

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1968

Том (A) X

№ 5

УДК 678.746:678.01:53

МОРФОЛОГИЯ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ  
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

*B. A. Каргин, T. A. Корецкая*

Строение цепи, а также условия кристаллизации определяют все многообразие вторичных структур кристаллизующихся полимеров. Сейчас известен ряд полимеров, кристаллизующихся в двух и более кристаллографических модификациях (например, полиамиды, гуттаперча и др.), причем одна модификация может давать различные морфологические типы. Поскольку морфология и степень упорядочения структур оказывают существенное влияние на свойства полимеров, необходимо знание процессов структурообразования с целью их регулирования.

В настоящей работе проводили исследование влияния температурного и временного факторов на процесс структурообразования изотактического полистирола (ПС) (мол. веса в пределах  $2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ , температуры плавления  $222-228^\circ$ ) при выделении его из раствора, а также при кристаллизации из расплава и аморфного стекла.

ПС был выбран в качестве объекта ввиду замедленной кинетики кристаллизации, что позволяет достаточно хорошо исследовать каждую степень структурообразования.

Отдельные вопросы процесса упорядочения в аморфном изотактическом ПС и кристаллизации его из раствора были описаны нами ранее [1-3].

**Кристаллизация из раствора.** Как было показано, природа растворителя оказывает существенное влияние не только на морфологию, но и на фазовое состояние изотактического полистирола [1]. Скорость упорядочения в полимерах всегда невелика, и когда полимерное вещество выделяется из раствора, то, как правило, скорость его выделения выше, чем скорости упорядочения его молекул. Следовательно, как температурный, так и временной фактор должен оказывать существенное влияние на структурообразование полимеров при выделении их из растворов. В большой степени это относится к полимерам, характеризующимся замедленной кинетикой кристаллизации, к которым и относится изотактический ПС. Поэтому интересно было проследить влияние изменения температуры и скорости испарения различных растворителей на структурообразование изотактического ПС. Растворителями были взяты ксиол, толуол, бензол, нитробензол, хлороформ и декалин.

В ксиоле полистирол растворяли при  $140^\circ$ . При этой температуре идет разрушение пачечных структур, что неизбежно оказывается на скоростях кристаллизации [1]. Так, быстрое испарение (1—5 мин.) как при  $25^\circ$ , так и при  $110^\circ$  приводит к образованию аморфной бесструктурной массы (рис. 1, a1). Если время испарения при  $25^\circ$  продлить до 5 дней, то образуются волокнистые структуры, т. е. в этих условиях идет студнеобразование (рис. 1, a2) [2]. При увеличении времени испарения ксиола как при

