

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДОВ
ПОЛИСТИРОЛА**

В предыдущем сообщении⁽¹⁾ 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 $[\eta]$ ⁽²⁾ и молекулярным весом полистиролов, с помощью которых можно было бы рассчитывать среднюю степень полимеризации 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 α — эмпирические константы для данной системы. Величины констант K_1 , K_2 и α 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 производились ни в одном исследовании.

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

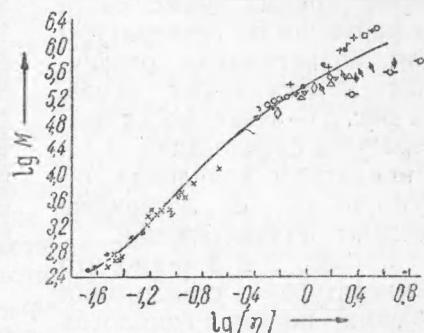


Рис. 1. Связь M полистирола с $[\eta]$ его растворов в толуоле

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 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 $[\eta]$.

Таблица 1

№ образцов	M	№ образцов	M
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

Легенда к рис. 2: t_g — температура стеклования; t_f — температура появления текучести.

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 дастет 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 $\eta_{\text{уд}}/c$ не приводилась к нулевой концентрации. В этих случаях мы пренебрегали различием в величине $[\eta]$ и $\eta_{\text{уд}}/c$, учитывая сравнительно небольшую концентрацию измерявшихся растворов.

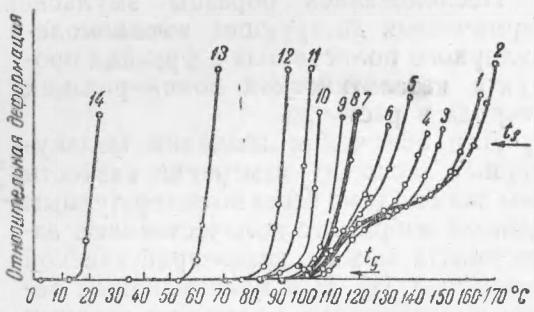


Рис. 2. Зависимость деформации полистирола от температуры и молекулярного веса (числа у кривых указывают номер образца)

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⁽¹⁾. Если представить теперь, что этот полимер кристаллизуется при некоторой температуре T_{kp} , 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-текущей жидкости.

Именно такую картину — кристаллизующегося полимера — 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 выше 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 воздействующих на температуру плавления цепной молекулы.

Из рис. 3 можно сделать вывод, что сегмент⁽¹⁾ полистирола состоит из 5—6 мономерных звеньев. Такой размер сегмента указывает на большую гибкость молекул полистирола, сравнимую с гибкостью молекул каучуковых углеводородов. 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

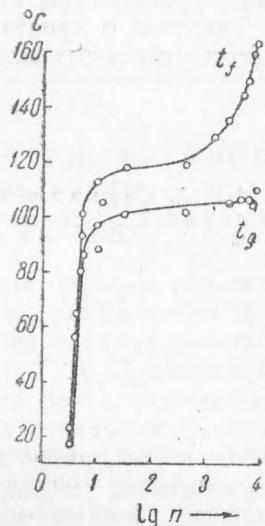


Рис. 3. Зависимость t_g и t_f полистирола от степени полимеризации n

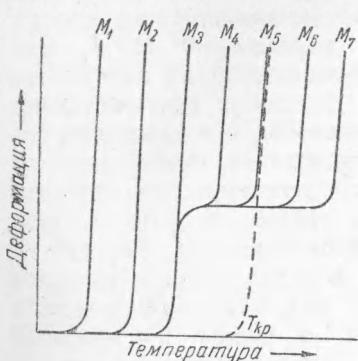


Рис. 4. Схематическая картина зависимости деформации аморфного и кристаллического полимера от температуры и молекулярного веса

существующих в цепных молекулах твердых полимеров и воздействующих на температуру плавления цепной молекулы.

Из рис. 3 можно сделать вывод, что сегмент⁽¹⁾ полистирола состоит из 5—6 мономерных звеньев. Такой размер сегмента указывает на большую гибкость молекул полистирола, сравнимую с гибкостью молекул каучуковых углеводородов. 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

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

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