ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 9, с. 1698–1715

УДК 541.64:539.2:536.4

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА[1]

© 2005 г. Д. В. Анохин*, С. Н. Чвалун*, Н. П. Бессонова*, Ю. К. Годовский, С. И. Назаренко**, Д. А. Иванов***, С. Н. Магонов****, Н. А. Ерина****

*Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Case Western Reserve University
Cleveland, OH 44106-7202 USA

***Laboratoire de Physique des Polymeres,
Universite Libre de Bruxelles
Blvd. du Triomphe, B-1050 Brussels, Belgium

****Digital Instruments/Veeco Metrology Group
112 Roben Hill Road, Santa Barbara, CA 93110 USA

Поступила в редакцию 16.09.2004 г.
Принята в печать 01.04.2005 г.

Методами РСА, ДСК и атомно-силовой микроскопии исследована зависимость кристаллической структуры и морфологии синдиотактического ПС от условий кристаллизации. Обнаружено, что при кристаллизации из расплава конечная структура определяется температурой его перегрева. До 280°C в расплаве присутствуют триплеты, которые при последующей кристаллизации формируют предельно упорядоченную α''-форму. При этом скорость кристаллизации велика, а размер кристаллитов со временем не изменяется. Перегрев до 320°C приводит к полному разрушению триплетов, и при существенно замедленной кристаллизации образуется термодинамически более стабильная β-модификация. Низкие скорости зародышеобразования и роста позволяют получать кристаллиты с поперечными размерами до 850 Å. Предельно разупорядоченная кристаллическая α'-форма формируется при отжиге закаленного расплава с триплетной структурой, при этом с увеличением температуры отжига степень кристалличности и поперечный размер кристаллитов монотонно возрастают. Кинетика кристаллизации определяет надмолекулярную структуру образцов. Показано, что для образцов, содержащих α-форму, характерны "снопообразная" морфология и отсутствие большого периода. Кристаллизация в β-форму приводит к сферолитной морфологии и появлению большого периода.

ВВЕДЕНИЕ

Синдиотактический ПС является относительно новым промышленным термопластом с уникальными физическими характеристиками, определяемыми прежде всего его хорошей стереорегулярностью (более 95%). В частности, он обладает высокой температурой плавления, большой скоростью кристаллизации и достаточной кристалличностью, а также необычными для кристаллических полимеров газоразделительными свойствами. Все это обусловливает чрезвычайный интерес к исследованию структуры и ее влияния на свойства материала.

Изучение кристаллической структуры синдиотактического ПС ведется около 15 лет с момента получения первых образцов высокой ММ и регулярности [1–4]. Установлено, что в зависимости от термической предыстории синдиотактический ПС способен кристаллизоваться с образованием нескольких кристаллических модификаций, наиболее изученными из которых являются α- и β-формы, возникающие при кристаллизации расплава или раствора [5–21]. В обеих модификациях

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33123, 03-03-32722) и фонда INTAS (грант 2000-0525).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

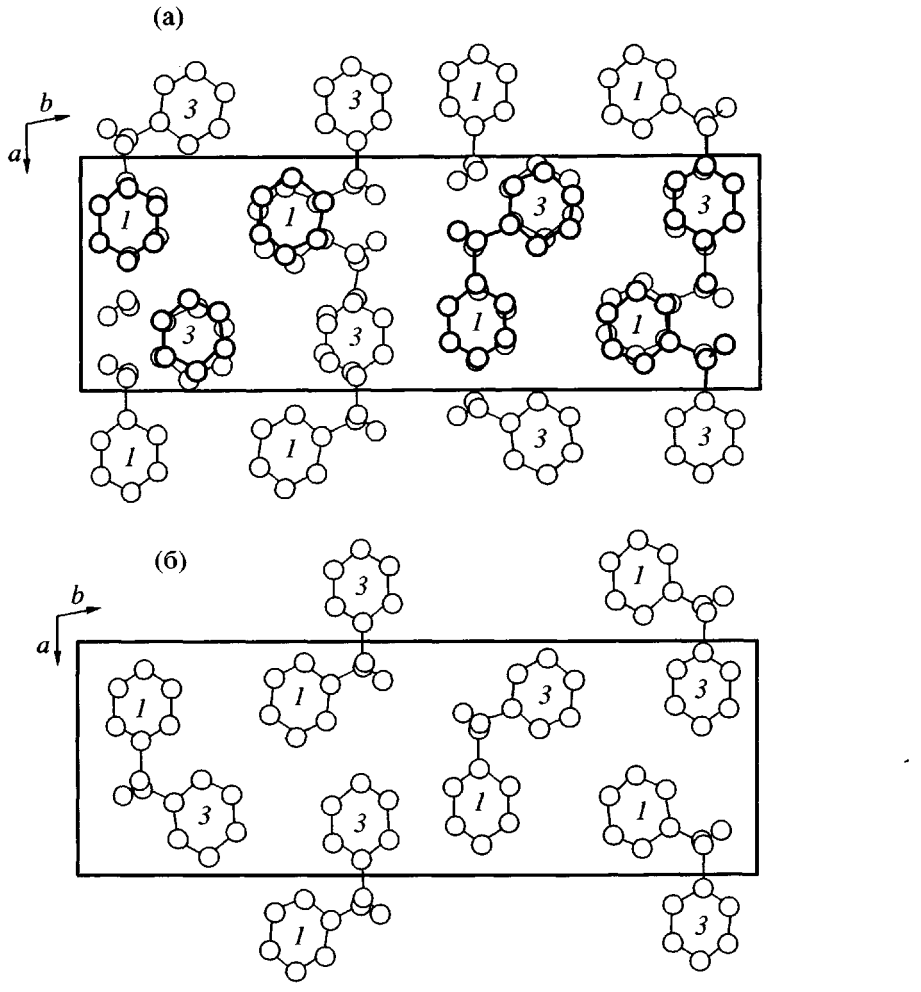

Рис. 1. Кристаллическая ячейка β-модификации синдиотактического ПС: а – предельно упорядоченная форма β", б – предельно разупорядоченная форма β'. Цифрами отмечено относительное положение бензольных колец вдоль оси *c*: *1* – смещение на 1/4 периода, *3* – смещение на 3/4 периода.

цепи находятся в конформации плоского зигзага с периодом идентичности $c = 5.04$ Å, однако упаковка цепей в ячейке существенно отличается, приводя к принципиальным различиям в свойствах кристаллической фазы.

Кристаллическая ячейка β-модификации синдиотактического ПС относится к орторомбическому типу с параметрами $a = 8.81$ Å, $b = 28.82$ Å и $c = 5.1$ Å, пространственная группа $2_12_12_1$ (рис. 1а), ячейка содержит четыре цепи ($\rho_к = 1.068$ г/см^3) [6]. При этом для β-формы характерна неопределенность в расположении цепей при фиксированном положении фенильных колец (рис. 1б), в результате чего при упаковке макромолекул возникает эффект "ошибки складывания", аналогичный неоднозначности положения нового слоя при плотной упаковке шаров. Для описания данной кристаллической структуры предложено использовать две формы, которые являются крайними случаями: предельно упорядоченная β" и предельно разупорядоченная β' структуры [5–8]. Наличие "ошибок складывания" в кристаллитах β-формы синдиотактического ПС приводит к псевдоцентрированию грани *ab* и появлению на рентгенограммах β'-модификации "запрещенных" рефлексов, соответствующих пространственной группе C_{mcm}.

Кристаллическая решетка α-модификации синдиотактического ПС относится к тригональному типу: $a = b = 26.26$ Å, $c = 5.1$ Å (рис. 2) [9–10]. Структура формируется из триплетов – молекулярных агрегатов, состоящих из трех параллельно расположенных цепей, в которых каждая цепь повернута относительно другой на угол 120° и

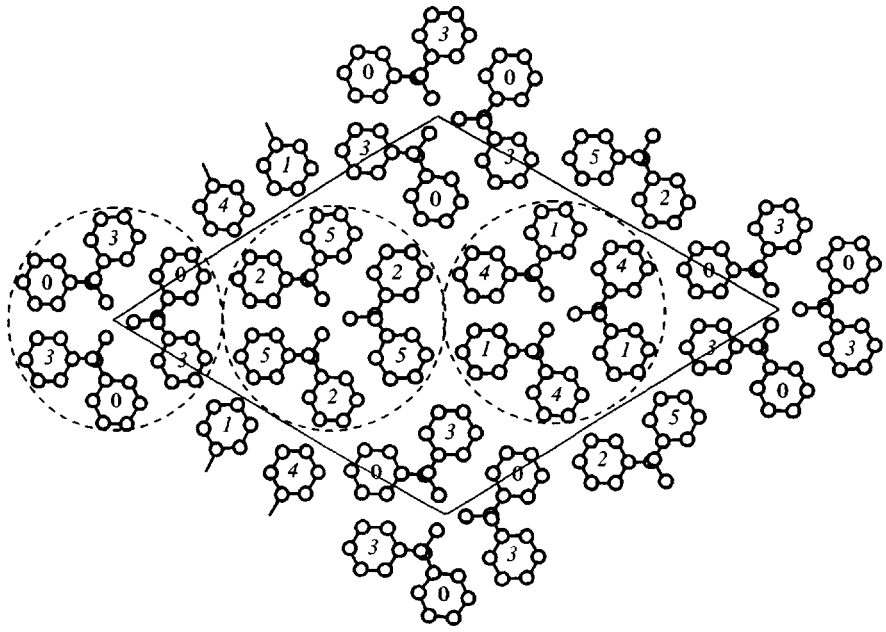

Рис. 2. Кристаллическая решетка α-модификации синдиотактического ПС. Цифрами отмечено относительное положение бензольных колец вдоль оси *c*: *1* – смещение на 1/6 периода, *2* – на 2/6 периода и т.д. Пунктиром ограничены цепи, относящиеся к одному триплету.