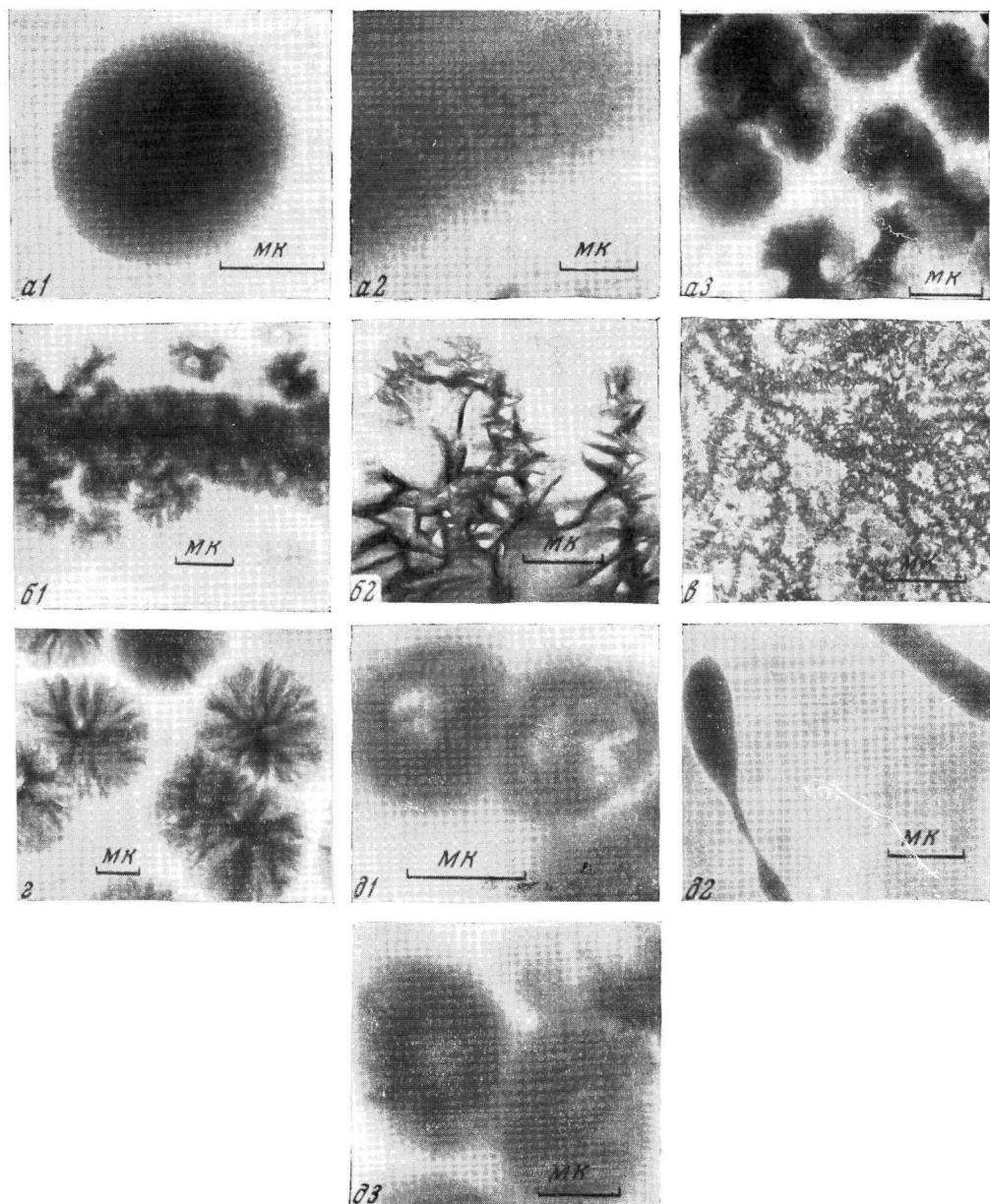


Рис. 1. Полистирол изотактический выделен:

*a* — из ксиолового раствора; растворитель испарялся: 1 — 10 мин.; 2 — 5 дней при 25°; 3 — 10 час. при 70°; *б* — из толуольного раствора; растворитель испарялся 3 часа при 70° (1), при 80° (2); *в* — из бензольного раствора; растворитель испарялся 4 часа 30 мин. при 50°; *г* — из хлороформенного раствора; растворитель испарялся 4 часа 30 мин. при 52°; *д* — из ксиолового раствора: 1 — после трех месяцев хранения при 25°; 2 — после интенсивного перемешивания; *з* — через 1,5 месяца после перемешивания

