал находится выше его температуры стеклования. Последнее требование при комнатной температуре автоматически выполняется, например для изделий из полиэтилена, капрона, найлона и некоторых других кристаллических пластиков. При охлаждении до температур стеклования и ниже эти полимеры, как и изотактический полистирол, утрачивают деформируемость и становятся хрупкими.

Дело в том, что для растяжения кристаллического полимера ниже температуры стеклования нужно затратить энергию разрушения кристаллов, ориентированных «неудачно» по отношению к направлению действующего механического поля, и энергию перестройки аморфной структуры. Для этого требуется приложить значительную внешнюю силу, которая превышает прочность кристаллического образца.

Вынужденные эластические деформации, свойственные аморфным полимерам в стеклообразном состоянии, могут возникать при действии относительно меньших сил, так как они связаны лишь с затраченной энергией на перестройку аморфной структуры. Известно, что повышенные

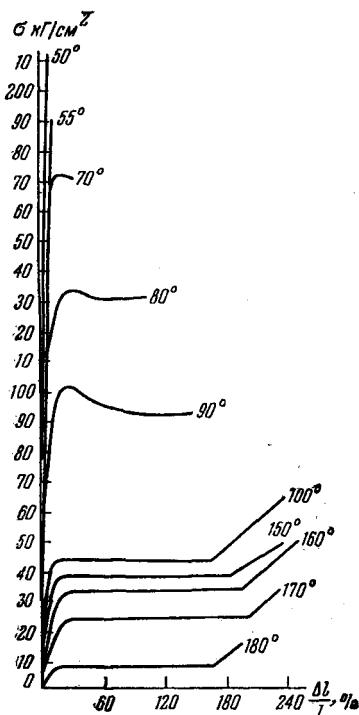


Рис. 5. Кривые растяжения пленок изотактического полистирола (против каждой кривой указана температура, при которой производилось растяжение)

упругие свойства аморфных полимерных стекол обусловлены относительно неплотной упаковкой в них жестких макромолекул. Этот источник упругости в кристаллических полимерах отсутствует, ибо последние упакованы достаточно плотно. Наконец, известно, что при кристаллизации в изотропных полимерных материалах возникают вторичные кристаллические образования — сферолиты. Недавно было показано, что образование сферолитов сопровождается развитием радиальных микротрецин в образце [10]. Эти трещины могут являться причиной хрупкости кристаллических полимерных материалов, деформируемых ниже температуры стеклования, так как залечивание трещин в этих условиях невозможно из-за малой подвижности цепей. В совокупности все перечисленные обстоятельства и обусловливают пониженные механические свойства неориентированных кристаллических полимеров в области ниже температур стеклования. Например полиэтилентерефталат, находящий широкое применение в виде ориентированных волокон и пленок, будучи закристаллизованным в неориентированном состоянии, оказывается при комнатной температуре очень хрупким и мало деформируемым материалом (температура стеклования полиэтилентерефталата равна 90°).

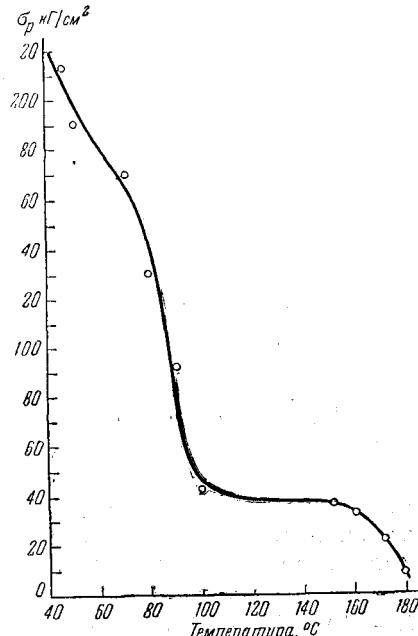
В области температуры стеклования и при более высокой температуре энергия теплового движения достаточна для перестройки аморфной структуры. Некристаллизующиеся полимеры при этих температурах, как известно, превращаются в легко деформируемые каучукоподобные материалы. Растяжение кристаллического полимера, находящегося выше температуры стеклования, проходит через стадию аморфизации и сопровождается рекристаллизацией образца [11, 13], т. е. для его осуществления все же

