

УДК 678.01 : 53+678.746

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО  
И НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ПОЛИСТИРОЛА*В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов*

В ранее опубликованных работах были изложены результаты исследования влияния пластификаторов на температуры перехода ( $T_c$  и  $T_g$ ) и механические свойства кристаллических полимеров [1, 2]. Было показано, что введение низкомолекулярных веществ в кристаллические полимеры приводит к понижению температуры стеклования, так же как это наблюдается у аморфных полимеров. Однако при введении пластификаторов характер изменения механических свойств пластифицированных кристаллических полимеров [2] существенно отличается от изменения свойств аморфных полимеров. Это указывает на различную роль пластификатора в аморфном и кристаллическом полимере.

Пластификация аморфного полистирола приводит к понижению температурной области его высокоэластического состояния. Введение низкомолекулярных веществ в кристаллический полимер не только расширяет область нехрупкого состояния, но и приводит к резкому изменению механических свойств полимера в этой области. Это отличие в поведении кристаллического полистирола связано, по-видимому, с изменением характера вторичных образований, возникающих в присутствии пластификатора. Поэтому было интересно проследить за надмолекулярными структурами, возникающими в процессе кристаллизации исходного и пластифицированного полистирола, а также установить связь между механическими свойствами полимера и его макроструктурой.

Для исследования были взяты кристаллический полистирол, очищенный по методу, описанному в [3], и пластификаторы: диметилфталат, дигидросебацинат и хлористый цетил.

Введение этих пластификаторов не меняло фазового состояния полимера. За процессами структурообразования наблюдали при кристаллизации из расплава исходного и пластифицированного полистирола в интервале 110–245°. Продолжительность кристаллизации составляла от 10 до 150 мин. Образовавшиеся надмолекулярные структуры исследовали в поляризационном микроскопе МИН-8 при увеличении от 200 до 600. Фотографирование объектов производили фотоаппаратом Зенит.

Различные надмолекулярные структуры, образующиеся при кристаллизации изотактического полистирола в интервале 110–175°, показаны на рис. 1, а – г и 2, а – г.

Из этих рисунков видно, что процесс структурообразования кристаллического полистирола является сложным процессом и не всегда заканчивается образованием правильных сферолитов. При кристаллизации полистирола, наряду со сферолитами, а иногда даже вместо сферолитов, образуются более сложные структурные формы. В оптическом микроскопе видны образования в виде лент или стержней, размеры которых зависят от условий структурообразования и колеблются по длине от 25 до 500  $\mu$ .

