

УДК 678.01:53+678.746

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова

Изотактический кристаллический полистирол является полимером, хрупким при температурах до температуры стеклования ($T_c = 83^\circ$). Ниже T_c пленки кристаллического полистирола подвергаются хрупкому разрушению при деформациях растяжения или изгиба. Это обстоятельство препятствует его применению в промышленности и затрудняет работу с ним.

Возможным путем снижения хрупкости кристаллического полистирола является введение пластификаторов. Однако оказалось, что пластификация изотактического полистирола приводит к резкому падению его прочности [1], вызванному ростом крупных надмолекулярных структур и расположением пластификатора в пограничных между структурами областях, которое препятствует агрегации отдельных структурных элементов. Поэтому представлялось существенным выяснить, как влияет введение искусственных зародышей кристаллизации, препятствующих росту крупных структур [2—4], на надмолекулярную структуру и механические свойства * пластифицированного изотактического полистирола.

Искусственными зародышами кристаллизации являлись кристаллы индиго, а в качестве пластификаторов применяли диоктилфталат и дибутилсебацинат.

Чтобы получить нехрупкие пленки полистирола, пластификаторы первоначально вводили в количестве, достаточном для снижения T_c полистирола ниже 20° .

В отсутствие индиго в пленках полистирола, пластифицированных 12% ** диоктилфталата, растут крупные отдельные сферолиты, редко расположенные в аморфной пленке (рис. 1, а). Введение индиго приводит в быстрой глубокой кристаллизации полистирола с образованием пленок мелкосферолитной структуры (рис. 1, б). Сравнение механических свойств таких сильно пластифицированных образцов, содержащих и не содержащих искусственные зародыши кристаллизации, показывает, что глубокая кристаллизация, происходящая в присутствии индиго, приводит к некоторому возрастанию прочности пленок и резкому падению разрывных удли-

* Механические свойства пленок испытывали на динамометре Шоппера для элементарных волокон при 10 и 110° . Структуру пленок исследовали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. За характеристику хрупкости пленок принимали их способность к деформации изгиба. Статические испытания на изгиб проводили на приборе «динстат». Образцы размером 15×10 мм вырубали из пленок толщиной 120μ .