смещена вдоль оси *c* на треть периода. В настоящий момент существует несколько моделей кристаллической структуры, отличающихся относительным положением триплетов внутри элементарной ячейки [10–12]. Как и в случае β-формы, различают предельно упорядоченную α''-модификацию и предельно разупорядоченную α'-модификацию, что связано с неоднозначностью положения основных цепей внутри триплета (рис. 3) [7]. Важно отметить, что в отличие от β-структуры, плотность кристаллической α-формы ($\rho_к$ = = 1.033 г/см^3) заметно ниже плотности аморфной фазы ($\rho_а$ = 1.049 г/см^3). При упаковке объемных триплетов в упорядоченную структуру в ней образуются протяженные каналы диаметром около 3 Å, обеспечивающие необычно высокую газопроницаемость кристаллической фазы [22].

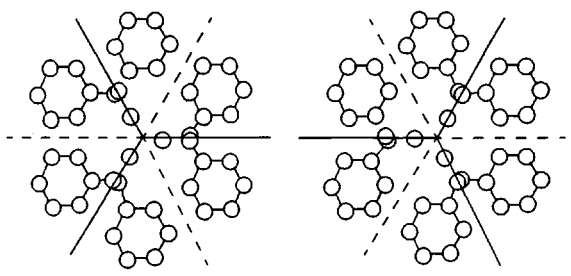

Рис. 3. Возможные положения основных цепей при фиксированном положении боковых групп. Основные цепи лежат вдоль сплошных линий.

Относительное содержание α- и β-модификаций в образцах синдиотактического ПС зависит как от условий кристаллизации (температура, присутствие растворителя и т.д.), так и от термической предыстории образца. Как было показано [23, 24], α- и β-модификации имеют близкие значения температуры плавления (270–275°C). Величины теплоты плавления ΔH_m^0 также близки и составляют по одним оценкам 53.5 Дж/г для обеих модификаций [25], по другим – 82.8 Дж/г для α-модификации и 84.6 Дж/г для β-модификации [23]. Хотя β-форма считается термодинамически более стабильной, α-модификация является более предпочтительной кинетически и образуется в основном при больших скоростях охлаждения расплава и при кристаллизации закаленных образцов выше температуры стеклования (95–100°C). Степень упорядочения триплетов в данном случае остается низкой, поэтому образующуюся структуру характеризуют как предельно разупорядоченную (α'-форма) [7, 26]. Интересная особенность синдиотактического ПС при изотермической кристаллизации из расплава в области 240–260°C – зависимость конечной структуры от

максимальной температуры $T_{макс}$, до которой был нагрет расплав перед кристаллизацией [27–30]. Образцы, закристаллизованные из расплава, предварительно нагретого до температуры ниже 280°C, содержат только предельно упорядоченную α''-форму. При кристаллизации из расплава, нагретого до более высоких температур, в образцах наряду с α-формой образуется и β-форма. При этом относительная доля β-формы увеличивается с повышением температуры расплава и временем выдержки расплава при данной температуре. В образцах, закристаллизованных из расплава, нагретого выше 300°C, присутствует исключительно β-модификация.

Предполагается, что подобное поведение связано с эффектом "молекулярной памяти": при нагревании образца до 270–300°C происходит разрушение упаковки триплетов, но сохраняется порядок внутри него [7]. При нагревании расплава выше 300°C триплеты разрушаются полностью, и при изотермической кристаллизации в интервале 230–260°C формируется β-форма. Следует отметить, что изоморфный переход из α-модификации в β-форму в твердом состоянии не происходит [30].

Известно, что строение кристаллических областей существенно влияет на многие макроскопические характеристики материала, такие как растворимость, механические и транспортные свойства. Несмотря на многолетние исследования, процессы кристаллизации гибкоцепных полимеров до сих пор остаются до конца не изученными, и установление влияния различных факторов на кристаллизацию синдиотактического ПС представляется интересной проблемой. Кроме того, понимание механизмов структурообразования синдиотактического ПС позволяет получать новые материалы с нужными свойствами. В настоящей работе, с использованием комплекса методов (ДСК, РСА, АСМ и другие), изучена зависимость кристаллической структуры и надмолекулярной организации синдиотактического ПС от термической предыстории и условий кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе исследовали синдиотактический ПС ("Dow Chemical Company™", $M_w = 3 \times 10^5$, $M_w/M_n \approx 2$).

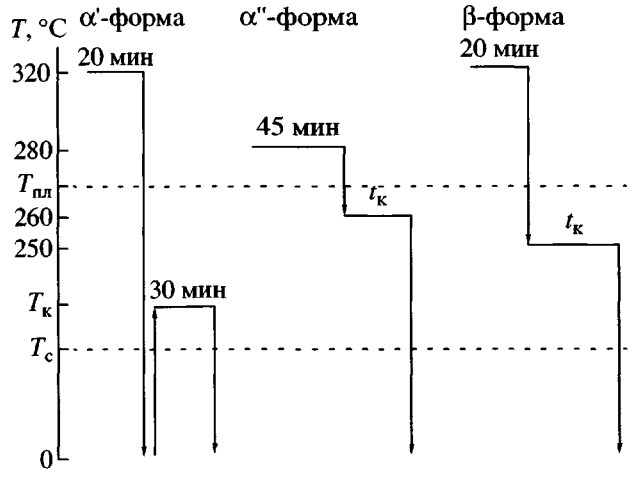

Рис. 4. Общая схема приготовления образцов.

Для установления взаимосвязи между условиями кристаллизации, структурой и морфологией получены три серии частично кристаллических образцов синдиотактического ПС с различной предысторией, закристаллизованных из расплава или холодной кристаллизацией из закаленного состояния.

Приготовление образцов

Исходные пленки формовали из гранул при 280°C, выдерживая в течение 5 мин под давлением 200 МПа (для устранения воздуха). Схема приготовления образцов представлена на рис. 4.

α'-форма. Согласно схеме для получения образцов, закристаллизованных в α'-модификацию, расплав нагревали до 320°C и выдерживали 20 мин, после этого пленки закаляли в смеси вода–лед. Закаленные образцы нагревали со скоростью 5 град/мин до определенной температуры кристаллизации (100–260°C). Кристаллизацию проводили в течение 30 мин, после чего образцы вновь закаляли. Подробно методика описана в работе [22].

α''-форма. Образцы, содержащие кристаллическую α''-модификацию, получали путем изотермической кристаллизации из низкотемпературного расплава. Нагретые до 280°C и сформованные пленки быстро переносили в термостат с температурой $T_к$ = 260°C, где образцы кристаллизовали в течение различного времени, а затем закаляли в смеси вода–лед.

β-форма. Пленки, содержащие β-модификацию, получали методом кристаллизации из расплава при более высокой температуре – 320°C. Расплав выдерживали 10 мин, затем охлаждали до температуры кристаллизации $T_к$ = 250°C. Кристаллизацию проводили в течение различного времени, после чего образцы закаляли в смеси вода–лед.

В обозначении образцов греческая буква означает тип кристаллической структуры, первое число – температура, а второе – время кристаллизации.

Методы исследования

Рентгенографические исследования в больших углах проводили на дифрактометре "D8Advance Bruker" (монохроматор – изогнутый кристалл германия, линия CuK_{α_1}, λ = 1.5408 Å). Степень кристалличности K рассчитывали как отношение интенсивности рентгеновского рассеяния от кристаллической фазы к общей интенсивности с учетом поляризации пучка и фактора Лоренца. Плотность аморфной фазы вычисляли из средней макроскопической плотности и степени кристалличности. Макроскопическую плотность измеряли методом градиентных труб с точностью ±0.001 г/см^3. В качестве базовых растворов использовали диэтиленгликоль и изопропанол.

Поперечный размер кристаллитов определяли с помощью уравнения Селякова–Шеррера [31]. Расчет проводили на основании интегральной полуширины рефлексов (110) (для α-формы) и (h00) (для β-формы) с учетом инструментального уширения. Для β-формы наряду с инструментальным уширением учитывали увеличение полуширины рефлекса за счет паракристаллических нарушений второго рода [31]. Истинную полуширину Δ_0 рефлекса (hkl) в направлении (h00) вычисляли из полуширины рефлексов (200), (400) и (600) с помощью уравнения Хоземанна [32]

$$\Delta_n^2 = \Delta_0^2 + \frac{\lambda^2(\pi g_{hkl} n)^4}{(2d_{hkl})^2}, \qquad (1)$$

где Δ_n – полуширина рефлекса n-го порядка, d_{hkl} – межплоскостное расстояние, n – порядок рефлекса, g – параметр нарушений, определяемый как $g = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$.

Для изучения надмолекулярной структуры образцов применяли метод рентгеновской дифракции в малых углах. Профили рассеяния находили с помощью малоугловой камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией (излучение CuK_α). Большой период измеряли с учетом коллимационной поправки (SYRENA) [33].

