

УДК 678.01:53+678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ АУТОГЕЗИИ ПОЛИСТИРОЛА

Б. П. Штаркман, С. С. Вуюцкий, В. А. Каргин

Ранее [1] нами была исследована аутогезия полиэтилена, причем было показано, что способность к аутогезии зависит от степени упорядоченности внутри первичных надмолекулярных структур больше, чем от размера вторичных надмолекулярных образований — сферолитов. Не меньший интерес представляет и изучение аутогезии полистирола. В этом случае имеется возможность сравнить аутогезию одного и того же образца в аморфном и кристаллическом состояниях, а также сравнить два аморфных образца, различающихся только регулярностью строения молекулярной цепи.

В настоящей работе были использованы два образца полистирола (ПС). Первый образец представлял собой обычный атактический ПС, второй — изотактический, полученный в присутствии металлоорганических катализаторов *. Молекулярные веса образцов определяли по характеристической вязкости раствора в толуоле при 30°. Вычисления производили по формуле $[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-4} M^{0.785}$. Работой Даунса и Моральо [2] было показано, что это уравнение справедливо как для атактического, так и для изотактического ПС. Молекулярный вес атактического ПС был равен 88 000, а изотактического — 81 000. Изотактический ПС после экстрагирования аморфных примесей содержал 98,1% изотактического полимера. Изотактический ПС исследовали как в аморфизированном, так и в закристаллизованном состояниях. Аморфизацию образцов для всех экспериментов — рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии, а также для определения работы расслаивания — производили в одинаковых условиях путем закалки, т. е. путем нагревания образцов в термостате до 235° и последующего быстрого охлаждения. Кристаллизация достигалась охлаждением от 235 до 150° и выдержкой при этой температуре в течение 10 час.

Образцы для определения работы расслаивания приготовляли пленочным методом [3]. В качестве растворителя применяли циклогексанон. Расслаивание производили в условиях, аналогичных расслаиванию образцов полиэтилена [1].

Результаты и их обсуждение

На дифрактограммах (рис. 1) наглядно видна разница между аморфным и закристаллизованным образцами. Дифрактограмма атактического образца практически идентична дифрактограмме закаленного образца изотактического ПС. Строение надмолекулярных образований в ПС изучали методами оптической и электронной микроскопии. Микроскопическое исследование препаратов атактического и закаленного изотактического ПС в поляризованном свете и фазово-контрастным методом не позволило обнаружить каких-либо надмолекулярных образований. Препараты обоих образцов были оптически пустыми.

Электронномикроскопическое исследование аморфных препаратов позволило все же обнаружить некоторые различия между атактическим и изотактическим аморфизированным ПС. В атактическом ПС (рис. 2)ника-

* Получен Л. М. Бобиновой.

ких заметных надмолекулярных образований в пределах разрешения микроскопа не обнаружено. На снимке виден только зернистый фон, характерный вообще для оттененных металлом аморфных препаратов. На снимке видны только частицы латекса, напесенные на препарат для характеристики угла напыления хрома. Электронномикроскопическая картина аморфизованного изотактического ПС гораздо богаче (рис. 3). На снимках видны извилистые ленточные образования, расположенные параллельно друг другу, а также разветвляющиеся и переплетающиеся. Характерно,

что линии разрыва пленки, происходящего под действием электронного пучка, проходят по границам раздела этих образований и никогда не пересекают их. При разрыве от широких лент (ширина 0,05—0,1 μ) отщепляются более тонкие фибрillы (0,01—0,03 μ).

Отсутствие видимой структуры на снимке атактического ПС (рис. 2) не является еще, однако, доказательством отсутствия в нем каких-либо первичных надмолекулярных образований. Они могут просто иметь размеры, лежащие за пределами разрешения данного микроскопа. Уместно напомнить, что исследования Тагер с сотрудниками [4] привели к заключению, что атактическому ПС можно приписать пачечное

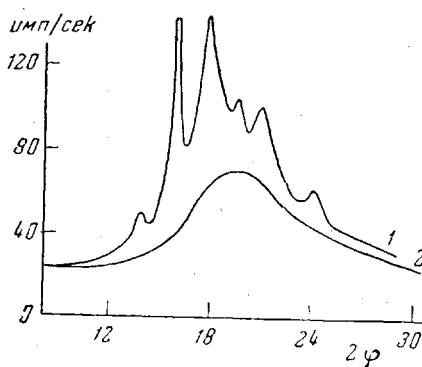


Рис. 1. Дифрактограммы полистирола:
1 — закристаллизованный изотактический полистирол, 2 — аморфизованный изотактический полистирол и атактический полистирол

строение. В этих работах отмечалось также, что пачки изотактического ПС более плотно упакованы.