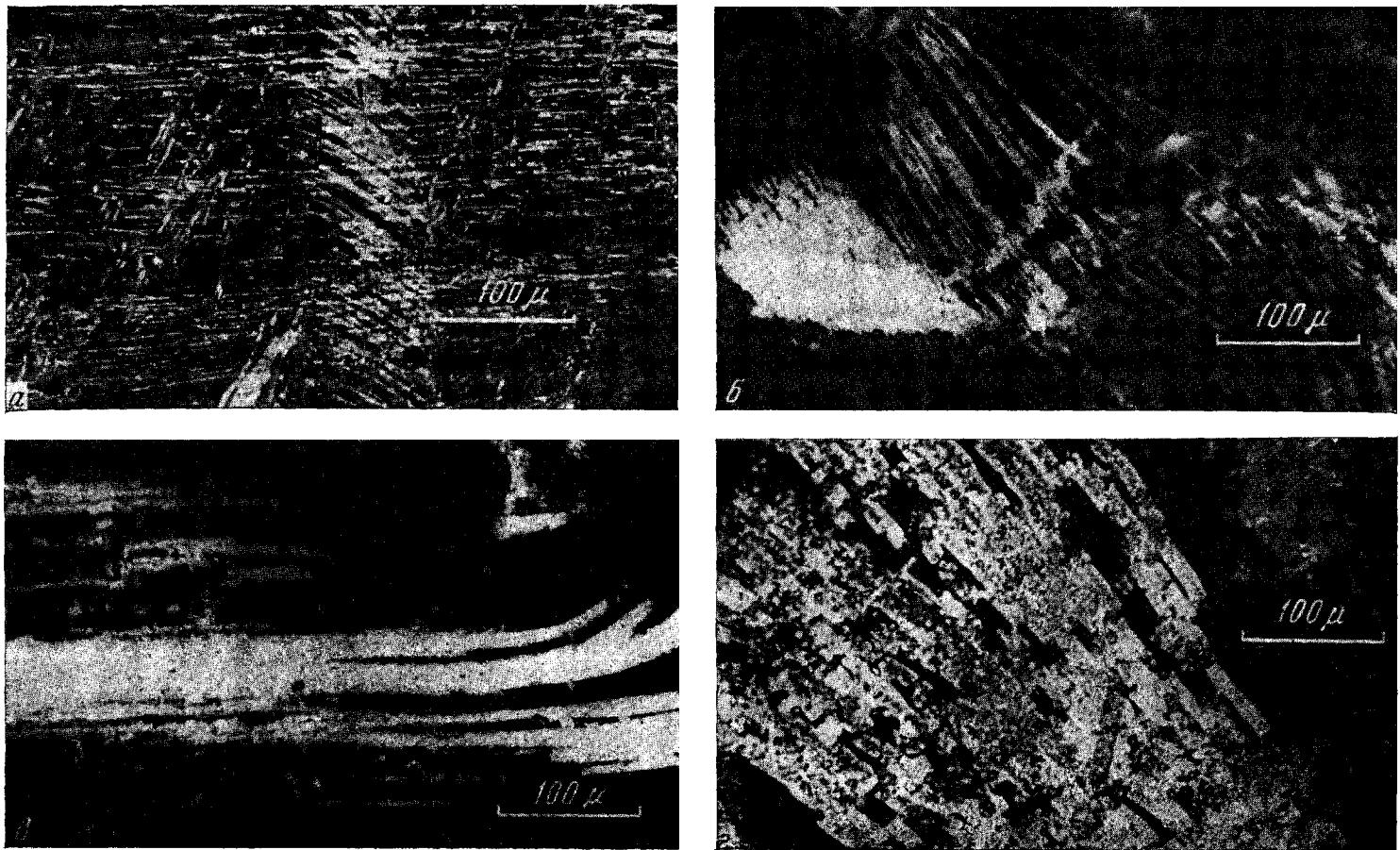


Рис. 1. Влияние температуры кристаллизации на размеры надмолекулярных структур.

Температура кристаллизации, °С: а — 110, б — 120, в — 145, г — 175; длительность кристаллизации, мин.: а, б, в — 30, г — 15

и ширине от 1 до 120  $\mu$ . При внимательном рассмотрении строения таких лент можно обнаружить, что они состоят из структурных единиц типа сферолитов, плотно прилегающих друг к другу. На концах таких лент эти сферолитные структуры особенно хорошо различимы. В дальнейшем ленты, тесно примыкая друг к другу, образуют целые пластины. Ленты