** Здесь и дальше концентрация пластификатора приводится в мол. %.

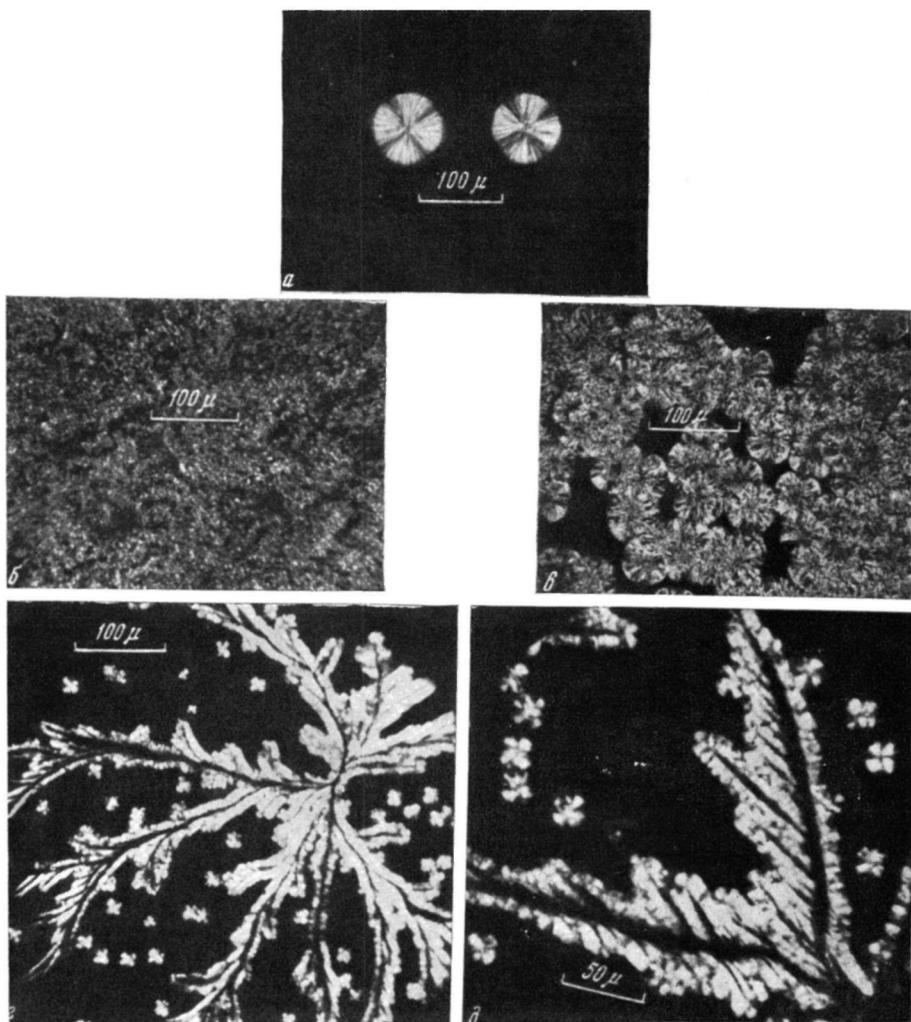


Рис. 1. Микрофотографии образцов изотактического полистирола, содержащих:
а — 12% диоктилфталата; температура расплава 260°, кристаллизации 160°,
длительность кристаллизации 60 мин.; б — 2% индиго и 12% диоктилфталата;
температура расплава 260°, кристаллизации 160°, длительность кристаллизации
60 мин.; в — 4,5% диоктилфталата; температура расплава 260°, кристаллизации
160°; длительность кристаллизации 60 мин.; г — д — 2% индиго и 12%
дибутилсебацината; температура расплава 280°, кристаллизации 160°, длитель-
ность кристаллизации 15 мин.

иений (рис. 2). Таким образом, создание мелкосферолитной структуры само по себе еще не обеспечивает хорошего комплекса механических свойств.

Низкие разрывные удлинения наблюдаются во всем интервале температур от T_c до T_{pl} и связаны, очевидно, с тем, что наличие большого количества пластификатора в образце препятствует агрегации отдельных сферолитов, растущих на мелких кристаллах индиго; разрыв пленки происходит по межсферолитным границам. Поэтому естественно было пойти по пути снижения количества пластификатора в образце. При низком содержании пластификатора (до 2,5%) пленки изотактического полистирола остаются еще очень хрупкими при комнатной температуре.

Оказалось, что существует оптимальная концентрация пластификатора, обеспечивающая сравнительно высокие значения разрывной прочности и деформируемости выше T_c и отсутствие хрупкости ниже T_c (при комнатной температуре). Для диоктилфталата эта концентрация равна 4,5%.

В отсутствие индиго кристаллические образцы полистирола, содержащие 4,5% диоктилфталата, по механическим свойствам подобны аморфным телам, содержащим макропключения (микроструктура представлена на рис. 1, в), и обладают низкими механическими характеристиками (таблица, образец 1). Введение 2% индиго (микроструктура пленок подобна представленной на рис. 1, б) приводит к возрастанию их прочности и деформируемости (таблица, образец 2).

Наилучшие механические показатели получены при термической обработке образцов, содержащих 4,5% диоктилфталата и 2% индиго. Сущность

Механические свойства изотактического полистирола в присутствии и в отсутствие пластификатора и искусственных зародышей кристаллизации

(Пленки спрессованы при 260° и кристаллизованы 30 мин. при 160°.)

Образец №	Объект	20°		110°	
		$\sigma_{разр}^*$, кг/см ²	$\epsilon_{разр}$, %	$\sigma_{разр}$, кг/см ²	$\epsilon_{разр}$, %
1	Полистирол + 4,5% диоктилфталата	220	—	50	30
2	Полистирол + 4,5% диоктилфталата + 2% индиго (до термообработки)	286	80	110	95
3	Полистирол + 2,7% диоктилфталата + 2% индиго (после термообработки)	425	85	125	255
4	Полистирол + 2% индиго	304	100	190	230

* При 20° все образцы разрушаются без заметного удлинения, так как их температура стеклования лежит выше комнатной температуры.