необходимо приложить внешнюю силу, достаточную для осуществления механического «плавления» кристаллов в микрообластях. Однако молекулярные перегруппировки в каждой аморфизованной микрообласти, обусловливающие развитие деформации и предшествующие рекристаллизации в этой области, легко осуществляются и не требуют затраты дополнительных внешних усилий, как это имеет место при деформировании полимера ниже температуры стеклования. Это облегчает также залечивание трещин и, следовательно, уменьшает хрупкость и повышает прочность образца.

Из рис. 5 видно, что при  $80^{\circ}$  и выше деформируемость пленок изотактического полистирола повышается. На кривых растяжения появляются три участка, характерных для кристаллических полимеров [11]. Горизонтальные участки кривых соответствуют возникновению и развитию «шейки», т. е. переходу образца в ориентированное состояние.

Ориентация сопровождается разрушением сферолитов и появлением анизотропии свойств. Материал при этом делается значительно менее хрупким

Рис. 6. Зависимость напряжения рекристаллизации ( $\sigma_p$ ) от температуры растяжения



при комнатных температурах. Для достижения хорошей ориентации кристаллов в полимере растяжение необходимо проводить при возможно более низкой температуре и с возможно большей скоростью, так как в противном случае под влиянием теплового движения часть цепей успевает в процессе растяжения выйти из-под влияния механического поля и образовать изотропно расположенные кристаллы [13].

Мы убедились, что наблюдаемые в наших опытах величины удлинений образцов изотактического полистирола не связаны с их полидисперсностью и молекулярным весом, так как характер кривых растяжения и разрывные удлинения для пленок, полученных из фракций с молекулярным весом 350 000 и 750 000, практически не отличаются от таковых для пленок из нефракционированного полимера. Для фракционирования мы использовали растворы изотактического полистирола в толуоле. Осаждение вели метиловым спиртом.

Молекулярный вес фракций определяли вискозиметрическим методом в толуольных растворах и рассчитывали по формуле  $[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-4} M^{0.725}$ , полученной в работе [15].

Высоты горизонтальных участков кривых растяжений, которые можно интерпретировать как напряжения рекристаллизации ( $\sigma_p$ ), уменьшаются с повышением температуры. Однако в области температур, соответствующих большим скоростям кристаллизации, это падение замедляется, что соответствует появлению «ступенек» на графике зависимости напряжения рекристаллизации от температуры (рис. 6). Это, по-видимому, связано с кинетикой процесса разрушения кристаллов и рекристаллизации в процессе развития деформации. Величина напряжения рекристаллизации зависит от температуры и от количества кристаллов, образующихся в единице объема. С повышением температуры увеличивается энергия теплового движения микромолекул, что способствует

понижению  $\sigma_p$ ; однако повышение температуры приводит также к увеличению количества кристаллов, образующихся в единицу времени в единице объема при рекристаллизации, а это, в свою очередь, влечет за собой возрастание усилия, необходимого для разрушения кристаллической структуры образца. Эти два фактора в определенной области температур могут компенсировать друг друга, что и находит отражение на соответствующих кривых растяжения. Аналогичные явления наблюдаются при растяжении

пленок кристаллического полиэтилентерефталата [13] и некоторых других полиэфиров и полiamидов [14].