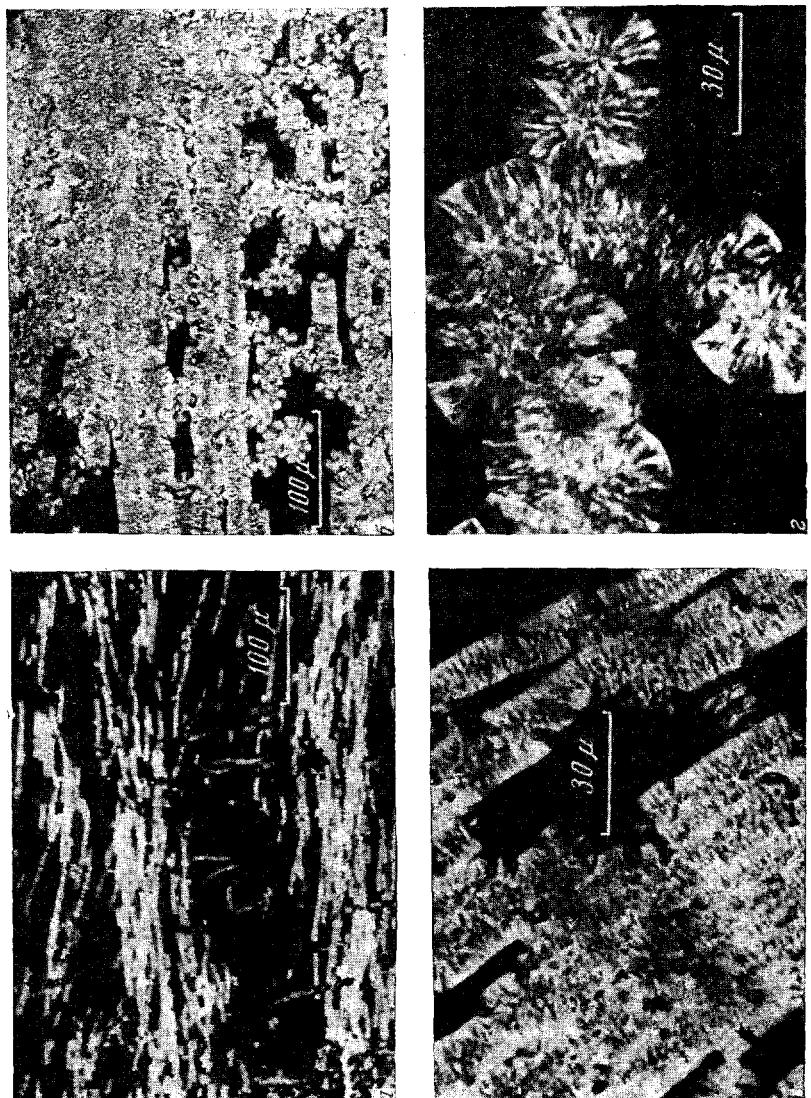


Рис. 2. Влияние длительности кристаллизации на размеры подмолекулярных структур:  
а, б — температура кристаллизации  $145^\circ$ , длительность кристаллизации, мин.: а — 15; б — 45; в, г — темпера-  
тура кристаллизации  $175^\circ$ , длительность кристаллизации, мин.: в — 15, г — 60

в самих пластинах могут быть расположены весьма упорядоченно, но положение лент в налагающихся друг на друга пластинах не совпадает.

Исследование влияния температуры на размеры и характер возникающих вторичных структур позволяет выяснить механизм и условия их образования. На рис. 1, а — г представлены микрофотографии надмолекулярных структур типа лент и пластин, возникающих при кристаллизации изотактического полистирола, в течение 30 мин. при 110, 120, 145 и  $175^\circ$ . В этом температурном интервале наиболее удобно изучать процессы структурообразования, поскольку ниже  $110^\circ$  кристаллизация полистирола происходит слишком медленно, а выше  $175^\circ$  образующиеся структуры частично разрушаются.

Как видно из рис. 1, *a* — *г*, образование таких структур наблюдается при всех указанных температурах и происходит, по-видимому, по одному и тому же механизму, но с различными скоростями. Наиболее широкие ленты получаются при 175°, а наиболее узкие при 110, 120°. Следует заметить, что при 110, 120° сферолитоподобные частицы настолько малы и несовершены, что не разрешаются при увеличении в 200 раз. Эти колебания в размерах надмолекулярных образований связаны с тем обстоятельством, что скорость роста сферолитоподобных частиц, служащих исходными единицами при построении более сложных структур, зависит от температуры. Объединенные в ленты сферолитоподобные частицы не теряют способности к росту в ширину, поэтому ширина ленты во всех случаях практически совпадает с диаметром образовавшихся в тех же температурных и временных условиях отдельных сферолитов, длина же ленты определяется количеством сферолитоподобных частиц, участвующих в ее построении; она также зависит от температуры и наибольшего значения достигает при 145° (рис. 1, *в*).

Рассмотрим теперь влияние длительности кристаллизации полистирола на размеры вторичных структур. На рис. 2, *а* — *г* даны микрофотографии образцов полистирола, кристаллизация которых происходила при 145° в течение 15 и 45 мин. и при 175° в течение 15 и 60 мин. На приведенных фотографиях видно, что длительность кристаллизации оказывает такое же влияние на характер и размеры надмолекулярных образований, как и температура. Чем больше длительность кристаллизации, тем шире образующиеся ленты.

Таким образом, изучая процессы структурообразования изотактического полистирола, мы пришли к заключению, что при кристаллизации полистирола и образовании надмолекулярных структур следует различать два процесса: рост сферолитоподобных частиц и их агрегацию.

В тех случаях, когда скорость роста сферолитов велика, а число центров роста не очень велико, сферолиты при своем росте не мешают друг другу и кристаллизация доходит до образования отдельных достаточно крупных сферолитов. Это наблюдается при высоких температурах и отчетливо видно при длительных временах кристаллизации. При низких температурах, когда скорость роста сферолитов мала вследствие малой подвижности цепных молекул, а количество центров кристаллизации велико, происходит преимущественная агрегация небольших по величине сферолитов в ленты. Объединившиеся в ленты сферолитоподобные частицы продолжают свой рост уже только в поперечных направлениях, вследствие чего возрастает ширина и, возможно, толщина ленты. В дальнейшем ленты, сомкнувшись друг с другом, образуют сплошные пластины, что и останавливает их дальнейший рост в поперечном направлении.