термообработки состоит в медленном нагревании таблеток, спрессованных из этих образцов, до 230° (диаметр таблетки 10 мм, высота 2–3 мм, длительность нагревания 3 часа). Пленки, приготовленные из термообрабо-

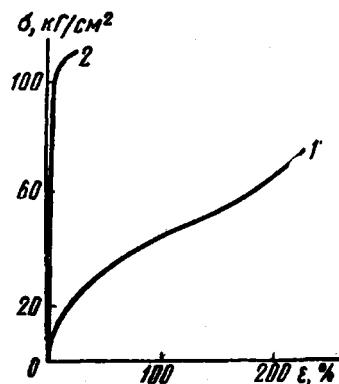


Рис. 2. Кривые растяжения пленок изотактического полистирола (при 20°), спрессованных при 260° и кристаллизованных при 160° в течение 30 мин.:

1 — полистирол, содержащий 12% диоктилфталата, 2 — полистирол, содержащий 12% диоктилфталата и 2% индиго

танных таблеток, по структуре, разрешимой в оптический микроскоп, не отличаются от пленок, спрессованных до термообработки, но значительно превосходят их по прочности и деформируемости (таблица, образец 3). По-видимому, в процессе термообработки происходит более равномерное распределение пластификатора в образцах. Термообработка, несомненно, приводит к тонкому изменению структуры образцов, которое и влечет за собой улучшение механических свойств. При термообработке происходит также частичное улетучивание пластификатора; остаточная концентрация пластификатора в образцах равна 2,7%. Интересно отметить, что прямое введение 2,7% диоктилфталата в полистирол, содержащий 2% индиго, приводит к образованию очень хрупких и недеформируемых пленок. Этот факт еще в большей степени подчеркивает роль структурных изменений, легко протекающих при термической обработке пластифицированных образцов полистирола, в улучшении их механических свойств. Пленки, спрессованные из термообработанных пластифицированных образцов, по прочности несколько уступают непластифицированным пленкам полистирола, содержащим 2% индиго (таблица, образец 4), однако выгодно отличаются от последних отсутствием хрупкости при комнатной температуре.

Непластифицированные пленки полистирола, содержащие 2% индиго, подвергаются хрупкому разрушению уже при изгибе на 12—15°. Пленки, содержащие (после термообработки) 2% индиго и 2,7% диоктилфталата, являются эластичными и не разрушаются при изгибе на 150° (пределный изгиб, допускаемый прибором). Разрушение таких пленок происходит только при изгибе на 180°.

Следовательно, при оптимальных концентрациях пластификатора в изотактическом полистироле введение искусственных зародышей кристаллизации оказывается эффективным методом понижения его хрупкости без потери прочности.

Следует отметить, что при высоких концентрациях некоторых пластификаторов структурообразование полистирола в присутствии искусственных зародышей кристаллизации может осложняться из-за роста крупных структур самого зародышеобразователя. Например, в присутствии 12% дигидрофталата в расплаве полистирола, а также при температуре его последующей кристаллизации (160°) происходит рост длинных нитевидных кристаллов индиго, которые становятся центрами роста кристаллических образований полистирола. Фрагменты возникающей структуры представлены на рис. 1, г, д. Механические характеристики пленок, обладающих подобной, крайне неоднородной структурой, очень низки (при 20° прочность 17 кГ/см², разрывное удлинение 30%).

С этим явлением необходимо считаться при выборе подходящего пластификатора для полимера.

Таким образом, в настоящей работе найдены условия получения нехрупких и прочных образцов изотактического полистирола.

Выводы

1. Введение искусственных зародышей кристаллизации в пластифицированный изотактический полистирол является эффективным методом снижения его хрупкости без потери прочности.

2. Получение нехрупкого изотактического кристаллического полистирола является предпосылкой к его широкому применению в промышленности.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 627, 1962.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.

3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высоко-
молек. соед., 6, 2090, 1964.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156,
1156, 1964.
-

STRUCTURATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PLASTICIZED
ISOTACTIC POLYSTYRENE IN THE PRESENCE OF ARTIFICIAL
CRYSTALLIZATION NUCLEI

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, N. Ya. Rapoport-Molodtsova

Summary

The incorporation of a certain amount of plasticizer into isotactic polystyrene containing artificial crystallization nuclei decreases its brittleness at room temperature while retaining its strength and considerable ultimate stretch values above the glass transition temperature.