Параметры переходов плавления, кристаллизации и стеклования определяли методом ДСК с помощью калориметра ДСК-7 ("Perkin-Elmer"). Сканирование проводили в интервале 20–350°C при скорости 10 град/мин. В большинстве экспериментов толщина образцов составляла 0.6–1.2 мм. Влияние времени остывания образцов при закалке на конечную структуру изучали на тонких пленках толщиной 50 мкм. Степень кристалличности вычисляли по формуле

$$K = \frac{\Delta H_{пл} - \Delta H_к}{\Delta H^0_{пл}}, \qquad (2)$$

где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_к$ – суммарные теплота плавления и кристаллизации соответственно, $\Delta H^0_{пл}$ – равновесная теплота плавления полимера с кристалличностью 100% (для синдиотактического ПС величина $\Delta H^0_{пл}$ = 53.5 Дж/г [24]). Так как скорость кристаллизации образцов, полученных из низкотемпературного расплава, чрезвычайно высока, важным фактором при приготовлении пленок является подбор их толщины, что определяет скорость охлаждения пленок в ячейке ДСК при закалке. Скорость охлаждения находили из стационарного уравнения теплопроводности, предполагая для упрощения, что температура по всей толщине образца одинакова и в ходе эксперимента зависит от времени линейно (что вполне оправдано для тонких образцов при небольших временах охлаждения):

$$T(t) = T_0 - (t/\tau)(T_0 - T) \qquad (3)$$

Здесь T_0 и T – начальная и текущая температуры образца соответственно, t – текущее время, τ –

полное время охлаждения. В этом случае стационарное уравнение теплопроводности имеет вид

$$j = -\kappa\frac{T_{вн} - T(t)}{\delta} = -\kappa\frac{T_{вн} - T_0 + (t/\tau)(T_0 - T)}{\delta}, \quad (4)$$

где j – тепловой поток через поверхность образца, $T_{вн}$ – внешняя температура, κ – коэффициент теплопроводности, δ – расстояние от поверхности до центра образца (перенос тепла происходит через две поверхности). Количество теплоты, прошедшее через единицу поверхности за время t, равно

$$\Delta Q = \int_0^\tau j dt = -\frac{\kappa}{\delta}\int_0^\tau [T_{вн} - T_0 + (t/\tau)(T_0 - T)]dt = \quad (5)$$
$$= -\frac{\kappa}{\delta}\left(T_{вн} - T_0 + \frac{T_0 - T}{2}\right)\tau$$

С другой стороны, изменение внутренней энергии образца на единицу площади можно описать уравнением

$$\Delta Q = c_p\rho(T_{кон} - T_0)\delta \quad (6)$$

(C_p и ρ – теплоемкость и плотность образца соответственно). Из уравнений (5) и (6) можно найти зависимость среднего времени охлаждения от условий эксперимента и параметров образца (учитывая, что толщина образца $\delta_{обр} = 2\delta$):

$$\tau = \frac{\delta_{обр}^2 C_p\rho}{2\kappa}\frac{(T_0 - T)}{(T_0 + T - 2T_{вн})} \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (7) величины, характеризующие условия эксперимента $\delta_{обр}$ = 1.2 мм, T_0 = = 593 K, $T_{кон}$ = 370 K, $T_{вн}$ = 273 K (смесь вода–лед) и средние в заданном интервале температур значения параметров κ = 0.143 Вт/м K, C_p = = 2.06 кДж/кг K, ρ_a = 994 кг/м^3 (для атактического ПС), можно вычислить среднее время остывания образца.

Анализ структуры поверхности тонких пленок (толщина 50–100 мкм) был проведен методом АСМ на сканирующем микроскопе "Nanoscope IIIa MultiMode™" при комнатной температуре. Микроскоп был оснащен вертикальным J-сканером с вертикальным позиционированием и максимальной площадью сканирования ~120 × 120 мкм^2. В экспериментах использовали кремниевые кантилеверы (ширина ~40, толщина ~1.5, длина ~220 мкм, резонансная частота 150–200 кГц, жесткость ~40 Н/м) с острым наконечником (радиус ~10 нм). Все измерения проводили в осцилляционном режиме, когда в каждом цикле колебаний острие приходит в кратковременный контакт с образцом. Для поддержания динамической амплитуды зонда на заданном уровне в различных точках образца вертикальное положение образца регулировали с помощью пьезокерамического сканера. Изображения получали при амплитуде свободно осциллирующего кантилевера A_0 = 20–30 нм и установочной амплитуде $A_{уст} = 0.8–0.9A_0$.

Анализ изображений поверхности АСМ проводили по методу, используемому для обработки кривых малоуглового рентгеновского рассеяния. На первом этапе изображения переводили в бинарную форму по специальной методике, осуществленной в программе Igor Pro, Wavemetrics Ltd. Затем, из функции $u(\mathbf{r})$, описывающей данные АСМ, вычисляли двумерную функцию мощности спектральной плотности

$$P_2(\mathbf{s}) = \frac{1}{A}\left|\int_A u(\mathbf{r})W(\mathbf{r})\exp(2\pi i\mathbf{s}r)d^2r\right|^2, \quad (8)$$

где A – площадь изображения, $W(\mathbf{r})$ – функция окна [34], $\mathbf{s}$ – вектор в двумерном обратном пространстве. Двумерную функцию мощности спектральной плотности $P_2(\mathbf{s})$ преобразовывали в одномерную функцию мощности спектральной плотности $P_1(\mathbf{s})$, по уравнению

$$P_1(\mathbf{s}) = \frac{1}{(2\pi s)}\int P_2(\mathbf{s}')\delta(|\mathbf{s}'| - \mathbf{s})d\mathbf{s}' \quad (9)$$

На последнем этапе вычисляли одномерную корреляционную функцию $\gamma(l)$. Эта функция представляет собой действительную часть Фурье-трансформанты $P_1(\mathbf{s})$ и является аналогом одномерной кривой малоуглового рассеяния [35]:

$$\gamma(l) \cong \mathrm{Re}\left\{2\pi\int_0^\infty P_1(s)s\exp(2\pi isl)\exp(4\pi^2\sigma^2s^2)ds\right\} \quad (10)$$

Функция $P_1(\mathbf{s})$, использованная в расчетах, была скорректирована для устранения сигмоидальных градиентов в переходных слоях кристалл–морф-

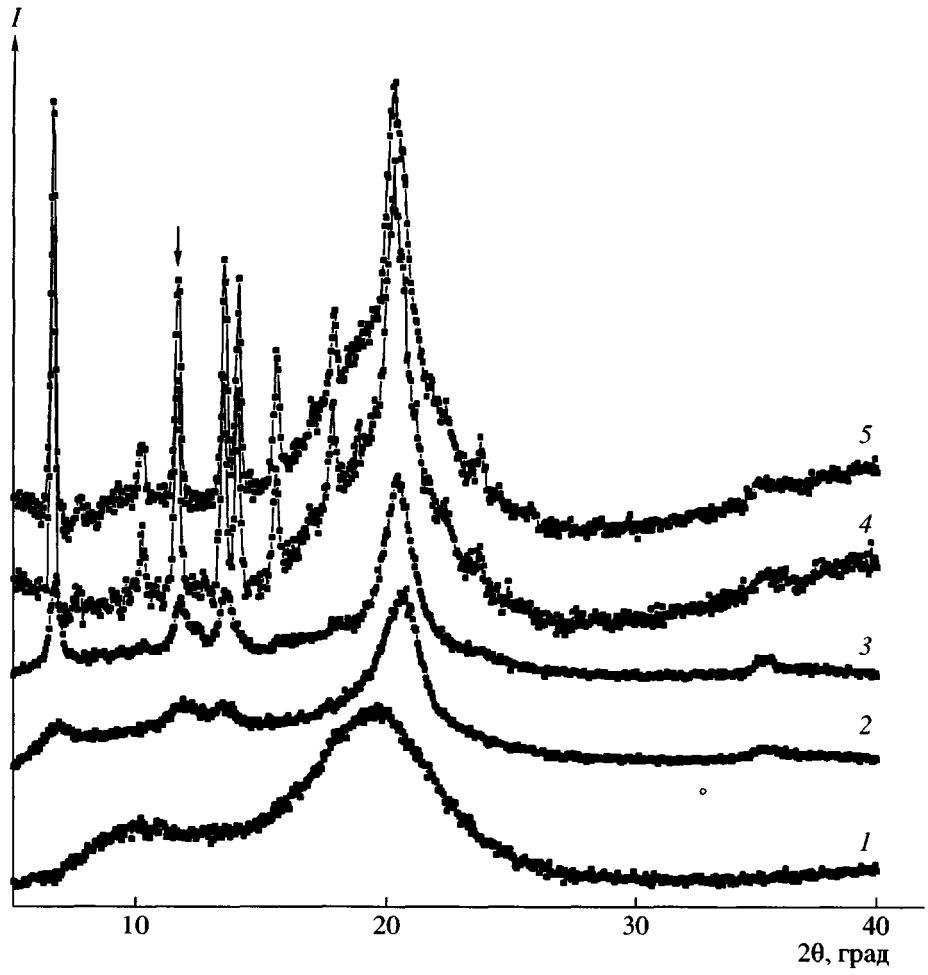

Рис. 5. Дифрактограммы образцов, содержащих α-форму: *1* – закаленный, *2* – α'-180/30, *3* – α'-260/30, *4* – α"-260/15, *5* – α"-260/180. Стрелкой указано положение рефлекса (110).

ная фаза толщиной σ [36]. Рассчитанную зависимость $\gamma(l)$ нормализовали, т.е. полагали, что $\gamma(0) = 1$. Из функции распределения межфазных границ

$$\gamma''(l) = \frac{d\rho(l)}{dl}\frac{d\rho(-l)}{dl}, \qquad (11)$$

равной второй производной $\gamma(l)$, вычисляли наиболее вероятную толщину ламелей $L_к$. Функция $\gamma''(l)$ может быть представлена в виде нескольких функций распределения межфазных границ, взятых с противоположным знаком [37]:

$$\gamma''(l) \cong h_к(l) + h_a(l) - 2h_{ак}(l) + \ldots \qquad (12)$$

Для нас представляют интерес первые три члена: $h_к(l)$ и $h_a(l)$ – распределения по толщине кристаллических и аморфных слоев соответственно и $h_{ак}(l)$ – расстояние между кристаллитами, обычно называемое большим периодом. Более подробно методика описана в работах [38, 39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура образцов, полученных холодной кристаллизацией

Методами РСА и ДСК исследовали строение кристаллических областей образцов, полученных холодной кристаллизацией, в зависимости от температуры отжига. Так, на рентгенограмме образца α'-120/30 наблюдаются два максимума аморфного гало (рис. 5, кривая *1*). При повышении температуры кристаллизации до 150°C второй максимум (2θ = 19.2°) смещается в область больших углов и трансформируется в рефлекс (211), характерный для α-модификации синдиотактического ПС. Кроме того, развиваются рефлексы, соответствующие тригональной решетке пре-

Характеристики образцов, полученных методом холодной кристаллизации и из расплава