Проведенные исследования надмолекулярной структуры кристаллического полистирола показали, что образование макроструктур в кристаллическом полимере в интервале 110—215° приводит в зависимости от температуры и продолжительности процесса кристаллизации к преобладанию либо отдельных хаотически расположенных сферолитов (175—215°), либо лент, способных при дальнейшем росте укладываться в пластины, и небольшого числа отдельных сферолитов (120—175°), либо только лент (110—120°). То или иное соотношение процессов роста сферолитоподобных частиц и их агрегации является одной из причин различий в характере и размерах образующихся вторичных структур.

Существенно было изучить влияние пластификаторов на характер, размеры и температурную область возникновения различных надмолекулярных структур. Наблюдения за процессами образования вторичных структур пластифицированного изотактического полистирола показали, что при его кристаллизации в интервале 110—215° возникают главным образом большие и правильные сферолиты; вторичные структуры типа лент и пластин наблюдаются лишь в редких случаях. Существенно было вы-

яснить причину этого явления. С этой целью изучалось влияние различных пластификаторов на скорость образования сферолитов, а также выяснялись условия их агрегации в более сложные структурные формы.

На рис. 3, *a* — *г* и 4, *а* — *г* представлены фотографии сферолитов, возникающих при кристаллизации непластифицированного и пластифицированного изотактического полистирола при 145° в течение 30 и 150 мин. соответственно.

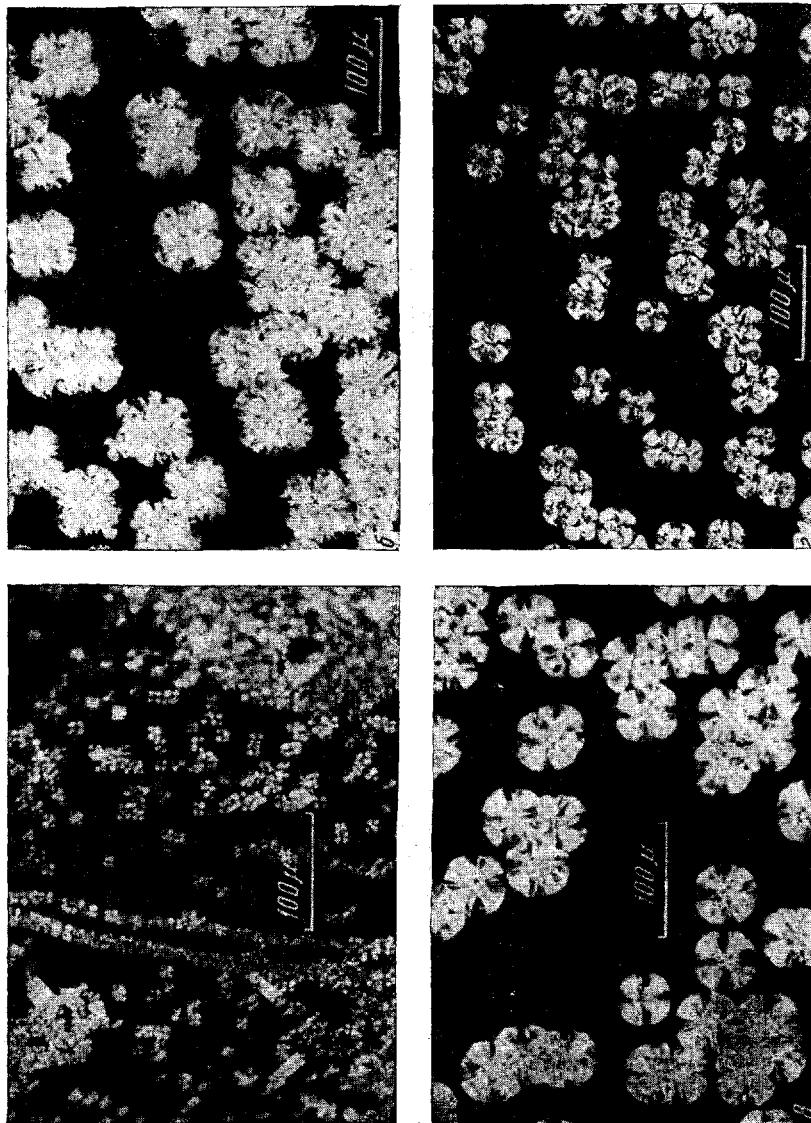


Рис. 3. Влияние природы пластификатора на размеры сферолитных структур  
Температура кристаллизации 145°, длительность кристаллизации 30 мин; *а* — исходный полистирол; *б* — полистирол, пластифицированный 20 об. % хлористого цетина; *в* — то же, 20 % диметилцетата

