

СТРУКТУРА

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. О. Д. Минина, Е. М. Антипов, Н. А. Платэ

СТРУКТУРА СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

Методами рентгеноструктурного анализа, ДСК и динамико-механических испытаний исследовали синдиотактический полистирол в интервале температур 20–270°. Показано, что структура порошка-полимеризата претерпевает три полиморфных превращения. Структурные формы I и II представляют собой аморфизованные мелкокристаллические системы, которые при дальнейшем нагревании переходят в кристаллическую форму III. Идентификация структуры кристаллической формы III показала, что решетка полимера может быть представлена как совокупность двух подрешеток α - и β -модификаций.

Синдиотактический полистирол (СПС) синтезирован сравнительно недавно [1, 2]. Благодаря достаточно высокой прочности, высокой температуре плавления (270°) и относительно большой скорости кристаллизации СПС является перспективным полимером для практического использования. При получении из расплава СПС может иметь аморфную или кристаллическую структуру в зависимости от скорости охлаждения [3]. При нагревании первоначально аморфный СПС кристаллизуется с образованием β -формы, а затем при 190° переходит в α -форму, причем данный переход сопровождается изменением конформации основной цепи (из спиральной в планарную) [4]. При кристаллизации из раствора получаются либо α -, либо β -кристаллические формы в зависимости от типа растворителя [5, 6].

Исследовали СПС¹, синтезированный как в работе [2]. Использовали методы динамико-механических испытаний, ДСК, а также рентгеновские фото- (ИРИС-3, CuK_α, Ni-фильтр, плоская кассета) и дифрактометрическую (ДРОН-3М, изогнутый монохроматор на первичном пучке) методики. Изучали три вида образцов: порошок-полимеризат; изотропные пленки, спрессованные и закаленные из расплава; ориентированные пленки, полученные путем одноосной вытяжки изотропной пленки при 200° (кратность вытяжки 9).

На рис. 1 представлены фоторентгенограммы для всех трех образцов СПС. На рис. 2 показаны дифрактограммы порошка-полимеризата, соответствующие трем структурным формам, которые наблюдались в СПС при нагревании. Форма I (кривая I) характеризует структуру СПС при 20° и

¹ Образец СПС был предоставлен профессором А. Замбелли (Италия), за что приносим ему искреннюю благодарность.

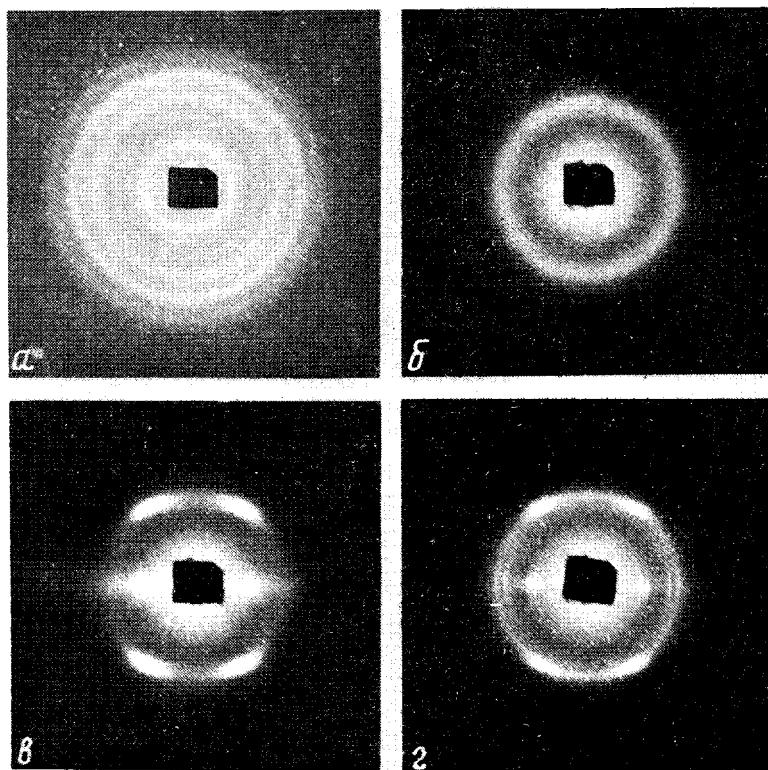


Рис. 1. Фоторентгенограммы СПС, полученные при 20°: а — порошок-полимеризат; б — изотропная пленка, спрессованная из расплава; в — образец, ориентированный при 200°; г — образец в после отжига при 240°