Образец	$\rho_{эксп}$, г/см^3	$k_{к\,1}$	$k_{к\,2}$	a, Å	b, Å	$\rho_к$, г/см^3	$\rho_а$, г/см^3	l*, Å
α'-120/30	1.048	0.13	0.05	–	–	–	–	–
α'-180/30	1.045	0.52	0.23	26.37 ± 0.04	26.37 ± 0.04	1.025 ± 0.004	1.050 ± 0.003	90
α'-200/30	1.045	0.56	0.28	26.32 ± 0.03	26.32 ± 0.03	1.028 ± 0.004	1.050 ± 0.003	100
α'-220/30	1.044	0.55	0.29	26.30 ± 0.03	26.30 ± 0.03	1.032 ± 0.003	1.049 ± 0.003	120
α'-240/30	1.044	0.57	0.29	26.30 ± 0.03	26.30 ± 0.03	1.031 ± 0.003	1.050 ± 0.003	160
α'-260/30	1.044	0.65	0.35	26.25 ± 0.03	26.25 ± 0.03	1.034 ± 0.003	1.049 ± 0.003	220
α"-260/5	1.047	0.44	0.20	26.38 ± 0.05	26.38 ± 0.05	1.024 ± 0.004	1.058 ± 0.003	360
α"-260/15	1.045	0.51	0.39	26.32 ± 0.02	26.32 ± 0.02	1.028 ± 0.003	1.055 ± 0.002	360
α"-260/60	1.045	0.57	0.37	26.35 ± 0.02	26.35 ± 0.02	1.026 ± 0.003	1.056 ± 0.002	360
α"-260/180	1.045	0.56	0.34	26.29 ± 0.02	26.29 ± 0.02	1.031 ± 0.003	1.054 ± 0.002	350
β-250/15	1.050	0.20	0.06	28.95 ± 0.03	8.87 ± 0.02	1.055 ± 0.003	1.049 ± 0.003	270
β-250/30	1.053	0.31	0.27	28.92 ± 0.02	8.86 ± 0.02	1.057 ± 0.002	1.051 ± 0.002	550
β-250/60	1.055	0.46	0.38	28.89 ± 0.02	8.84 ± 0.02	1.061 ± 0.002	1.053 ± 0.002	610
β-250/180	1.057	0.46	0.41	28.84 ± 0.02	8.80 ± 0.02	1.070 ± 0.002	1.049 ± 0.002	850

Примечание. $k_{к\,1}$ и $k_{к\,2}$ – степень кристалличности, определенная методами ДСК и РСА, с точностью 0.02 и 0.03 соответственно.

* Поперечный размер кристаллитов α-формы определялся из рефлекса (110), кристаллитов β-формы – из рефлекса (400); точность ±10 Å.

дельно разупорядоченной α'-структуры: 6.75° (110), 11.7° (300), 13.4° (220), 20.5° (211) и 35.2° (102) (рис. 5, кривая *2*). С ростом $T_{отж}$ (180–240°C) наблюдаемые рефлексы смещаются в большие углы, что свидетельствует об уменьшении параметров a и b элементарной ячейки (таблица). Сужение рефлексов связано с увеличением поперечного размера кристаллитов с 90 Å (для образца α-180/30) до 220 Å (для образца α-260/30) и с улучшением структуры кристаллитов за счет более плотной упаковки триплетов. При этом важно отметить, что плотность кристаллической α'-фазы линейно возрастает с повышением температуры отжига (рис. 6, кривая *1*), тогда как плотность аморфной фазы (которая заметно выше) остается постоянной (рис. 6, кривая *2*). Хотя разность плотностей становится меньше, макроскопическая плотность образцов уменьшается за счет значительного роста степени кристалличности (таблица). Стоит напомнить, что формирование кристаллической α'-модификации происходит при отжиге аморфной фазы, плотность которой значительно выше. Для изучения процесса перехода из более плотной неупорядоченной фазы в менее плотную упорядоченную экстраполировали зависимости плотности от $T_{отж}$ для кристаллической и аморфной фаз (рис. 6, кривые *1*, *2*) до температуры стеклования T_c = 97°C. Полученное в результате экстраполяции значение $\rho_а^*$ = = 1.051 г/см^3 превышает макроскопическую плотность закаленного образца ($\rho_а$ = 1.049 г/см^3).

Можно предположить, что в момент начала кристаллизации в закаленных образцах присутст-

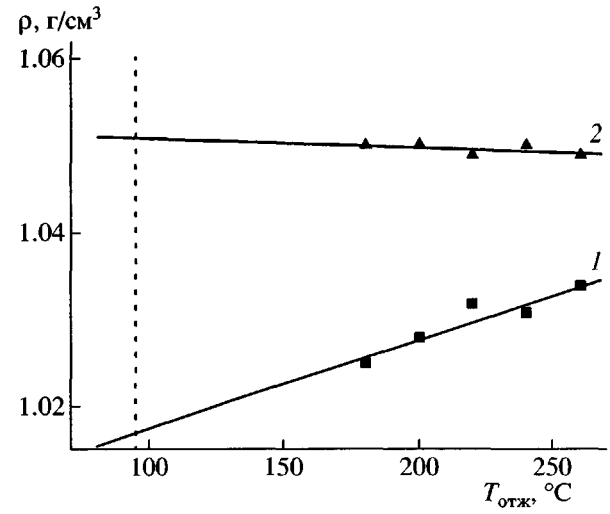

Рис. 6. Зависимость плотности кристаллической (*1*) и аморфной фаз (*2*) от температуры отжига для образцов, полученных методом холодной кристаллизации. Штриховой линией отмечено положение температуры стеклования.

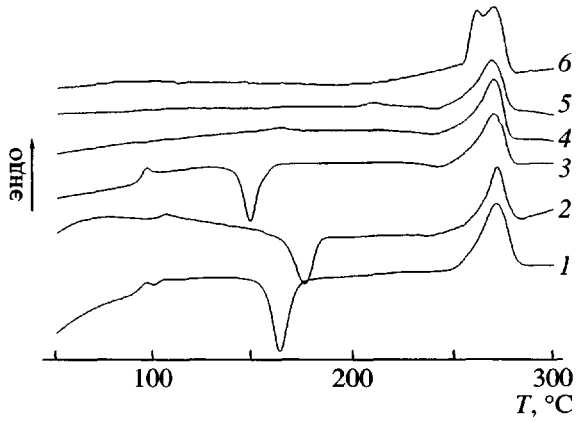

Рис. 7. Кривые ДСК для образцов, полученных методом холодной кристаллизации: *1*, *2* – закаленный), *3* – α'-120/30, *4* – α'-150/30, *5* – α'-200/30, *6* – α'-260/30. Толщина образцов 1.2 мм (*1*, *3–6*) и 50 мкм (*2*).

вуют две фазы с различной плотностью: "нормальная" аморфная фаза и фаза с низкой плотностью ($\rho_м \approx 1.02$ г/см^3), назовем ее частично упорядоченная фаза, состоящая из триплетов. При нагревании полимера выше температуры стеклования становятся возможными процессы локального упорядочения и развития трехмерного порядка, и частично упорядоченная фаза переходит в предельно разупорядоченную кристаллическую α'-модификацию. Из экстраполированных значений $\rho_к^*$ и $\rho_а^*$ и макроскопической плотности закаленного образца ($\rho_{эксп} = 1.049$ г/см^3) при пренебрежении эффектами термического расширения получено, что доля частично упорядоченной фазы составляет ~10%. Вероятно, степень упорядочения в данной фазе невысока, поэтому соответствующие рентгенографические рефлексы не наблюдаются. Подробнее природа обнаруженной частично упорядоченной фазы обсуждается ниже.

При более высоких температурах кристаллизации $T_к$ (240–260°C) в образцах наряду с α-модификацией формируются кристаллиты β-модификации, о чем свидетельствует появление на дифрактограммах рефлексов $2\theta = 6.2°$ (200), $2\theta = 12.4°$ (400) и $2\theta = 18.55°$ (600), соответствующих орторомбической решетке (рис. 5, кривая *3*). При этом суммарная степень кристалличности образцов с повышением $T_к$ вначале монотонно увеличивается (до 200°C), затем в интервале 200–240°C остается постоянной, после чего вновь возрастает вплоть до температуры плавления (таблица).

Таким образом, в процессе холодной кристаллизации из закаленного состояния в области 120–240°C происходит формирование α'-модификации за счет локального структурирования частично упорядоченной фазы. При $T_{отж}$ выше 220°C подвижность цепей становится достаточно высокой для образования орторомбической β-модификации из сохранившейся аморфной фазы.

Особенности строения пленок синдиотактического ПС, отожженных при различных температурах, подтверждаются данными ДСК. Кривая ДСК образца, отожженного при 120°C (рис. 7, кривая *3*), имеет вид, типичный для кристаллизующихся полимеров (рис. 7, кривая *1*). Наряду с интенсивным скачком теплоемкости при стекловании на кривой в интервале 130–155°C присутствуют экзотермический пик, соответствующий холодной кристаллизации, и эндотермический пик плавления образовавшихся кристаллитов с максимумом при $T_{пл}^{\alpha}$ = 269–271°C. Кроме того, вблизи пика плавления наблюдается слабый экзо-эффект, который, по-видимому, следует отнести к рекристаллизации α'-модификации. При повышении температуры кристаллизации пленок картина существенно меняется. Пик холодной кристаллизации исчезает, однако дополнительно появляется слабый эндотермический пик, температура которого зависит от температуры кристаллизации (рис. 7, кривые *4*, *5*). Необходимо отметить, что при температуре кристаллизации 260°C этот пик сливается с основным пиком плавления β-модификации синдиотактического ПС ($T_{пл}^{\beta}$ = 260°C) и проявляется в виде его низкотемпературного плеча (рис. 7, кривая *6*). Данный эндо-эффект, наблюдаемый для закаленных образцов, обычно относят к рекристаллизации и(или) плавлению кристаллитов, не достигших устойчивых размеров в процессе отжига [40–44].