Исследование отожженных препаратов изотактического ПС в поляризованном свете обнаружило ярко выраженную сферолитную структуру. На микрофотографиях (рис. 4) видны хорошо сформированные сферолиты радиального типа, покрывающие почти все поле зрения. Размеры сферолитов колеблются в довольно широких пределах: от 3 до 30 μ .

Электронномикроскопические картины отожженного изотактического ПС также свидетельствуют о его высокой упорядоченности. На рис. 5, а и б видны ленточные структуры, которые, вероятно, являются фрагментами крупных сферолитных образований. На рис. 5, в показан мелкий сферолит со спонговидным фибрillярным строением и отчетливой границей раздела. На последующих снимках показаны последовательные стадии разрушения сферолитных структур под действием электронного пучка. На рис. 5, г видна начальная стадия разрушения. Отдельные ленточные образования, составляющие сферолит, распадаются на веерообразные группы тонких фибрill, которые затем образуют густую сетку с ячейками в виде многогранников (рис. 5, д и е). Толщина фибрill в конце разрушения составляет 40—50 Å. Эти картины в известной мере могут служить подтверждением предположения о ступенчатом распаде надмолекулярных структур [5].

Естественно, что при таком резком различии надмолекулярных структур образцы ПС, хотя и имеющие одинаковое химическое строение, должны резко различаться по своей способности к аутогезии. Как следует из изучения температурной зависимости аутогезии этих образцов, это различие действительно имеет место.

Кривые температурной аутогезии ПС приведены на рис. 6. Прежде всего из этих кривых следует, что температуры начала аутогезии образцов сильно отличаются друг от друга. Для атактического ПС эта температура равна приблизительно 78—80°, для аморфизованного изотактиче-