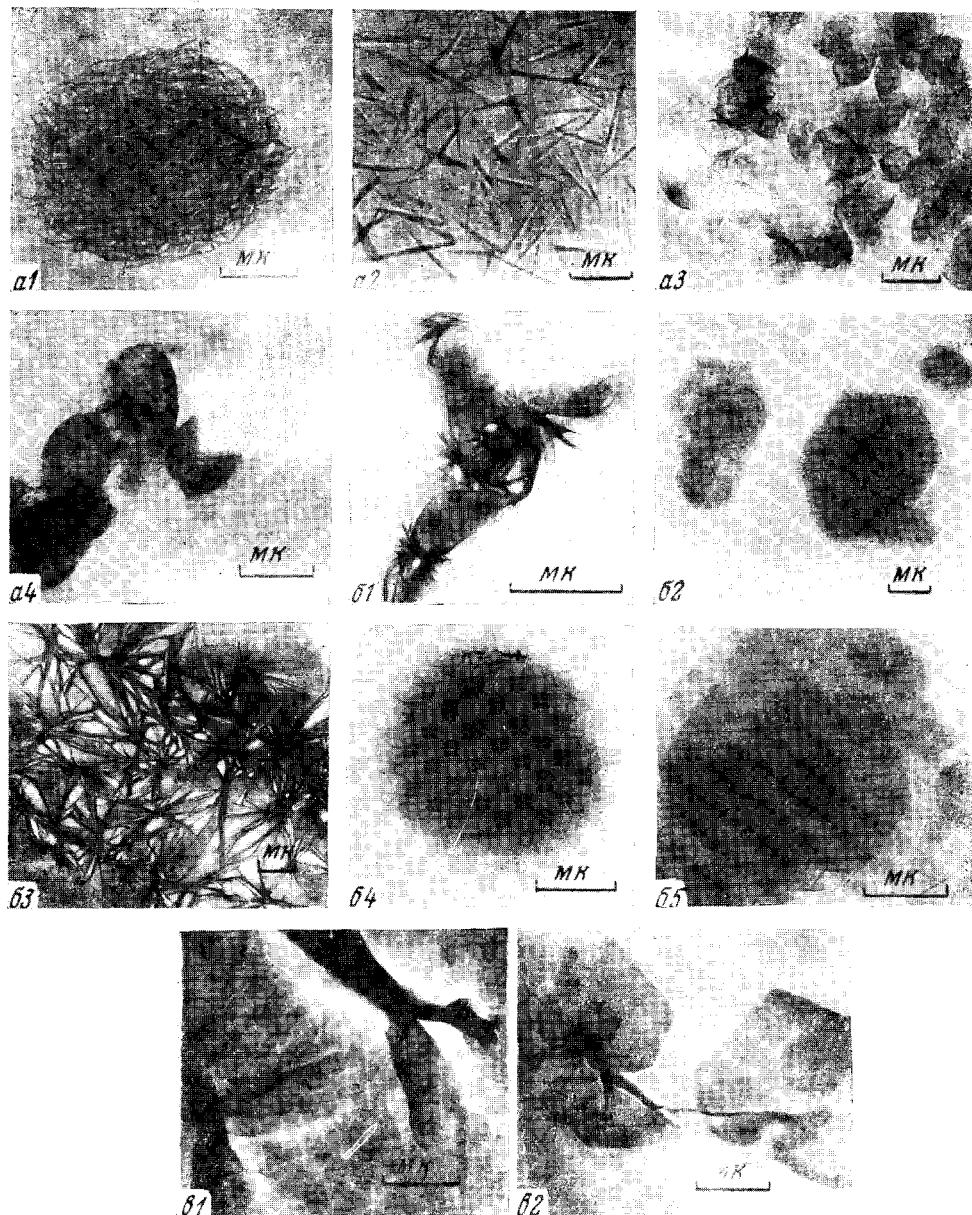


Рис. 2. Полистирол изотактический:

*а*—*в*—выделен из декалинового раствора после хранения при 25° в течение 3(1), 6(2), 10,5 (3) месяцев и 12 месяцев с последующим прогревом при 160° (*4*); *б*—после термической обработки аморфного стекла в течение: 1—3 — 2 час. при оптимальных температурах кристаллизации; *4* — 25 мин. при 160°, *5* — 2 час. при 160° с последующим охлаждением до 25°, затем 10 мин. при 222° с последующим отжигом при 160° (2 часа); *в* — закристаллизован в смеси с атактическим полистиролом (отношение компонентов 1:4 соответственно): *1* — при 140, *2* — при 160°

25° (до 10 дней), так и при повышенных температурах начинается кристаллизация (рис. 1, а3). На рис. 1, а3 видны дискретные образования, построенные из мелких чешуек, из которых формируются сферолиты.