На основании измеренных теплот плавления была определена степень кристалличности образцов. Как видно из таблицы, она существенно отличается от значения степени кристалличности, определенной рентгенографически. Мы считаем, что это связано с присутствием в образцах частично упорядоченной фазы, упоминаемой выше. По-видимому, такая фаза является термоди-

намически нестабильной и служит промежуточной стадией при формировании кристаллической α-модификации. Формирование подобных плотных аморфных фаз в межламеллярных областях наблюдается для полимеров с достаточно высокой жесткостью цепи, таких как полиэфиры, полиэфиркетоны и некоторые другие [44–46]. В синдиотактическом ПС образование частично упорядоченной фазы, скорее всего, связано с тем, что при упорядочении в качестве структурной единицы выступает триплет, обладающий повышенной жесткостью.

Можно предположить, что внутренняя энергия системы при переходе частично упорядоченной фазы в кристаллическую фазу меняется незначительно, в результате чего этот процесс не связан с заметными экзо-эффектами. В данном случае экзотермический пик в основном относится к кристаллизации "нормальной" аморфной фазы, а частично упорядоченная фаза вносит дополнительный вклад только в величину пика плавления. Как следствие, степень кристалличности, определяемая из разности эндо- и экзо-эффектов, оказывается существенно выше, чем вычисленная рентгенографическими методами. Именно этим можно объяснить тот факт, что на термограммах площади экзо- и эндо-пиков в закаленных образцах заметно различаются.

Формирование частично упорядоченных областей в образцах при закалке можно связать с высокой скоростью образования триплетов. Время остывания образца в смеси вода–лед оказывается достаточно большим для образования "заготовок" кристаллической структуры, из которых при отжиге формируется α'-модификация. Как показали расчеты по формуле (7), время остывания пленок τ с толщиной 1.2 мм до температуры стеклования (T_c = 97°C) составляет 2.52 с.

Скорость охлаждения синдиотактического ПС, необходимую для получения полностью аморфизованного образца, можно рассчитать из зависимости температуры кристаллизации $T_к$ от скорости охлаждения v (рис. 8). Так как при температурах ниже температуры стеклования кристаллизация обычно не происходит, экстраполируя прямую до T_c = 97°C, получаем искомую скорость охлаждения: $v \sim 80$ град/с. Тогда искомое время охлаждения $t = (T_0 - T_{кон})/v \sim 3$ с. Следовательно, время остывания образца в процессе закалки сопоставимо с характерным временем формирования частично упорядоченной фазы (~2 с), и, скорее всего, в закаленных образцах она успевает образоваться.

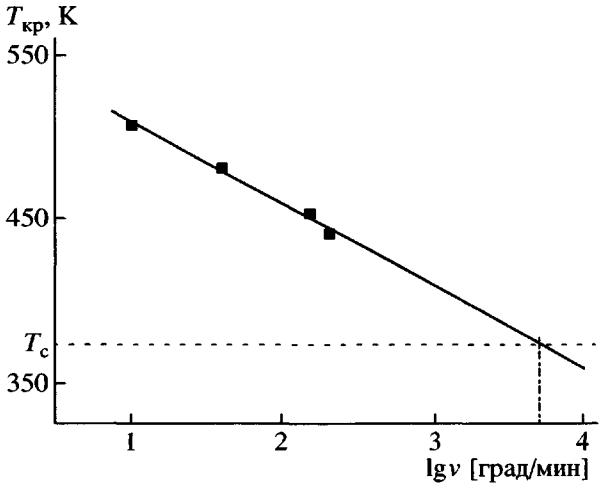

Рис. 8. Зависимость температуры кристаллизации $T_к$ от скорости охлаждения v при $T_{макс}$ = = 320°C. Штриховой линией показана температура стеклования.

Из формулы (7) видно, что время остывания полимера существенно зависит от толщины образца, поэтому для получения аморфизованных образцов тонкие пленки (толщина 50 мкм) закаляли в смеси вода–лед. Как показали ДСК исследования, для таких пленок в отличие от того, что наблюдалось для образца с толщиной 1.2 мм, величины экзотермического и эндотермического пиков одинаковы (рис. 7, кривая 2). Это указывает на отсутствие частично упорядоченной фазы в данных пленках.

Таким образом, можно предположить, что образование α-формы при холодной кристаллизации синдиотактического ПС является многостадийным процессом. На начальном этапе, вероятно, в процессе закалки расплава в интервале 100–200°C, происходит интенсивное формирование триплетов, которые служат "заготовками" кристаллической фазы. Из них образуется неравновесная частично упорядоченная фаза с плотностью $\rho_м$ = 1.02 г/см^3, дальний порядок в которой отсутствует. Затем при нагревании закаленных образцов до температуры кристаллизации в частично упорядоченной фазе развивается дальний порядок, и она трансформируется в кристаллическую α'-модификацию. С повышением темпера-

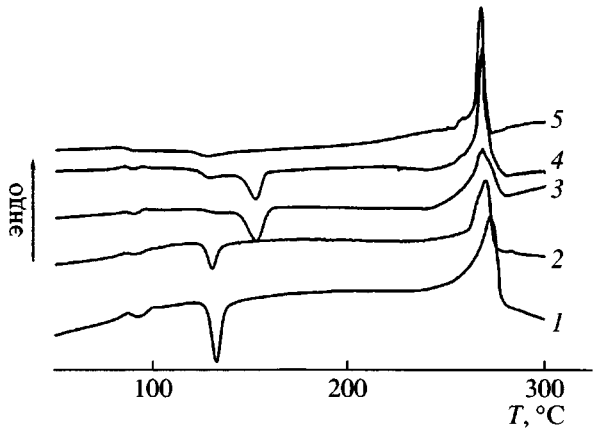

Рис. 9. Кривые ДСК для образцов, полученных кристаллизацией из расплава: *1* – α'-260/5, 2 – α'-260/60, *3* – β-250/15, *4* – β-250/45, *5* – β-250/180.

туры подвижность цепей увеличивается, что приводит к росту размеров кристаллитов и плотности кристаллической фазы. При температурах кристаллизации 240–260°C за счет высокой подвижности цепей становится возможным формирование β-модификации из сохранившейся аморфной фазы.

Нужно отметить, что в процессе холодной кристаллизации не происходит полного упорядочения тригональной модификации и перехода из α'- в α"-форму, так как для подобной трансформации требуется не только поворот цепей относительно друг друга, но и их значительное смещение в направлении оси *c*. Для получения предельно упорядоченной α"-формы синдиотактического ПС проводили кристаллизацию после прогревания расплава до 280°C. При этой температуре триплеты, которые оказывают сильное влияние на процессы зародышеобразования и роста, полностью не разрушаются, а тепловая подвижность достаточна для образования предельно упорядоченной структуры.

Структура образцов, полученных кристаллизацией после прогревания расплава до 280°C

Из анализа дифрактограмм образцов, закристаллизованных после нагревания расплава до 280°C, установлено, что все наблюдаемые рефлексы относятся к предельно упорядоченной α"-форме (рис. 5, кривые 5, 6): 6.75° (110), 10.3° (210), 11.7° (300), 13.5° (220) и 14.1° (310), 15.6° (400), 17.9° (410), 20.5° (211), 22.5° (311), 23.8° (600). Кроме того, обнаружено, что степень кристалличности растет в первые 15 мин, после чего достигает насыщения (таблица); при этом плотность кристаллической и аморфной фаз практически не зависит от времени кристаллизации. Существенные отличия в значениях плотности аморфной фазы для образцов α-формы, полученных разными методами, можно отнести как к строению самой аморфной фазы, так и к особенностям кристаллизации. Средний поперечный размер формирующихся кристаллитов (l_{110} ~ 350–360 Å) намного превышает значения, характерные для образцов, содержащих α'-форму. Важно отметить, что заметное уширение рефлекса (211) по сравнению с экваториальными рефлексами связано с эффектом "ошибки складывания", вызванным различными вариантами плотной упаковки макромолекул внутри триплета [11].

Анализ кривых ДСК выявляет различия в теплофизическом поведении полученных различными методами образцов, содержащих α-форму. На термограммах пленок, закристаллизованных из расплава (рис. 9, кривые *1*, *2*), наряду со стеклованием (T_c = 91–96°C) наблюдается экзотермический пик кристаллизации в интервале 130–135°C и дуплетный пик плавления кристаллитов α"-модификации с максимумом, соответствующим $T_{пл}$ = = 268–271°C. С увеличением времени кристаллизации интенсивность экзотермического пика понижается, что связано с уменьшением доли материала, способного кристаллизоваться. Следует учесть, что сформированные в процессе нагревания кристаллиты вносят дополнительный вклад в величину пика плавления. Плавление данных кристаллитов, по-видимому, следует связать с явно выраженным низкотемпературным плечом. Как и в случае образцов, закристаллизованных в условиях холодной кристаллизации, присутствие частично упорядоченной фазы проявляется в том, что значения степени кристалличности, рассчитанные из анализа ДСК-кривых, заметно превышают значения, полученные из рентгенографических данных.