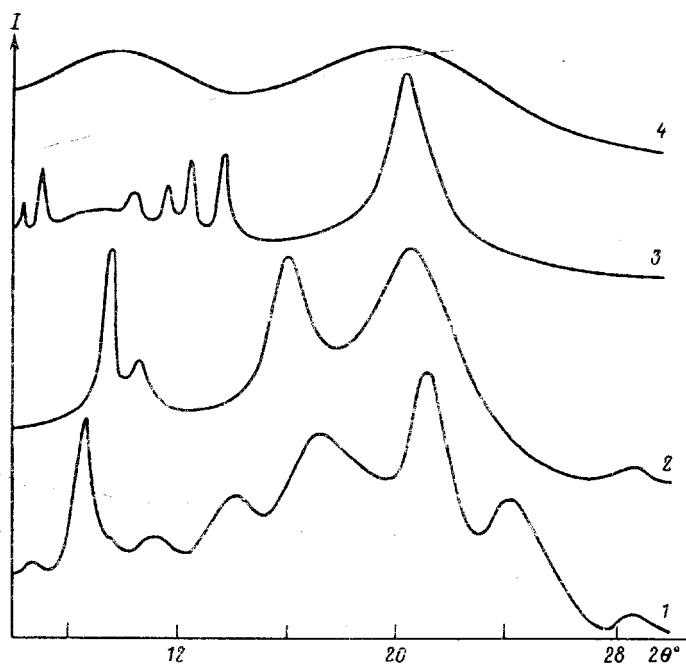


Рис. 2. Дифрактограммы порошка-полимеризата СПС, полученные при 20 (1), 154 (2), 250 (3) и 270° (4)

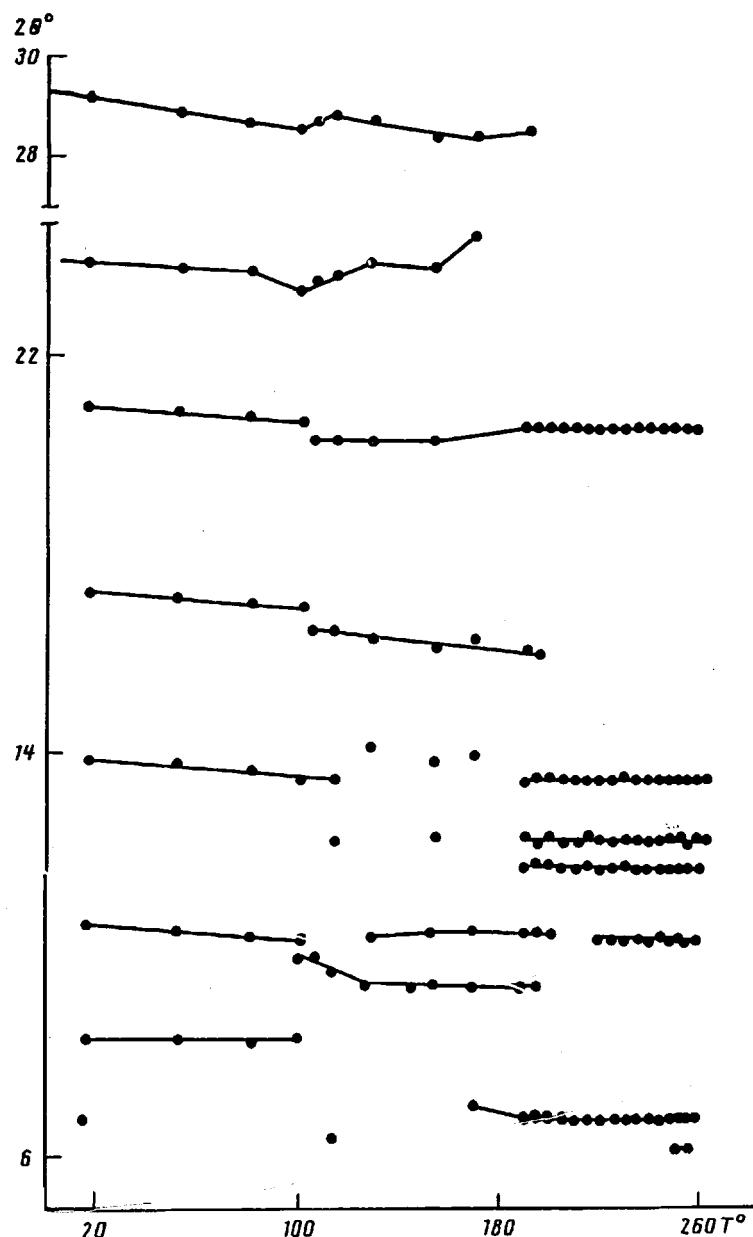


Рис. 3. Температурные зависимости угловых положений рефлексов 2θ порошка-полимеризата СПС

практически аналогична δ -форме [7], полученной в результате осаждения из раствора с последующим высушиванием при 60° . Дифрактограмма формы I содержит несколько относительно размытых рефлексов на фоне сильного аморфного гало. При 100° , т. е. выше точки стеклования, начинается переход в форму II (кривая 2), которая соответствует γ -форме, обычно получаемой в результате набухания СПС в растворителе [7]. При дальнейшем нагревании происходит переход в кристаллическую форму III (кривая 3), который завершается к 250° . При 270° наблюдается кривая 4, соответствующая расплавленному состоянию СПС.

