

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН и Ю. М. МАЛИНСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДОВ  
ПОЛИСТИРОЛА**

В предыдущем сообщении <sup>(1)</sup> на примере полихлорвинилов было показано, как возникают и развиваются высокоэластические свойства при переходе от низкомолекулярного вещества к высокомолекулярному, и была оценена гибкость макромолекулы полихлорвинила.

В настоящем сообщении приводятся результаты аналогичных исследований полистиролов.

Исследовались образцы эмульсионного полистирола, продукты термической деструкции высокомолекулярного полистирола и фракции продукта каталитической полимеризации стирола в растворе.

Для получения значений молекулярных весов из измерений вязкости нам необходимо было по литературным данным избрать те количественные зависимости между характеристической вязкостью  $[\eta]$  <sup>(2)</sup> и молекулярным весом полистиролов, с помощью которых можно было бы рассчитывать среднюю степень полимеризации  $\bar{n}$  в широком диапазоне молекулярных весов. Этот выбор для полистирола представлял значительные затруднения по следующим причинам.

В ряде работ, исследовавших зависимость между вязкостью разбавленных растворов полистирола и его молекулярным весом  $M$ , была установлена линейная связь между этими величинами, соответствующая формуле  $[\eta] = K_1 M$ , где  $K_1$  — эмпирическая константа, характерная для данной системы полимер — растворитель.

В работах последних лет  $[\eta]$  представляется как более сложная функция молекулярного веса:  $[\eta] = K_2 M^\alpha$ , где  $K_2$  и  $\alpha$  — эмпирические константы для данной системы. Величины констант  $K_1$ ,  $K_2$  и  $\alpha$  зависят не только от растворителя и температуры, при которой измерялась вязкость, но и от кривой распределения молекулярных весов в полимере, и изменяются, иногда в значительных пределах, при переходе от образца одного происхождения к образцу другого происхождения.

Каждая из этих работ охватывала довольно узкий интервал молекулярных весов, а в области  $M = 10\,000 - 100\,000$  измерения не проводились ни в одном исследовании.

Величины молекулярных весов, рассчитанные для одного и того же значения  $[\eta]$  с применением различных констант за пределами

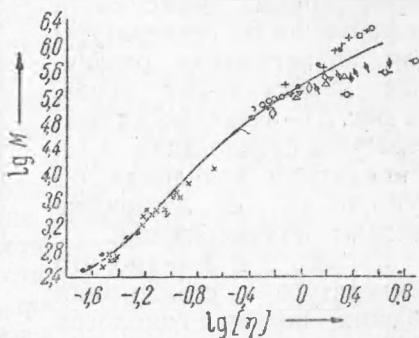


Рис. 1. Связь  $M$  полистирола с  $[\eta]$  его растворов в толуоле

той области молекулярных весов, в которой эти константы были определены, нередко отличались между собой в сотни раз.

Для разрешения этого затруднения мы нанесли на один график (см. рис. 1) литературные данные, сопоставляющие  $[\eta]$  растворов полистирола (в толуоле) с его молекулярным весом\*. По этим точкам

Таблица 1

№№ образцов	М	№№ образцов	М
1	638 000	8	3000
2	794 000	9	990
3	550 000	10	1140
4	437 000	11	550
5	240 000	12	500
6	120 000	13	440
7	40 000	14	360

была проведена кривая, которая отражает некоторую усредненную зависимость между  $[\eta]$  и  $M$  в диапазоне молекулярных весов от 300 до 1 200 000 и которой мы пользовались для получения значений  $M$  из величины  $[\eta]$ .

Реально образцы полистирола могут проявлять и проявляют некоторые отклонения от этой усредненной зависимости, но для нашей цели — сопоставления степени полимеризации полистирола с его механическими свойствами в широком диапазоне молекулярных весов — точность определения

степени полимеризации, обеспечиваемая усредненной кривой, являлась достаточной.

В табл. 1 приведены значения полученных нами значений молекулярных весов исследовавшихся образцов полистирола.

На рис. 2 представлена серия кривых зависимости деформации от температуры для полистиролов различных молекулярных весов, на рис. 3 — зависимость температуры стеклования ( $t_g$ ) и температуры появления текучести ( $t_f$ ) от логарифма степени полимеризации.

Из рис. 2 и 3 видно, что температура стеклования низших полимер-гомологов даст с увеличением степени полимеризации. При некоторой степени полимеризации рост  $t_g$  постепенно замедляется и дальнейшее удлинение молекулы ведет к практически постоянному значению  $t_g$ .

Кривая зависимости  $t_f$  полистирола от его степени полимеризации (см. рис. 3) проявляет интересную особенность в поведении этого полимера.

Температура появления текучести  $t_f$  полистирола при малых степенях полимеризации с удлинением молекулы очень быстро растет вместе с  $t_g$ . В области степеней полимеризации от 10 до 1000  $t_f$  остается практически неизменной.

При степенях полимеризации свыше 1000  $t_f$  опять быстро повышается с удлинением молекулы; лишь в этой области отчетливо проявляются высокоэластические свойства полистирола (см. рис. 2).

Такая своеобразная зависимость  $t_f$  от длины молекулы характерна для кристаллизующихся полимеров.