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что для формирования при 260°C предельно упорядоченной α"-модификации необходимо присутствие в образцах неразрушенных кристаллических "заготовок" в виде триплетов. Поскольку рост степени кристалличности и размеров кристаллитов про-

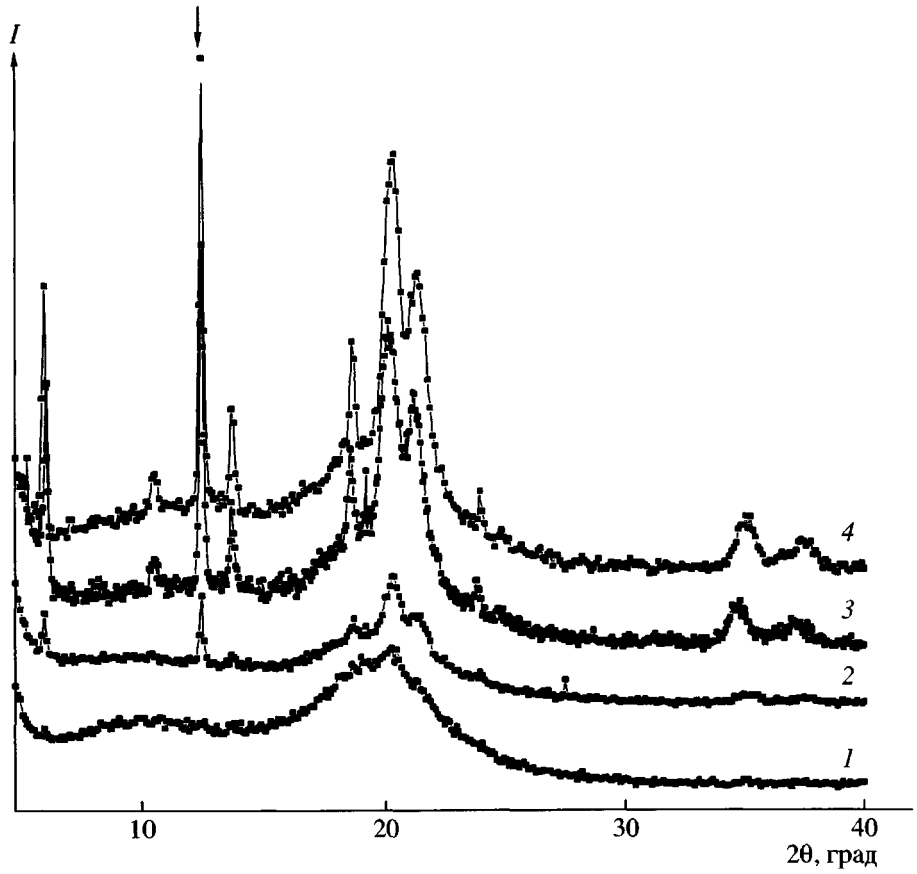

Рис. 10. Дифрактограммы образцов, содержащих β-форму: *1* – β-250/15, *2* – β-250/30, *3* – β-250/60, *4* – β-250/180. Стрелкой указано положение рефлекса (200).

исходит в первые 10–15 мин, концентрация таких заготовок должна быть, по-видимому, достаточно высокой, что приводит к образованию большого числа кристаллических зародышей на начальном этапе кристаллизации.

Таким образом, формирование предельно упорядоченной α"-модификации обусловлено тем, что в образце не происходит полного разрушения триплетов. Предполагается, что для их полного разрушения необходимо повысить температуру расплава до 320°C [30]. Перегревание расплава до такой температуры и последующая кристаллизация при 250°C приводят к формированию термодинамически более выгодной β-фазы.

Структура образцов, полученных кристаллизацией после прогревания расплава до 320°C

Рентгенографические данные выявляют существенные отличия образцов, полученных кристаллизацией после прогревания расплава до 320°C, от образцов, содержащих α-форму, как в структуре, так и в кинетике кристаллизации. Кривые большеуглового рентгеновского рассеяния демонстрируют наличие кристаллических рефлексов, относящихся к β-модификации синдиотактического ПС: 6.1° (200), 12.2° (400), 13.45° (310), 18.35° (600), 19.95° (020), 20.05° (111), 21.05° (220), 21.2° (401) (рефлексы, характеризующие α-модификацию, отсутствуют) (рис. 10). В таких образцах в отличие от закономерностей, обнаруженных для пленок α"-формы синдиотактического ПС, степень кристалличности с увеличением времени кристаллизации монотонно возрастает, достигая значения 0.42 при $t_к$ = 60 мин (что заметно больше, чем в случае α"-формы), оставаясь в дальнейшем постоянной (таблица). Поперечный размер кристаллитов также растет с увеличением времени кристаллизации, причем его максимальное значение l_{h00} = 850 ± 30 Å (параметр нарушений g составляет 3%) существенно превышает размеры кристаллитов α"-формы (l_{110} = 360 ± 20 Å). Образование больших кристаллитов β-формы,

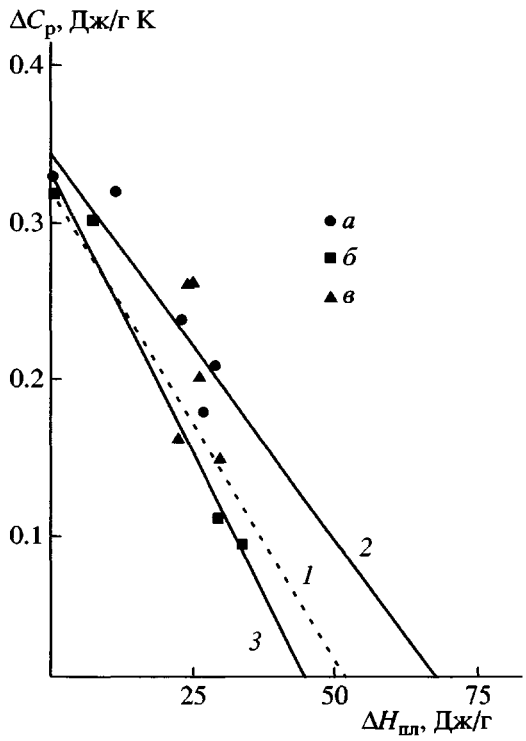

Рис. 11. Зависимость скачка теплоемкости ΔC_p от теплоты плавления $\Delta H_{пл}$: *1* – прямая, предполагаемая для двухфазной системы; *2* – прямая для образцов, содержащих β-форму (*а*); *3* – прямая для образцов, содержащих α'-форму (*б*). Точки (*в*) относятся к образцам, содержащим α''-форму.

очевидно, связано с тем, что при температурах кристаллизации, близких к температуре плавления (250–260°C), скорости зародышеобразования и роста кристаллитов при формировании β-модификации синдиотактического ПС значительно ниже, чем при формировании α-модификации. В результате число центров роста кристаллитов β-формы оказывается невелико, что позволяет формировать ламели больших поперечных размеров. Подобное предположение подтверждается данными по кинетике кристаллизации, которые будут подробно обсуждаться в следующей статье.

На кривых ДСК для пленок, содержащих β-форму, наблюдаются два экзотермических пика с максимумами при 127°C и в интервале 147–153°C, а также интенсивный пик плавления (рис. 9, кривые *3–5*). Интенсивность первого пика не зависит от времени отжига, его положение совпадает с пиком кристаллизации α-формы (рис. 9, кривые *1*, *2*), и он, вероятно, отражает образование мелких дефектных кристаллитов α-формы в процессе сканирования. Их плавление проявляется в виде широкого эндотермического пика с максимумом при $T_{пл}$ = 230°C), предшествующего узкому пику, вызываемому плавлением β-формы ($T_{пл}$ = 268°C). Важно отметить, что величина экзо-эффекта кристаллизации α-формы (127°C) в пленках данной серии, значительно меньше, чем в образцах, приготовленных из расплава при $T_{макс}$ = 280°C. Подобная особенность, по-видимому, связана с тем, что в образцах, закристаллизованных после прогревания расплава до 320°C, доля частично упорядоченной фазы крайне мала, и ее присутствие не оказывает заметного влияния на структуру и теплофизические свойства полимера. Именно этим объясняется близость значений степени кристалличности, определенных методами ДСК и РСА. Второй экзотермический пик можно связать с кристаллизацией и(или) улучшением порядка в кристаллитах β-формы. При увеличении времени кристаллизации интенсивность данного пика снижается, так как с повышением степени кристалличности доля аморфной фазы, способной кристаллизоваться в β-модификацию, уменьшается.

Следовательно, предположение о существовании в образцах частично упорядоченной фазы дает возможность определить зависимость структуры синдиотактического ПС от температурно-временной предыстории. При этом присутствие частично упорядоченной фазы приводит к снижению подвижности цепей в аморфной фазе, что проявляется в виде уменьшения скачка теплоемкости при стекловании. Таким образом, относительное содержание частично упорядоченной фазы $w_м$ можно определить из зависимости ΔC_p от $\Delta H_{пл}$, используя соотношение [45, 46]

$$w_м = 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p^0} - \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{пл}^0} \qquad (13)$$

В случае двухфазной системы, содержащей кристаллические и аморфные области, зависимость ΔC_p от $\Delta H_{пл}$ имеет вид прямой линии, проходящей через точки ΔC_p^0 (скачок теплоемкости для полностью аморфного образца) и $\Delta H_{пл}^0$ (теплота плавления образца с кристалличностью 100%) (рис. 11, кривая *1*). Расположение экспериментальных точек ниже данной прямой свиде-