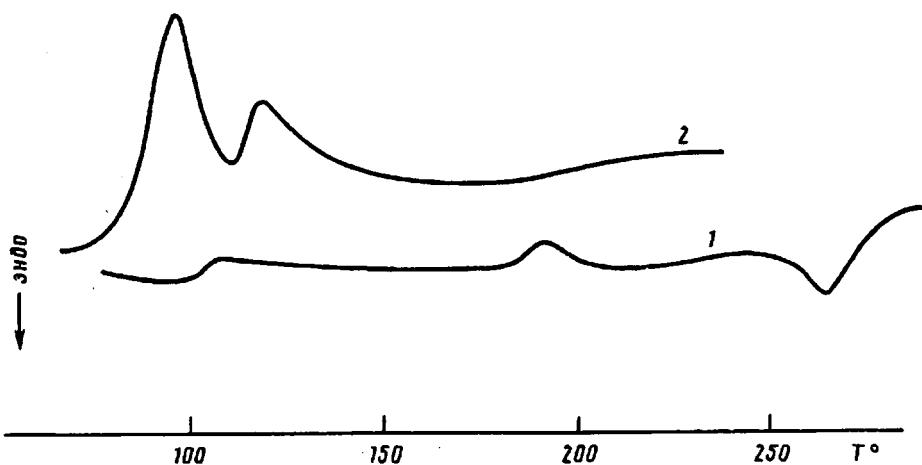


Рис. 4. Термограмма ДСК (1) и кривая динамико-механических испытаний СПС (2)

Рисунок 3 иллюстрирует температурную зависимость угловых положений рефлексов 2θ ° порошка-полимеризата. Как видно, вся совокупность кривых $2\theta = f(T)$ достаточно разбивается на три области по шкале температур в соответствии с интервалами существования наблюдаемых структурных форм СПС.

Что касается изотропной спрессованной пленки, то при 20° она имеет аморфизованную структуру, которая сохраняется вплоть до 160° и, начиная со 160°, медленно переходит в кристаллическую форму III с последующим плавлением, имеющим место в данном случае при меньших температурах.

На рис. 4 приведены кривые ДСК и динамико-механических испытаний ориентированного образца СПС. На ДСК-кривой (кривая 1) наблюдаются три перехода: при 100° происходит расстекловывание полимера, что подтверждается наличием соответствующих релаксационных максимумов на кривой механических потерь (кривая 2). Экзоэффект при 190° соответствует кристаллизации СПС, а при 270° происходит плавление полимера.

Экваториальная дифрактограмма, полученная при 20° для ориентированной пленки, содержит три аморфизованных максимума, которые при $T \approx 200^\circ$ трансформируются в дифракционную картину, соответствующую кристаллической форме III. При 240° данная структурная форма характеризуется хорошо выраженным экваториальными рефлексами с угловыми положениями $2\theta = 6,2; 6,8; 10,5; 11,7; 12,43; 13,55; 18,66; 20,15; 20,50$ и $23,75^\circ$, которые обозначены $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ соответственно. Кроме того, для ориентированного образца зафиксированы меридиональные рефлексы $2\theta = 35,7$ и $74,78^\circ$, а также рефлекс $2\theta = 20,6^\circ$ на первой слоевой линии (рис. 1, в).

На основании полученных данных была предпринята попытка рассчитать решетку СПС. Как оказалось, экваториальные рефлексы хорошо индицируются только в случае разбиения их на две группы. Таким образом, были получены две серии отношений, представленные в табл. 1. Нетрудно видеть, что каждая серия отношений содержит практически одинаковые числа, близкие к 3, 4 и 9, в результате чего было проведено разбиение всех экваториальных рефлексов следующим образом: (a, c, e, g, h) и (b, d, f, i, j). Полученные соотношения 3, 4 и 9 позволяют предположить, что обе группы рефлексов соответствуют двум ромбическим решеткам.