\* Некоторые исследователи измеряли вязкость растворов полистирола в бензоле. Мы принимали, что  $[\eta]$  бензольных растворов не отличается от  $[\eta]$  растворов в толуоле. В некоторых работах величина  $\eta_{уд}/c$  не приводилась к нулевой концентрации. В этих случаях мы пренебрегали различием в величине  $[\eta]$  и  $\eta_{уд}/c$ , учитывая сравнительно небольшую концентрацию измерявшихся растворов.

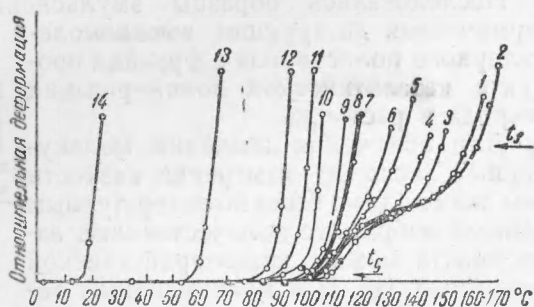


Рис. 2. Зависимость деформации полистирола от температуры и молекулярного веса (числа у кривых указывают номер образца)

Рассмотрим картину температурного хода деформации для образцов аморфного полимера с молекулярными весами  $M_1, M_2, \dots, M_7$ , изображенную в общем виде на рис. 4 и полученную нами экспериментально для полихлорвинилов <sup>(1)</sup>. Если представить теперь, что этот полимер кристаллизуется при некоторой температуре  $T_{кр}$ , то очевидно, что все образцы, имеющие молекулярный вес, лежащий между  $M_3$  и  $M_5$ , дадут одну и ту же кривую температурного хода деформации, изображенную на рис. 4 пунктиром. Высокоэластичность полимера в этом случае сможет проявиться лишь при молекулярных весах, больших  $M_5$ . Для всех образцов с молекулярным весом, лежащим в пределах  $M_3 - M_5$ , высокоэластичность проявиться не сможет, так как плавление кристаллического вещества будет происходить при температуре более высокой, чем температура появления текучести этих образцов в аморфном состоянии, и такие полимеры (например, полиамиды) будут переходить из твердого состояния непосредственно в состояние вязко-текучей жидкости.

Именно такую картину — кристаллизующегося полимера — и проявляет полистирол. Действительно, в пределах молекулярных весов 1000 — 40 000 (образцы №№ 7, 8, 9) деформационные кривые чрезвычайно близки друг к другу; область высокоэластичной деформации начинает проявляться лишь при степенях полимеризации свыше 1000.

Однако хорошо известно, что полистирол является аморфно-жидким полимером. Установленная нами своеобразность зависимости механических свойств полистирола от его молекулярного веса не укладывается в рамки обычного представления об аморфной структуре полистирола. Наши результаты заставляют высказать гипотезу, что сами цепные молекулы полистирола могут испытывать явления плавления и замерзания и могут, таким образом, рассматриваться как линейные кристаллики.

Известная картина влияния условий нагревания и режима деформации на температуру размягчения полистирола, которую мы рассматриваем как температуру плавления кристаллической цепной молекулы, объясняется релаксационным характером изменения напряжений, существующих в цепных молекулах твердых полимеров и действующих на температуру плавления цепной молекулы.

Из рис. 3 можно сделать вывод, что сегмент <sup>(1)</sup> полистирола состоит из 5—6 мономерных звеньев. Такой размер сегмента указывает на большую гибкость молекул полистирола, сравнимую с гибкостью молекул каучуковых углеводов. Удивительное на первый взгляд сочетание значительной гибкости молекулы полистирола с высоким положением  $t_g$ , положением, которое характерно для полимеров, обладающих жесткими молекулами (например, поливиниловый спирт, полихлорвинил), также может быть объяснено с помощью гипотезы о кристаллизации цепной молекулы. Действительно, затвердевание

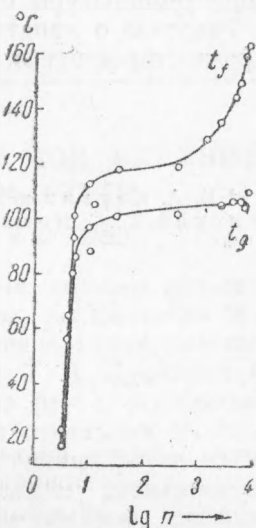


Рис. 3. Зависимость  $t_g$  и  $t_f$  полистирола от степени полимеризации  $n$

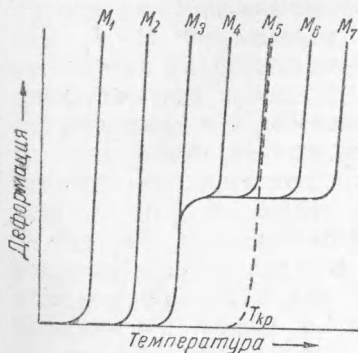


Рис. 4. Схематическая картина зависимости деформации аморфного и кристаллического полимера от температуры и молекулярного веса

полимера, в молекулах которого существует дальний порядок, происходит за счет кристаллизации молекулы, а не за счет ее застеклования, как это имеет место в обычных, аморфно-жидких полимерах. А известно, что температура кристаллизации всегда лежит существенно выше температуры стеклования.

Гипотеза о кристаллизации молекулы полистирола нуждается еще в разносторонней экспериментальной проверке.

Поступило  
1 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Каргини и Ю. М. Малинский, ДАН, 72, № 4 (1950). <sup>2</sup> Г. Л. Слонимский, С. С. Воюцкий и Ю. Л. Марголина, Колл. журн., 11, 116 (1949).