При сравнении размеров сферолитов исходного и пластифицированного полистирола, образующихся в одинаковых условиях, хорошо видно, что все примененные нами пластификаторы, независимо от их природы (при не слишком больших концентрациях), значительно увеличивают размеры сферолитов [4]. Если, например, сопоставить величину диаметров сферолитов, возникающих после 30-минутного прогрева полимера, то у исходного полистирола он равен  $8\mu$ , а у пластифицированного полистирола достигает 35—50  $\mu$ . Если же рассмотреть экспериментальные данные

о влиянии природы пластификатора на величину сферолитов, то можно заметить, что одинаковые объемные концентрации различных пластификаторов приводят к образованию сферолитов различной величины. Это наиболее отчетливо видно на рис. 4, а — г. Самые большие сферолиты образуются при кристаллизации полистирола, пластифицированного хлористым цетилом, самые маленькие — при кристаллизации полистирола, пластифицированного диметилфталатом. Пластификация дибутилсебаци-

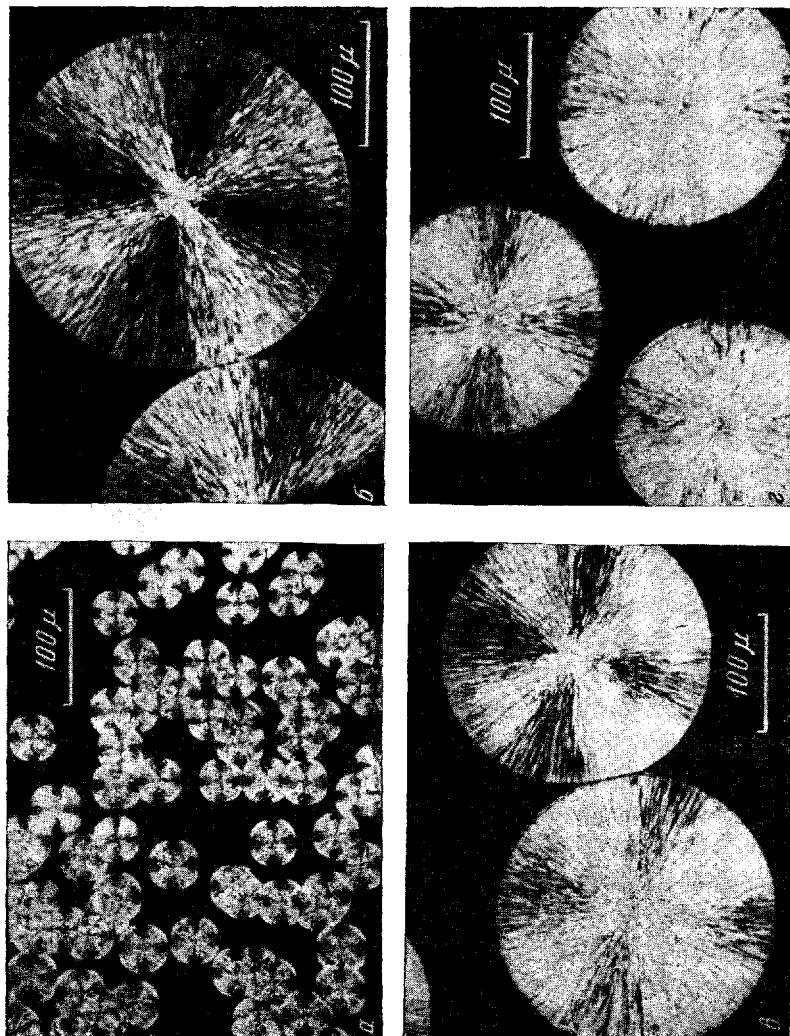


Рис. 4. Влияние природы пластификатора на размеры сферолитных структур  
Температура кристаллизации 145°; длительность кристаллизации 150 мин.; а — исходный полистирол;  
б — полистирол, пластифицированный 20 об. % хлористого цетила; в — то же, 20 об. % диметилфталата;  
г — то же, 20 об. % диметилфталата

натом приводит к образованию сферолитов промежуточных размеров. Изучение процесса кристаллизации изотактического полистирола при 120° показало, что и в этом случае пластификация значительно увеличивает размеры возникающих сферолитов.