Результаты индицирования каждой группы рефлексов относительно своей решетки приведены в табл. 2, по данным которой вычислены параметры элементарной ячейки каждой из подрешеток. Межплоскостные расстояния

Таблица 1

К расчету брэгговских рефлексов решетки синдиотактического ПС

Рефлекс	$\frac{\sin^2\theta_x}{\sin^2\theta_a}$	$\frac{\sin^2\theta_x}{\sin^2\theta_s}$	Рефлекс	$\frac{\sin^2\theta_x}{\sin^2\theta_a}$	$\frac{\sin^2\theta_x}{\sin^2\theta_s}$
<i>b</i>	1,20		<i>g</i>	8,98	7,47
<i>c</i>	2,86	2,38	<i>h</i>	10,46	8,70
<i>d</i>	3,50	2,91	<i>i</i>	10,82	9,00
<i>e</i>	4,00	3,33	<i>j</i>	14,49	12,04
<i>f</i>	4,72	3,95			

Примечание. В таблице представлены величины отношений квадратов синусов дифракционных углов текущего рефлекса *x* к базовому рефлексу *a* или *b*.

Таблица 2

Кристаллографические данные для двух кристаллических решеток синдиотактического ПС

Рефлекс	<i>h'k'l'</i>	Погрешность, %	<i>d</i> , Å	Рефлекс	<i>hkl</i>	Погрешность, %	<i>d</i> , Å
β -решетка							
<i>a</i>	2'0'0'	0,01	14,24	<i>b</i>	200	0,02	12,98
<i>c</i>	0'2'0'	0,18	8,41	<i>d</i>	020	0,04	7,50
<i>e</i>	4'0'0'	0,18	7,11	<i>f</i>	220	0,4	6,45
<i>g</i>	6'0'0'	0,15	4,75	<i>i</i>	600	0,02	4,32
<i>h</i>	4'3'0'	0,11	4,40	<i>j</i>	700	0,17	3,70
<i>s</i>	4'2'1'	—	4,30	<i>M</i> ₁	002	—	2,50
				<i>M</i> ₂	004	—	1,26

d, полученные в настоящей работе (табл. 2), сравнивались с соответствующими величинами, представленными в работе [7]. Как показало сравнение, рефлексы *a*, *c*, *e*, *g*, *h* соответствуют рефлексам β -формы, а рефлексы *b*, *d*, *f*, *i*, *j* — рефлексам α -формы.

Меридиональные рефлексы, определяющие период идентичности *c* = 5,02 Å, могут быть отнесены к α -решетке с планарным транс-зигзагом. Рефлекс на первой слоевой линии может быть отнесен к β -решетке, причем ее параметр *c* оказывается равным 7,06 Å, что соответствует периоду идентичности для спиральной конформации цепи.

Таким образом, в интервале температур 20—270° структура СПС претерпевает по крайней мере три полиморфных превращения. Процесс стеклования, протекающий в интервале температур 80—120°, имеет сложный бимодальный характер. Высокотемпературная кристаллическая форма СПС может быть описана с помощью двух ромбических решеток с параметрами (*a* = 25,96 Å, *b* = 15,11 Å, *c* = 5,02 Å) и (*a'* = 28,47 Å, *b'* = 16,81 Å, *c'* = 7,06 Å). Сложная структура данного полимера сохраняется вплоть до температуры плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto N., Uoi M.//Eur. Pat. Appl. 210615. 1987.
2. Grassi A., Pellecchia C., Longo P., Zambelli A.//Gass. Chim. Ital. 1987. V. 117. P. 249.
3. Vittoria V., Russo R., De Candia F.//J. Macromol. Sci., Phys. 1989. V. 28. № 3/4. P. 419.

4. Reynolds N. M., Shaw Ling Hsu//*Macromolecules*. 1990. V. 23. № 14. P. 3463.
5. Vittoria V., De Candia F., Iannelli P., Immirzi A.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1988. V. 9. P. 765.
6. Immirzi A., De Candia F., Iannelli P., Vittoria V., Zambelli A.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1988. V. 9. P. 761.
7. Guerra G., Vitagliano V. M., De Rosa C., Petraccone V., Corradini P.//*Macromolecules*. 1990. V. 23. № 5. P. 1539.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
29.12.91

O. D. Minina, Ye. M. Antipov, N. A. Platé

**STRUCTURE OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE
IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE**

S u m m a r y

Syndiotactic PS has been studied by X-ray analysis, DSC and dynamic-mechanical testing methods in the 20-270° range. The structure of the polymerize powder is shown to be subjected to three polymorphic transformations. Structural forms I and II are amorphicized small-crystalline systems which transit under further heating into the crystalline form III. Identification of the structure of the crystalline form III shows that the polymer lattice can be presented as the combination of two sublattices of α - and β -modifications.