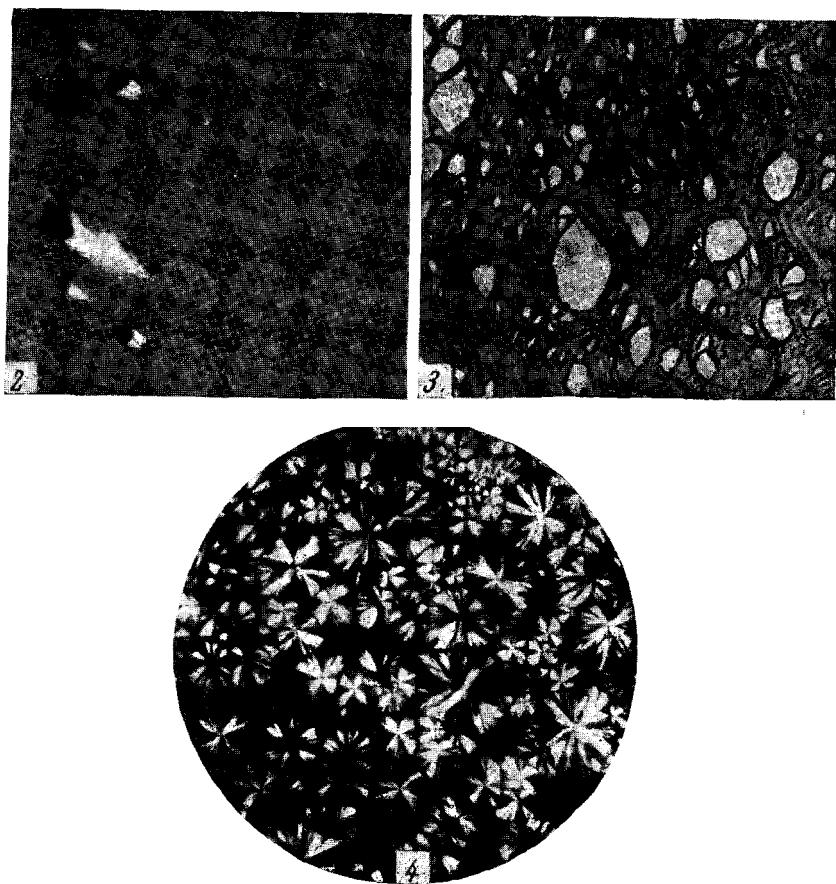


Рис. 2. Структура образца атактического полистирола

Рис. 3. Структура образца аморфизованного изотактического полистирола

Рис. 4. Структура образца закристаллизованного изотактического полистирола

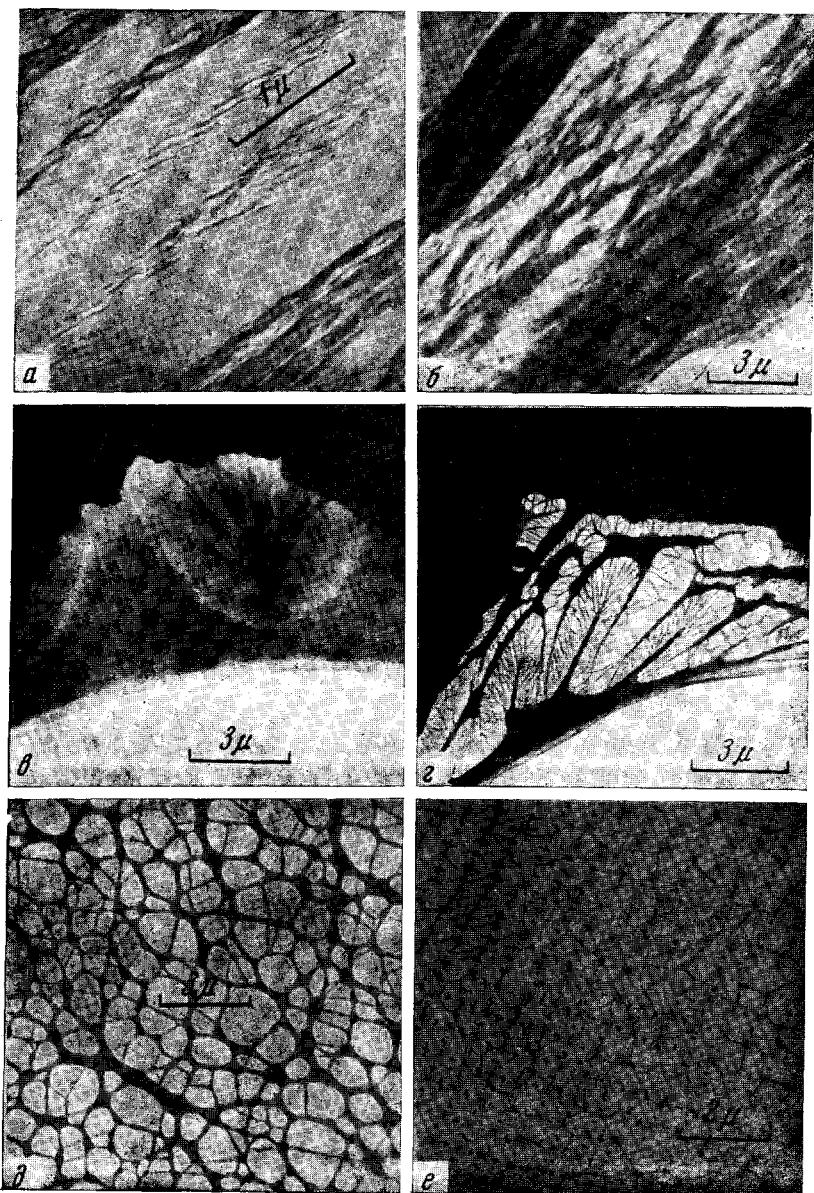


Рис. 5. Структура образца закристаллизованного изотактического полистирола:

a, б — ленточные структуры; *в* — сферолитная структура; *г, д, е* — последовательные стадии разрушения сферолита

ского ПС она равна $90-92^\circ$, а для кристаллического образца $157-160^\circ$. Положение переходной области для обоих аморфных образцов почти одинаково. Переходная область у них лежит значительно выше, а именно при $193-195^\circ$. Эта температура вообще ниже температуры плавления, такое положение ее объясняется, по всей вероятности, недостаточно полной кристаллизацией образцов. Энергии активации аутогезии для всех трех образцов практически совпадают как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной частях кривых. Они равны соответственно 50 и $2-4 \text{ ккал/моль}$.