В толуоле изотактический ПС растворяется при 110°. При этой температуре, вероятно, пачечные структуры не разрушаются, так как уже при 25° (время испарения ~ 10 мин.) обнаружены структуры сферолитного типа, аналогичные представленным на рис. 1, а3 [1]. При повышении температуры, когда подвижность элементов структур увеличивается, образуются более совершенные сферолиты, сферолитные ленты и спирали, сформированные из свернутых плоскостей (рис. 1, б1, б2). Из бензольных растворов при быстром испарении растворителя ПС не кристаллизуется. При медленном испарении как при 25°, так и при 50° получены структуры сферолитного типа (см. рис. 1, а3). Также получены спиральные структуры (рис. 1, в). По-видимому, этот морфологический тип присущ многим полимерам [4].

Быстрое испарение хлороформовых и нитробензольных растворов приводит к образованию аморфного изотактического ПС. При медленном испарении идет кристаллизация с образованием сферолитов. Следует отметить, что сферолиты, полученные из хлороформовых растворов при 50°, не отличаются по морфологии от сферолитов, выделенных из нитробензольных растворов при 25° (рис. 1, г) \*.

Нам удалось прямыми методами показать, что сферолиты изотактического ПС формируются уже в растворе. Рис. 1, д1 получен с полимера, выделенного из ксилольного раствора при 25°, который выдерживали при этой температуре три месяца. На снимке видны структуры шаровидной формы. После интенсивного перемешивания наблюдаемые структуры разрушаются (рис. 1, д2), и только через 1,5 месяца они снова восстанавливаются (рис. 1, д3).

Из декалиновых растворов при быстром испарении растворителя ПС выделяется в виде бесструктурных частиц аморфного строения, аналогично представленным на рис. 1, а1. С течением времени в растворе идет студнеобразование с выделением волокнистых структур. Образующиеся волокнистые структуры (рис. 2, а1), как показали электронографические исследования, имеют аморфное строение и могут быть закристаллизованы только при термической обработке [1, 2]. После шести месяцев хранения при 25° из декалиновых растворов получены более крупные волокнистые палочкообразные структуры (рис. 2, а2). Через 10 месяцев ПС начинает кристаллизоваться, при этом выпадают рыхлые чешуйчатые частицы, которые видны на рис. 2, а3. Фазовое состояние частиц проверяли электронографическими исследованиями. Морфологическая структура закристаллизованного ПС сохраняется после прогрева при 140—160° (оптимальная температура кристаллизации) (рис. 2, а4), что также подтверждает кристаллическое строение полученных структур.

Таким образом, исследования показали, что уменьшение скорости, а также увеличение температуры испарения растворителя приводят к образованию более совершенных структур. В выбранных условиях кристаллизация из раствора идет только до образования сферолитов и спиралей. При применении декалина в качестве растворителя процесс структурообразования изотактического полистирола в растворе протекает замедленно, начиная со структур аморфного строения.

**Кристаллизация из расплава и аморфного стекла.** При исследовании влияния термического воздействия на процесс кристаллизации аморфного изотактического полистирола, находящегося в стеклообразном состоянии, нами было показано, что при отжиге (140—200°) он кристаллизуется в виде плоскостей, из которых образуются сферолиты (плоскостные) и параллельно идет рост монокристаллов по винтовым дислокациям аналогично

\* В первом случае растворитель испарялся 4 часа 30 мин., во втором — 15 час.

низкомолекулярным парафинам и полиэтилену [1]. На рис. 2, 61 и 62 представлены характерные структуры. Необходимо отметить, что величина образующихся структур задается величиной того куска аморфного стекла, который подвергается термической обработке. При термическом воздействии на аморфное стекло можно получить закристаллизованную самоармированную массу (рис. 2, 63). Исследования показали, что уже через 20—25 мин. в аморфном стекле начинают образовываться плоскости и идет формирование сферолитов (рис. 2, 64). Кристаллические плоскости изотактического ПС, расплавленные при температуре, очень близкой или равной температуре плавления, а затем медленно охлажденные до 25° или отожженные при 160°, восстанавливаются. В случае отжига растут кристаллы с правильным ограничением (рис. 2, 65). Если температуру расплава кристаллических плоскостей повысить на 25—30° выше температуры плавления, а затем расплав медленно охлаждать до 25°, то в этом случае плоскости не восстанавливаются, не восстанавливаются плоскости и при температуре отжига, равной 160°. Полимер остается аморфным. Очевидно, в этих условиях центры кристаллизации разрушаются, для образования же новых центров нужны другие условия.