Было изучено влияние температуры растяжения кристаллических пленок изотактического полистирола на характер их последующей усадки. С этой целью образцы пленок кристаллического изотактического поли-

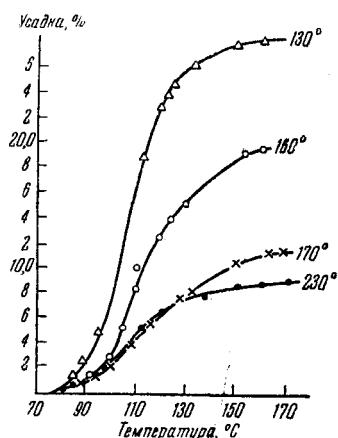


Рис. 7. Характер усадки ориентированных пленок изотактического полистирола при нагревании (против каждой кривой указана температура, при которой производилась ориентация)

стирола растягивали на динамометре типа Поляни на 100% с одной и той же скоростью при разных температурах, но выше температуры стеклования полистирола. После достижения указанного удлинения растяжение прекращалось и одновременно убиралась печь динамометра. Быстрое охлаждение образца до комнатной температуры, происходившее при этом, позволяло фиксировать его деформацию в момент окончания растяжения (конечно, за исключением гуковской составляющей деформации, которая исчезала практически одновременно со снятием напряжения). Растянутые таким образом пленки свободно подвешивались в термостате и при помощи катетометра измерялось их сокращение при постепенно повышающейся температуре. Скорость подъема температуры составляла 0,3°C/мин. Кривые рис. 7 характеризуют сокращение растянутых пленок с повышением температуры. Видно, что независимо от температуры предварительного растяжения (эти температуры обозначены против каждой кривой), усадка кристаллических пленок всегда начинается при температуре стеклования полистирола (80°), которая практически не зависит от температуры кристаллизации образца в процессе деформации. Кристаллический полимер всегда «помнит» свою температуру стеклования. Вместе с тем предельная величина усадки, характеризующая неравновесную долю деформации, тем меньше, чем выше температура растяжения. Это связано с релаксационным характером процесса деформации кристаллического полимера.

Выше указывалось, что для достижения хорошей ориентации, способствующей улучшению механических свойств пленки, температура, при которой производится растяжение, должна быть по возможности низкой, а скорость растяжения возможно более высокой. Но эти факторы, как следует из только что изложенного, будут способствовать увеличению последующей усадки пленки при нагреве ее в условиях эксплуатации выше температуры стеклования. Компромиссное решение, по-видимому, можно найти, если пленку, ориентированную при возможно более низкой температуре, прогреть затем в растянутом состоянии выше температуры стеклования. Кристаллы, дополнительно образующиеся при последующем прогреве, оказываются ориентированными по отношению к действовавшему механическому полю, так как в процессе прогрева не происходит непрерывного механического разрушения структуры, а ближний порядок в ори-

ентированных аморфных областях подготовлен для возникновения кристаллов с параллельной ориентацией кристаллографических осей.

Кинетические максимумы, наблюдаемые на кривых растяжения (см. рис. 5) в области не слишком высоких температур, напоминают соответствующие максимумы на кривых растяжения аморфных полимерных стекол в области вынужденной эластичности [12], что также указывает на общий релаксационный характер процессов деформации кристаллических полимеров и аморфных полимерных стекол. Такой механизм можно легко себе представить на основании представлений о пачечном строении полимеров [16].

Согласно этим представлениям полимер построен из образований, представляющих собой длинные связки или пачки параллельно ориентированных цепей. Эти пачки аналогичны «роям» в низкомолекулярных жидкостях, однако благодаря большим временам релаксации каждая полимерная пачка существует несравненно дольше, чем жидкостный рой. Под влиянием теплового движения за счет гибкости полимерных цепей пачка может изгибаться и перестраиваться. Процессы молекулярных перегруппировок могут приводить к изменению в широких пределах толщины пачки, к разрушению одних пачек и возникновению других. Пачка может быть длиннее каждой цепи в отдельности; длинную пачку можно построить даже из сравнительно коротких полимерных молекул, подобно тому как длинную нить можно свить из коротких волоконцев. Поэтому длина пачки в процессе молекулярных перегруппировок также может меняться в широких пределах, без разрыва химических связей. Структурно кристаллическая пачка от аморфной отличается только тем, что внутри кристаллической пачки существует азимутальный порядок в расположении осей молекул и боковых групп. Степень упорядоченности в аморфной пачке может меняться в широких пределах, в ряде случаев приближаясь к степени упорядоченности в кристаллической. Из этих соображений вытекает и общий механизм перестройки структуры в процессе деформации кристаллического и аморфного полимера. Разница состоит лишь в том, что в случае кристаллического полимера к энергии перестройки аморфной структуры прибавляется теплота плавления полимерных кристаллов.