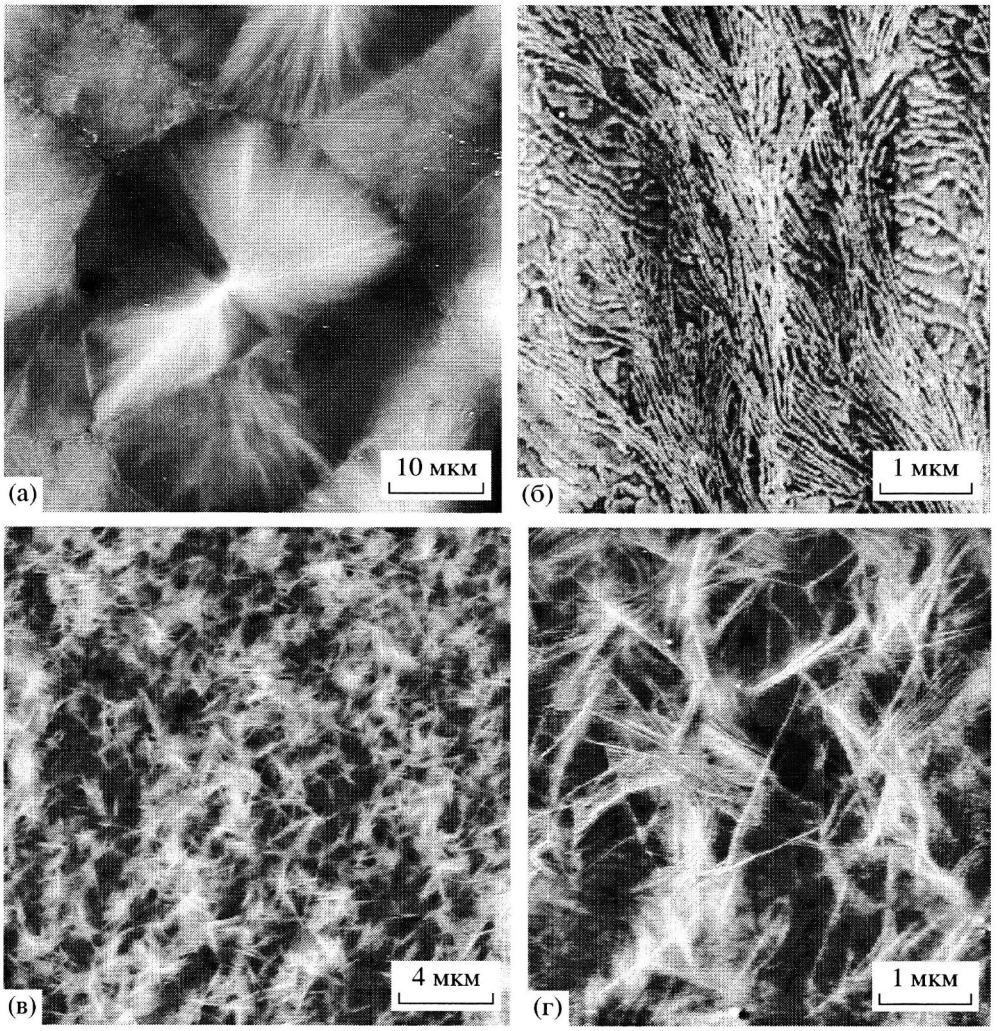

Рис. 12. Изображения АСМ для образцов, содержащих β-форму, при разрешении 100 (а) и 5 мкм (б) и образцов, содержащих α''-форму, при разрешении 20 (в) и 5 мкм (г).

тельствует о присутствии в образцах частично упорядоченной фазы.

Следует отметить, что определение скачка теплоемкости затрудняется из-за немонотонного изменения теплоемкости в области стеклования (рис. 7), обусловленного напряжениями, возникающими в процессе закалки (конечной стадии получения всех образцов), а также сложной предысторией образцов. Для устранения данных эффектов скачок теплоемкости определяли в пленках, отожженных при 100°C в течение 20 мин. Отжиг при данной температуре не должен вносить дополнительных структурных изменений.

Значение скачка теплоемкости для полностью аморфизованного синдиотактического ПС (0.32 Дж/г K) было определено по термограмме тонкой пленки, закаленной из расплава при 320°C в смеси лед–вода (рис. 7, кривая *2*). Полученные результаты представлены на рис. 11. Видно, что точки для β-модификации хорошо ложатся на прямую, которая проходит выше предполагаемой прямой *1* и дает значение $\Delta H_{пл}^{0\beta} = 70 \pm 5$ Дж/г (рис. 11, прямая *2*), что в пределах ошибки совпадает со значением, полученным из экстраполяции зависимости $\Delta H_{пл}$ от $w_{к2}$ до кристалличности 100% (62 ± 6 Дж/г). Значения, полученные для образцов, содержащих α'-форму, ложатся на прямую, которая проходит ниже прямой *1* и дает значение теплоты $\Delta H_{пл}^{0\alpha} = 46 \pm 7$ Дж/г (рис. 11, прямая *3*). Результаты для α''-модификации синдиотактического ПС группируются в довольно широком интервале ΔC_p, что может быть обус-

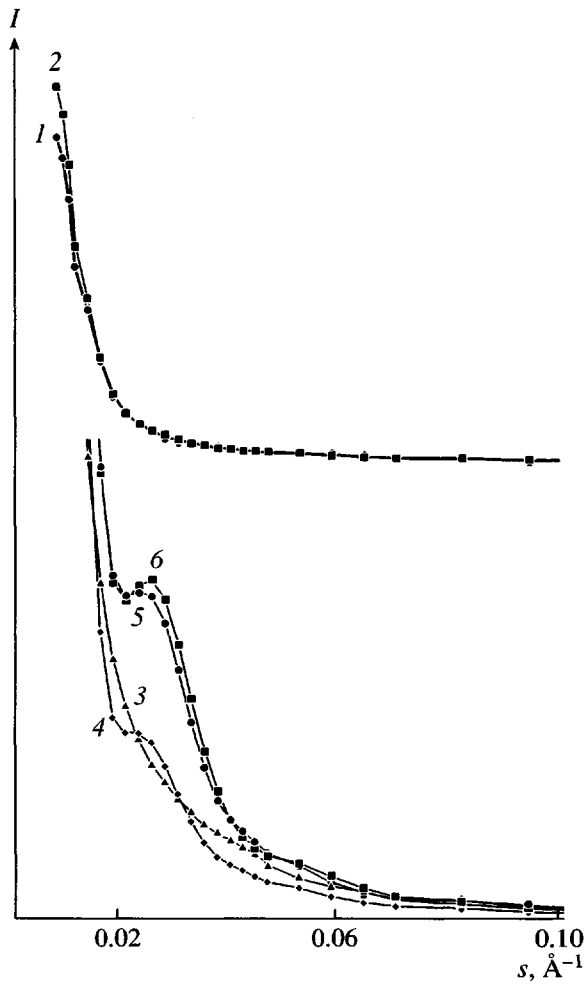

Рис. 13. Кривые малоуглового рассеяния для образцов, содержащих α (*1*, *2*) и β-форму (*3*–*6*): *1* – закаленный, *2* – α''-260/60, *3* – β-250/15, *4* – β-250/30, *5* – β-250/60, *6* – β-250/180.

ловлено как нестабильностью процесса закалки после кристаллизации, так и наложением неконтролируемых процессов. Таким образом, точность экспериментальных данных не позволяет однозначно утверждать, связано ли уменьшение скачка теплоемкости для α'-формы с присутствием частично упорядоченной фазы либо с различиями в значениях теплоты плавления α'- и β-модификаций. Для количественного анализа содержания частично упорядоченной фазы требуются дополнительные исследования с более высокой точностью.

Присутствие в образцах синдиотактического ПС частично упорядоченной фазы определяет кинетику кристаллизации α- и β-форм и проявляется в характере образующихся надмолекулярных структур. Методом АСМ обнаружено, что пленки, полученные разными методами, характеризуются различной морфологией. В образце β-250/180 хорошо видны сферолиты диаметром ~60 мкм (рис. 12а), при большем увеличении можно различить регулярные слои ламелей с периодом 25 нм (рис. 12б). Поперечный размер ламелей составляет 80 нм, что хорошо совпадает с данными рентгеновского рассеяния в больших углах (таблица). Развитие подобных регулярных структур объясняется медленной скоростью роста ламелей β-модификации при 250°С. В свою очередь надмолекулярная организация образцов, содержащих α-форму, характеризуется отсутствием сферолитной структуры и хаотичным "снопообразным" расположением ламелей за счет большого числа зародышей кристаллизации и быстрого роста кристаллитов (рис. 12в, 12г).

Данные АСМ о надмолекулярной структуре в образцах синдиотактического ПС подтверждаются результатами рентгеновской дифракции в малых углах. Характерный вид кривых рассеяния для пленок, содержащих α-форму, не зависит от времени кристаллизации и совпадает с видом кривой для образца, закаленного из расплава (рис. 13а). Отсутствие максимума на кривых свидетельствует о том, что в образцах, содержащих α-модификацию, количество регулярно расположенных ламелей невелико. Иная картина наблюдается при рассмотрении кривых малоуглового рассеяния для образцов, содержащих β-структуру (рис. 13б). При увеличении времени кристаллизации обнаруживается развитие малоуглового рефлекса, соответствующего значению большого периода L = 24 нм. Интенсивность максимума растет с увеличением времени кристаллизации, достигая насыщения при времени кристаллизации ~60 мин. Наличие большого периода подтверждается данными одномерного преобразования Фурье снимков АСМ исследуемых образцов. На рис. 14 представлены функции распределения межфазных границ, рассчитанные для образцов β-250/180 (кривая *1*) и α-260/60 (кривая *2*). Первый пик распределения для образца, содержащего β-форму, представляет собой сумму распределений $L_к$ и $L_а$. Наличие плеча свидетельствует о том, что данные величины не равны; анализ кривой дал следующие значения: $L_к$ = 15.5 нм, $L_а$ = = 9.5 нм. Таким образом, величина большого периода L = 25 нм, что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифракции в малых углах. Ана-

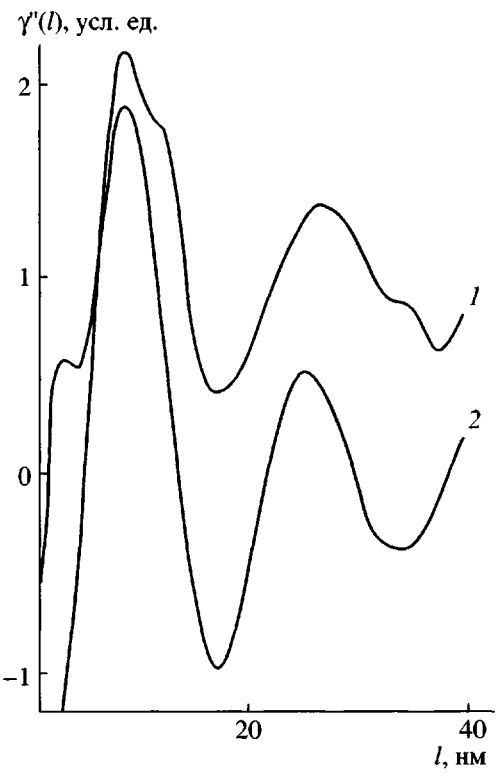

Рис. 14. Функции распределения межфазных границ для образцов β-250/180 (*1*) и α'-260/60 (*2*).

лиз функции распределения межфазных границ для образца α-260/60 выявляет наличие одиночного пика. Следовательно, функции распределения $L_к$ и L_a полностью перекрываются. Из положения пика можно вычислить величину L = 18.5 нм. Следует отметить, что в соответствии с данными малоуглового рентгеновского рассеяния большой период в данном образце вообще не наблюдается. Подобные расхождения могут быть связаны с тем, что АСМ дает информацию о локальной структуре, тогда как РСА – сведения об интегральной структуре. Следовательно, в образце α-260/60 присутствуют области с периодичной упаковкой ламелей, однако их доля невелика, и большая часть ламелей расположена произвольно.