То обстоятельство, что начало аутогезии для атактического ПС почти совпадает с температурой стеклования, объясняется, вероятно, весьма рыхлой упаковкой этого полимера. Рыхлость упаковки ПС была подтверждена работой [6], а также [4]. Более высокая температура начала аутогезии у аморфного изотактического ПС объясняется большей его морфологической организованностью, хотя в кристаллографическом отношении он практически идентичен атактическому полимеру.

Кристаллизация вызывает резкий сдвиг кривой температурной зависимости аутогезии в сторону более высоких температур. Это обстоятельство находится в хорошем соответствии с ранее предложенным нами механизмом аутогезии полимеров с упорядоченной структурой [7, 8]. Разный уровень прочности аутогезионной связи для всех трех образцов в высокотемпературной области кривых связан, вероятнее всего, с различием когезионной прочности этих образцов в аморфном и кристаллическом состояниях.

Таким образом, результаты, полученные на ПС, весьма сходны с данными об аутогезии полиэтилена [1]. В случае ПС разница между полностью аморфизованным и кристаллическим образцами получается гораздо большей, чем между двумя образцами с разной степенью кристалличности в случае полиэтилена. Отмечается также довольно существенная разница между изотактическим полимером в аморфном состоянии и атактическим полимером, которая почти не уступает разнице между аутогезией кристаллических полимеров с разной степенью кристалличности, как это наблюдалось в случае полиэтилена. Последнее обстоятельство характеризует зависимость аутогезии от регулярности строения цепи даже в аморфном состоянии.

Выводы

- Исследована температурная зависимость аутогезии атактического и изотактического полистирола в аморфизованном и закристаллизованном состояниях. Найдено, что для всех образцов эта зависимость в координатах $\lg A - 1/T$ выражается кривыми, имеющими два прямолинейных участка.

- Найдено, что кристаллизация образца резко сдвигает всю кривую в область более высоких температур, что объясняется как повышением упорядоченности в первичных надмолекулярных структурах, так и возможновением вторичных надмолекулярных образований — сферолитов.

- Найдено, что изотактический полимер в аморфизованном состоянии обладает меньшей способностью к аутогезии, чем атактический полимер,

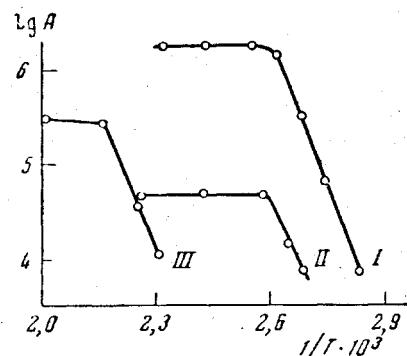


Рис. 6. Температурная зависимость аутогезии полистирола:

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

что объясняется более высокой упорядоченностью его структуры в пределах аморфного состояния. Последнее обстоятельство связано с высокой регулярностью цепи изотактического полимера.

Авторы выражают благодарность В. П. Лебедеву и Д. Н. Барту за помощь в проведении исследования.

Поступила в редакцию
25 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, С. С. Вояцкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 135, 1965.
2. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.
3. В. Л. Вакула, С. С. Вояцкий, Коллоидн. ж., 23, 672, 1961.
4. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед., 3, 1857, 1960, 1961.
5. Ли Ли-шэн, Н. С. Андреева, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
6. О. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Химия и физика высокомолекулярных соединений. (Докл. к 7-й конференции по высокомолек. соед.), Изд. АН СССР, 1952.
7. Б. П. Штаркман, С. С. Вояцкий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 151, 897, 1963.
8. Б. П. Штаркман, С. С. Вояцкий, В. А. Каргин, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 61.

AUTOHESION OF POLYSTYRENE

B. P. Shtarkman, S. S. Voyutskii, V. A. Kargin

Summary

The temperature dependence of the autohesion of atactic and isotactic polystyrene in the amorphous and crystalline states has been investigated. It has been shown that the dependence $\lg A - 1/T$ is for all cases depicted by curves with two linear segments. It has been found that crystallization of the sample shifts the entire curve in the direction of higher temperatures, which is ascribed to increased ordering in the primary supramolecular structures and to the formation of secondary supramolecular structures, spherulites. The isotactic polymer in the amorphous state is less capable of autohesion than the atactic polymer because of the higher ordering of its structure within the limits of the amorphous state. This is due to the high regularity of the chains of the isotactic polymer.