## Выводы

1. Исследованы термомеханические свойства кристаллического и аморфного изотактического полистирола и сравнены с термомеханическими свойствами обычного атактического полистирола. Показано, что температуры стеклования изотактического и атактического полистирола одинаковы.

На основании полученных данных можно заключить, что при производстве изделий из расплава изотактического полистирола для придания им повышенной теплостойкости необходим последующий прогрев выше температуры стеклования.

2. Найдено, что кристаллический изотактический полистирол в неориентированном состоянии при обычных температурах представляет собой весьма хрупкий материал, что связано с его высокой температурой стеклования ( $80^\circ$ ), которая лежит выше привычного интервала температур эксплуатации кристаллических полимеров.

3. Для устранения хрупкости кристаллических полимеров, свойственный им при температурах ниже температуры стеклования, их необходимо предварительно ориентировать.

4. Изучен характер зависимости деформации от напряжения для пленок изотактического полистирола в широком интервале температур. Показано, что значительные деформации, сопровождающиеся ориентацией образцов, возникают лишь выше температуры стеклования полимера и носят релаксационный характер.

5. Температура стеклования и величина интервала между температурой стеклования и плавления являются важнейшими характеристиками при оценке эксплуатационных свойств кристаллических пластиков и нахождения рациональных методов их переработки и использования.

Химический факультет МГУ

им. М. В. Ломоносова

Кафедра высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию

12 VII 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., **16**, 143, 1955.
2. G. Natta и др., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708, 1955.
3. G. Natta, Makromol. Chem., **16**, 213, 1955.
4. Б р а у э р, Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, М., 1956.
5. G. Natta и др., Chimica e industria, **38**, 124, 1956.
6. F. Danusso, G. Mogaglio, J. Polymer Sci., **24**, 161, 1957.
7. R. V. Boyer, R. S. Spencer, R. M. Wiley, J. Polymer Sci., **21**, 249, 1946.
8. G. Natta, P. Corradini, Makromol. Chem., **16**, 77, 1955.
9. R. L. Collins, J. Polymer Sci., **27**, 75, 1958.
10. J. Leewerik, Koll. Z., **149**, 123, 1956.
11. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **27**, 1039, 1953.
12. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, 1954.
13. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, **125**, 1, 1959.
14. Г. Л. Слонимский, В. А. Ершова, Высокомолек. соедин., **1**, № 2, 1959.
15. G. Natta, F. Danusso, G. Mogaglio, Makromol. Chem., **20**, 37, 1956.
16. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
17. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chem., **69**, 213, 1957.

### THE SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYSTYRENE

*V. A. Kargin, V. A. Kabanov, I. Yu. Marchenko*

#### Summary

The thermomechanical properties of crystalline and amorphous isotactic polystyrene have been investigated and compared with those of the ordinary atactic polymer. It has been shown that the vitrification temperature for both types of polymers is the same. Based on the data obtained it may be inferred that in the production of articles from a melt of the isotactic polystyrene subsequent heating to above the vitrification temperature is necessary to increase their heat stability.

In the unoriented state crystalline isotactic polystyrene at ordinary temperatures is a very fragile material owing to its high vitrification temperature ( $80^\circ$ ) lying above the usual temperature range of utilization of crystalline polymers. In order to eliminate the fragility characteristic for temperatures below their vitrification temperature crystalline polymers must preliminarily be oriented.

The character of the stress-strain relation for films of the isotactic polymer has been elucidated over a broad range of temperatures. It has been shown that the considerable deformation accompanying orientation of the specimens takes place only above the vitrification temperature and is of a relaxation nature.

The vitrification temperature and the size of the interval between the vitrification and melting temperatures are highly important characteristics for assessing the behavior of crystalline plastics under working conditions and for developing rational methods for their processing and utilization.