Таким образом, низкие скорости зародышеобразования и роста β-модификации приводят в формированию сферолитов, состоящих из крупных кристаллитов, тогда как синдиотактический ПС с α-структурой, несмотря на большой размер кристаллитов, ярко выраженной надмолекулярной сферолитной морфологии не образует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в образцах синдиотактического ПС в зависимости от условий кристаллизации происходит образование различных упорядоченных фаз, имеющих сложное надмолекулярное строение. Пленки, полученные методом холодной кристаллизации закаленных образцов, при низких температурах кристаллизации характеризуются предельно разупорядоченной α'-формой, при этом степень кристалличности монотонно растет с температурой кристаллизации до 200°C, после чего остается постоянной до 240°C, а затем снова увеличивается вследствие появления β-модификации. Дополнительный вклад в величину пика плавления вносят частично упорядоченные области, являющиеся переходным состоянием между аморфной фазой и кристаллом. На основании данных по скорости кристаллизации и расчета времени остывания исследуемых полимеров оценено время формирования частично упорядоченной фазы. Важно отметить, что монотонный рост плотности кристаллической фазы и поперечного размера кристаллитов α'-формы с повышением температуры отжига, по-видимому, связан с процессами локального упорядочения. Скорость процесса определяется температурой кристаллизации, при низких температурах упорядочение неполное, о чем свидетельствуют невысокая доля и малые размеры областей корреляционного рассеяния (кристаллитов).

Для образцов, закристаллизованных из расплава, установлена зависимость кристаллической структуры от температуры расплава и времени кристаллизации. Обнаружено, что при формировании кристаллической фазы важную роль играют триплеты – молекулярные агрегаты, состоящие из трех цепей. При нагревании образцов до 270°C порядок между триплетами исчезает, однако сами триплеты сохраняют свою структуру. При кристаллизации они являются "заготовками" для образования зародышей α-модификации. Вероятно, именно этим объясняется более высокая скорость зародышеобразования α''-формы, по сравнению с термодинамически более выгодной β-формой. В отличие от α'-формы, получаемой при холодной кристаллизации, α''-форма образуется в результате высокой подвижности цепей при 260°C, приводящей к полному упорядочению триплетов. При этом увеличение степени кристалличности и структурные измене-

ния происходят в первые 15 мин. Быстрый рост кристаллитов α-формы обусловливает "снопообразное" расположение ламелей в образцах и отсутствие большого периода. Пленки, содержащие β-модификацию, напротив, имеют сферолитную морфологию и большой период $L = 24$ нм, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией зародышей и медленным ростом кристаллитов. Медленная скорость кристаллизации способствует образованию больших кристаллитов ($l_{400} = 850$ Å) и улучшению кристаллической структуры в ходе процесса. В результате параметры a и b ячейки заметно уменьшаются.

Итак, появление промежуточного иерархического уровня упорядочения – триплета приводит к изменению кинетики роста кристаллитов и конечной морфологии образцов. Формирующиеся на начальном этапе кристаллизации триплеты определяют весь дальнейший процесс структурообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M., Uoi M.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2464.
2. *Ishihara N., Kuramoto M., Uoi M.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3356.
3. *Zambelli A., Longo P., Pellecchia C., Grassi A.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 2035.
4. *Chien J.C.W., Salajka Z.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 6. P. 1253.
5. *De Rosa C., Rapacciuolo M., Guerra G., Petraccone V., Corradini P.* // Polymer. 1992. V. 33. № 7. P. 1423.
6. *Guerra G., Vitagliano V. M., Corradini P., Albizzati E. Pat.* 19588 Italy. 1989.
7. *Guerra G., Vitagliano V. M., De Rosa C., Petraccone V., Corradini P.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1539.
8. *Tosaka M., Tsuji M., Kohjiya S., Cartier L., Lotz B.* // Macromolecules. 1999. V. 32. №15. P. 4905.
9. *Greis O., Xu Y., Asano T., Petermann J.* // Polymer. 1989. V. 30. № 4. P. 590.
10. *De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Corradini P.* // Polym. J. 1991. V. 23 P. 1435.
11. *De Rosa C.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 30. P. 8460.
12. *Cartier L., Okihara T., Lotz B.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3303.
13. *De Candia F., Filho A. R., Vittoria V.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. P. 295.
14. *Vittoria V., Filho A. R., de Candia F.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1990. V. 29. № 3. P. 411.
15. *Chatani Y., Shimane Y., Inoue Y., Inagaki T., Ishioka T., Ijitsu T., Yukinari T.* // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 488.
16. *Rapacciuolo M., De Rosa C., Guerra G., Mansetieri G., Apicella A., Del Nobile M. A.* // J. Mater. Sci. Lett. 1991. V. 10. № 16. P. 1084.
17. *Napolitano R., Pirozzi B.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 7225.
18. *Auriemma F., Petraccone V., Dal Poggetto F., de Rosa C., Guerra G., Manfredi C., Corradini P.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3772.
19. *Petraccone V., Auriemma F., Poggetto Dal F., de Rosa C., Guerra G., Corradini P.* // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 5. S. 1335.
20. *De Rosa C., Guerra G., Corradini P.* // Rend. Fis. Acc. Lincei. 1991. V. 2. P. 227.
21. *Chatani Y., Shimane Y., Ijitsu T., Yukinari T.* // Polymer. 1993. V. 34. № 8. P. 1625.
22. *Prodpran T., Shenogin S., Nazarenko S.* // Polymer. 2002. V. 43. № 12. P. 2295.
23. *Gianotti G., Valvassori A.* // Polymer. 1990. V. 31. № 3. P. 473.
24. *Cimmino S., Di Pace E., Martuscelli E., Silvestre C.* // Polymer. 1991. V. 32. № 6. P. 1080.
25. *Paszo A.J. Jr., Landes B.G., Karajala P.* // J. Thermochim. Acta. 1991. V. 177. P. 187.
26. *Guerra G., De Rosa C., Vitagliano V. M., Petraccone V., Corradini P., Karasz F.E.* // Polym. Commun. 1991. V. 32. P. 30.
27. *Woo E.M., Wu F.S.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 35. P. 7225.
28. *Woo E.M., Sun Y.S., Lee M.L.* // Polym. Commun. 1999. V. 40. P. 4425.
29. *Sun Y.S., Woo E.M.* // Polymer. 2002. V. 43. № 12. P. 2489.
30. *De Rosa C., Ballesteros O.R., Di Gennaro M., Auriemma F.* // Polymer. 2003. V. 44. № 10. P. 1861.
31. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.

32. *Hosemann R., Wilke W.* // Makromol. Chem. 1968. B. 118. S. 230.

33. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.

34. *Press W. H.* Numerical Recipes in the Art of Scientific Computing. New York: Plenum Press, 1988.

35. *Ruland W.* // Colloid. Polym. Sci. 1977. V. 255. P. 417.

36. *Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S.* // J. Appl. Crystallogr. 1980. V. 13. P. 34.

37. *Balta-Calleja F.J., Vonk C.G.* X-ray Scattering of Synthetic Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1989.

38. *Ivanov D.A., Amalou Z., Magonov S.N.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 32. P. 8944.

39. *Ivanov D.A., Magonov S.* Polymer Crystallization: Observations Concepts and Interpretations. Berlin: Springer-Verlag, 2003, Ch. 7.

40. *Holdsworth P. J., Turner-Jones A.* // Polymer. 1971. V. 12. № 2. P. 195.

41. *Dawson P.C., Blundell D.J.* // Polymer. 1980. V. 21. № 3. P. 577.

42. *Lee Y., Porter R.S.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1756.

43. *Jonas A.M., Russel T.P., Yoon D.Y.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 31. P. 8491.

44. *Cheng S. Z. D., Cao M. Y., Wunderlich B.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1868.

45. *Suzuki H., Grebowicz J., Wunderlich B.* // Makromol. Chem. B. 186. № 6. S. 1119.

46. *Grebowicz J., Lau S.F., Wunderlich B.* // Polym. Sci., Polym. Symp. 1989. V. 71. P. 19.

Influence of Crystallization Conditions on the Structure and Thermal Behavior of Syndiotactic Polystyrene

D. V. Anokhin,* S. N. Chvalun*, N. P. Bessonova*, Yu. K. Godovsky, S. I. Nazarenko, D. A. Ivanov***, S. N. Magonov****, and N. A. Erina******

**Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Enterprise, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia*

***Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44 106-7202, the United States*

****Laboratoire de Physique des Polymeres, Universite Libre de Bruxelles, blvd. du Triomphe, B-1050 Brussels, Belgium*

*****Digital Instruments/Veeco Metrology Group, 112 Robin Hill Road, Santa-Barbara, CA 93 110, the United States*

Abstract—The dependence of the crystal structure and morphology of syndiotactic PS on crystallization conditions was studied by the XRD, DSC and atomic-force microscopy techniques. It was found that the final structure in the case of melt crystallization was determined by the melt overheating temperature. Below 280°C, the melt contains triplets, which form the limit ordered α" form upon subsequent crystallization. The crystallization rate is high and the size of crystallites does not vary with time under these conditions. Overheating to 320°C leads to the complete degradation of triplets, and the thermodynamically more stable β modification is formed in substantially slowed crystallization. Low nucleation and growth rates allow crystallites with lateral dimensions up to 850 Å to be obtained. The limiting disordered crystalline α' form is produced by annealing the quenched melt with the triplet structure; as the annealing temperature increases, the degree of crystallinity and the lateral size of crystallites monotonically increase. The kinetics of crystallization determines the supermolecular structure of the samples. It was shown that samples containing the α form are characterized by the sheaflike morphology and the absence of a long spacing. Crystallization in the β form leads to spherulitic morphology and to the appearance of the long spacing.