Если рассмотреть влияние пластификаторов на образование сферолитов при более высоких температурах (например, при 175°), то полученные данные показывают, что присутствие небольшого количества пластификатора и при высоких температурах увеличивает размеры сферолитов. Только при больших концентрациях пластификатора, когда температура плавления системы полимер — пластификатор понижается до температуры опыта, наблюдается некоторое уменьшение размеров сферолитных

структур вследствие растворения кристаллических структур при этих температурах.

Таким образом, пластификация кристаллического полистирола, значительно увеличивая скорость роста сферолитов и создавая препятствия \* агрегации их в более сложные структуры типа лент и плоскостей, приводит к тому, что кристаллизация пластифицированного полимера в интервале 145—215° заканчивается образованием крупных сферических симметричных структур с четкими границами раздела.

Если теперь рассмотреть изменение механических свойств кристаллического полистирола при его пластификации (рис. 5), то отчетливо видно, что основное изменение прочности происходит при содержании пластификатора ~10 %. Это изменение прочности нельзя объяснить только изменением первичной кристаллической структуры, поскольку рентгенограммы исходного и пластифицированного полистирола мало отличаются друг от друга. Следовательно, влияние пластификатора связано с происходящими в этом интервале изменениями надмолекулярной структуры полимера.

В значительном интервале концентраций пластификатора происходит резкое увеличение размеров сферолитов пластифицированного полистирола по сравнению с исходным, а также изменение характера образующихся структур: вместо лент и плоскостей у исходного полимера возникают главным образом сферолиты [5]. Эти два обстоятельства, по-видимому, определяют изменение механических свойств полимера. Действительно, прочность кристаллического полистирола, морфологическая структура которого состоит из небольших по размеру сферолитных образований, соединенных в ленты и пластины, должна быть выше прочности пластифицированного полистирола, структура которого состоит из сферически симметричных образований типа сферолитов, разделенных между собой границами раздела, по которым располагается пластификатор.

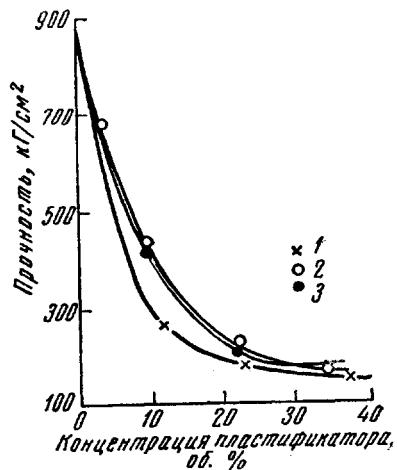


Рис. 5. Изменение прочности кристаллического полистирола при его пластификации:

1 — хлористый цетил; 2 — диметилфталат; 3 — дибутилсебацинат

## Выводы

1. На примере кристаллического полистирола обнаружен новый тип структурообразования, где исходными единицами возникающих структур являются не пачки, не глобулы, не ленты, состоящие из пачек, а сферолиты, т. е. частицы, размеры которых соизмеримы с размерами коллоидных частиц.

2. Установлено, что пластификация оказывает существенное влияние на характер и размеры вторичных структур в кристаллическом полимере.

3. Показано, что изменение механических свойств связано с глубокими структурными изменениями, происходящими в кристаллическом полистироле при пластификации.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
24 IV 1962

\* Можно предположить, что пластификация меняет также условия агрегации сферолитов в ленты или пластины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, Т. И. Со́голова, Г. Ш. Та́липов, Высокомолек. соед.,  
1, 1670, 1959.
  2. Г. Ш. Та́липов, Т. И. Со́голова, В. А. Ка́ргин, Высокомолек. соед.,  
4, 1718, 1962.
  3. F. D'Appusso, G. Mogagliò, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.
  4. Т. И. Со́голова, Диссертация, М., 1963 г.
  5. Г. Ш. Та́липов, Диссертация, М., 1962 г.
- 

## THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF PLASTICIZED AND NON-PLASTICIZED CRYSTALLINE POLYSTYRENE

*V. A. Kargin, T. I. Sogolova, G. Sh. Taliyov*

### S u m m a r y

A new type of structuration has been discovered on the example of crystalline polystyrene, wherein spherulites are the initial units of the structures formed. The effect of the plasticizer, temperature and crystallization time on the dimensions and nature of the secondary structures in the crystalline polymer has been determined. A correlation has also been shown to exist between the mechanical properties of the polymer and its macrostructure.