В расплаве аморфного стекла при температурах, близких к температуре плавления кристаллического ПС или превышающих ее приблизительно на 15°, центры кристаллизации, видимо, сохраняются, так как медленное охлаждение до 25°, а также отжиг при 160° приводят к образованию плоскостей и плоскостных сферолитов (см. рис. 2, 61). При температурах, превышающих температуру плавления на 20—30°, в расплаве остается мало центров кристаллизации и структура, образующаяся в процессе отжига при 160°, представляет собой отдельные сферолиты, расположенные в аморфной массе, причем количество сферолитов тем меньше, чем выше температура расплава [5]. При медленном охлаждении до 25° кристаллизация не наблюдается.

Представляло интерес проследить, будет ли заторможена кристаллизация изотактического ПС в среде атактического ПС. Смесь готовили через раствор, кристаллизацию смеси проводили при 140 и 160°. Для проявления полученных структур атактический ПС был отмыт метилэтилкетоном. Интересно отметить, что при 140° образуются чешуйчатые рыхлые плоскости, которые сворачиваются как целое (рис. 2, 61); при 160° идет образование монокристаллов (рис. 2, 62). По-видимому, атактический ПС, проникая между отдельными элементами структур, способствует образованию более совершенных структур.

На основании проведенных исследований можно предположить, что в аморфном стекле изотактического ПС существует большое количество центров кристаллизации, которое при благоприятных условиях (например, отжиге при 160°) может привести к быстрой кристаллизации образца.

Исследования структурообразования из расплава показали, что предыстория образцов, а также температура расплава, условия отжига и закалки влияют на морфологию образующихся структур. Следовательно, в зависимости от поставленной задачи для переработки изотактического ПС требуется соблюдение различных условий. Если необходимо сохранить исходную морфологическую структуру полимера, желательно вести переработку при температурах, близких к температуре плавления. Для получения структур с определенными свойствами необходимо вести кристаллизацию из расплава ПС при температуре на 25° выше температуры плавления.

## Выходы

1. Исследовано влияние различных растворителей, временного фактора и термического воздействия на процессы структурообразования, морфологию и фазовое состояние изотактического полистирола.
2. Получены различные морфологические формы изотактического по-

листиrola как аморфные (волокна, палочкообразные частицы), так и кристаллические — монокристаллические и поликристаллические плоскости, сферолиты различной морфологии и монокристаллы с правильным внешним ограничением.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
13 VI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Высокомолек. соед., 6, 441, 1964.
2. Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 155, 1171, 1964.
3. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, Высокомолек. соед., 8, 1233, 1966.
4. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 25, 174, 1963.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.

---

#### MORPHOLOGY OF STRUCTURES IN ISOTACTIC POLYSTYRENE

*V. A. Kargin, T. A. Koretskaya*

#### Summary

Effect of different solvents, temperature and time factors on structure rising morphology and phase state of isotactic polystyrene has been studied. Slowing rate and increase of temperature of solvent evaporation result in more perfect structures. In decalin as solvent structure rising proceeds rather slowly starting with amorphous structures. At studying of structure rising after melting as well as at treatment of amorphous glass it has been demonstrated that samples prior history, temperature of melt, conditions of annealing and quenching effect morphology of rising structure. Different morphological forms of isotactic polystyrene in amorphous state (fibers, rod-like particles) and in crystalline state (mono- and polycrystalline planes, spherulites of different morphology and monocrystals with regular facets) have been obtained.

---