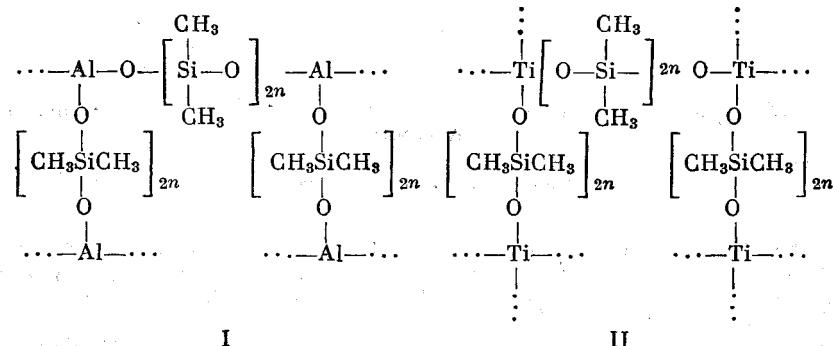


УДК 678.01:53+678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ*Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов,
В. Ю. Левин*

В развитие работы [1] представляло интерес изучение процесса кристаллизации полиметаллооргансилоксанов, имеющих следующее строение [2, 3]:



Использовались экстрагированные в бензole полимеры с $n: 177; 99; 40; 20$ для полимеров типа I и с $n: 128, 52, 22, 18$ для полимеров типа II.

Для исследования кинетики низкотемпературной изотермической кристаллизации применялась та же методика, что и в [1].

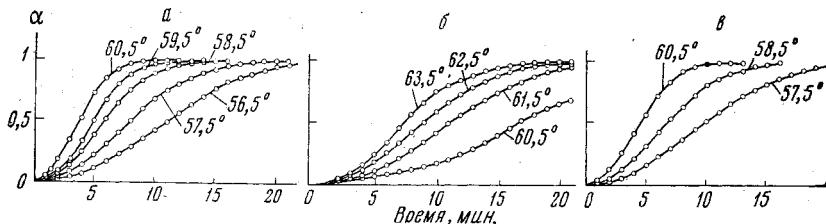


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации:

a — полиалюмооргансилоксана, $n = 177$; *b* — полититанодиметилсилоксана четырехфункционального, $n = 52$; *c* — полититанодиметилсилоксана трехфункционального, $n = 28$

На рис. 1, *a* представлены некоторые из кинетических кривых низкотемпературной изотермической кристаллизации полиалюмооргансилоксанов, полученных в интервале температур $-56,5-60,5^\circ$ для полимеров с $n = 177, 99, 40$. Эти же кривые, перестроенные в координатах $\lg[\lg(1 -$

— α) — $\lg \tau$, приведены на рис. 2, а. Полученные на основании обработки таких прямых параметры, входящие в уравнение Аврами, приведены в табл. 1. В этой же таблице приведены времена половинной завершенности процесса упорядочения.

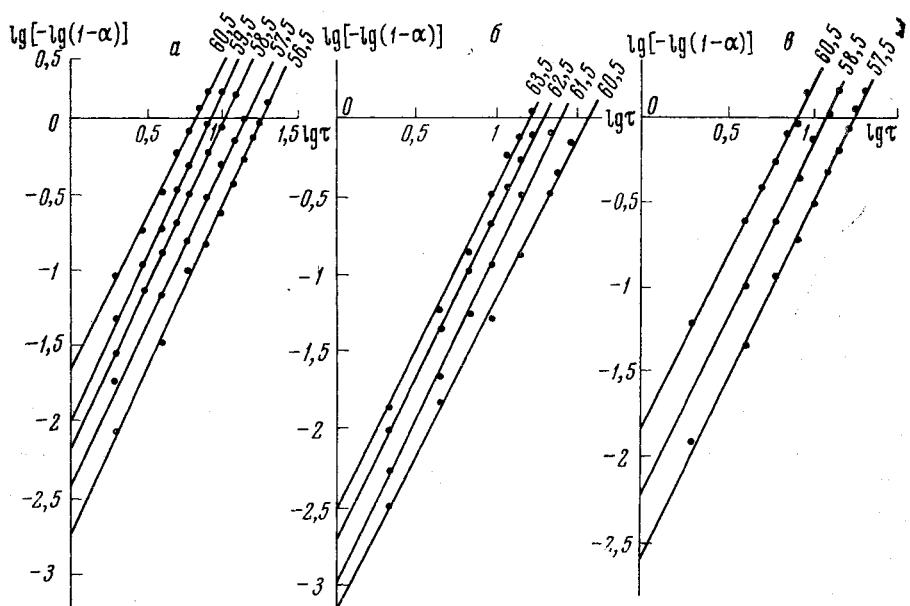


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации, представленные в координатах Аврами:

а — полиалюмодиметилсилоксана, $n = 177$; б — полититанодиметилсилоксана, $n = 52$;
в — полититаноорганосилоксана, $n = 28$

Из сопоставления данных табл. 1 и данных работы [1] видно, что кинетика кристаллизации полиалюмооргансилоксанов с $n = 177$ и 99 мало отличается от кинетики кристаллизации высокомолекулярного поли-

Таблица 1
Константы уравнения Аврами * для полиалюмооргансилоксанов

$T, ^\circ\text{C}$	$n = 177$			$n = 99$			$n = 40$			$n = 20$		
	$k \cdot 10^2$	m	$\tau_{1/2} \frac{\text{мин}}{\text{град}}$	$k \cdot 10^2$	m	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^2$	m	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^2$	m	$\tau_{1/2}$
-64,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,78	2,02	6,5
-62,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,09	1,94	8,7
-61,5	—	—	—	—	—	—	2	2,18	4,8	0,58	1,95	1,2
-60,5	5	2,03	4,4	5	1,95	4	1,5	2,16	6,2	—	—	—
-59,5	2,3	2,18	5,5	2,6	1,98	5	1,04	2,22	7,2	—	—	—
-58,5	1,47	2,2	6,6	1,7	2,12	6,4	—	—	—	—	—	—
-57,0	0,85	2,14	9	0,69	2,14	9	0,4	2,18	10,7	—	—	—
-56,5	0,41	2,18	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Это уравнение имеет вид: $\alpha = 1 - e^{-k_0 t^m}$, где α — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению во времени t ; k — константа, характеризующая скорость процесса кристаллизации; m — параметр, характеризующий тип зародышебразования и тип растущих структур.

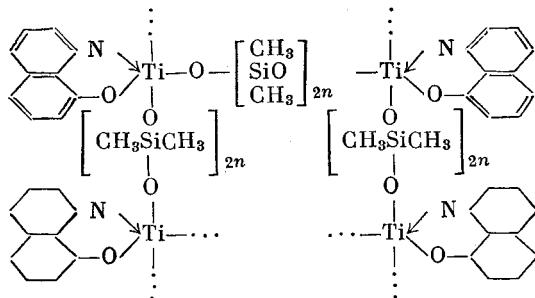
диметилсилоксанового каучука (мол. вес. 400 000). Небольшое замедление скорости кристаллизации наблюдается для полимера с $n = 40$, а при $n = 20$ процесс кристаллизации протекает значительно медленнее, чем для полимеров с большими значениями n и для полидиметилсилоксанового каучука.

На рис. 1, б приведены некоторые из кинетических кривых изотермической кристаллизации полититанодиметилсилоxсанов*, полученных примерно в том же диапазоне температур. Параметры уравнения Аврами, найденные из расчета прямых, аналогичных представленным на рис. 2, б, приведены в табл. 2.

Таблица 2
Коэффициенты в уравнении Аврами для полититанооргансилоксанов

T, °C	n = 128			n = 52			n = 22			n = 18		
	k · 10 ²	m	τ _{1/2}	k · 10 ²	m	τ _{1/2}	k · 10 ²	m	τ _{1/2}	k · 10 ²	m	τ _{1/2}
-65,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2,9	2,02	4,5
-64,0	2,2	2,1	5,4	--	--	--	2,28	1,9	5,7	--	--	--
-63,0	--	--	--	1,2	2	7,5	--	--	--	1,3	2,04	7
-62,5	0,88	2,0	9	0,7	2,06	9	--	--	--	--	--	--
-62,0	--	--	--	--	--	--	0,74	2,06	9	0,86	2,08	8,5
-61,5	0,58	2	11	0,45	2,07	11,2	--	--	--	--	--	--
-61,0	--	--	--	--	--	--	0,33	2,04	15	0,58	2	11
-60,5	0,29	1,9	19	0,3	2	17	--	--	--	--	--	--

Из табл. 2 следует, что кристаллизация полититанодиметилсилоxсанов (независимо от расстояния между атомами титана) протекает значительно медленнее, чем кристаллизация полиалюмооргансилоксанов. Очевидно, столь заметное различие в скоростях кристаллизации полититанооргансилоксанов и полиалюмооргансилоксанов следует связать с разной функциональностью разветвлений (4 в первом случае, 3 — во втором), которая приводит, по-видимому, к различиям образующихся надмолекулярных структур. Для подтверждения этого предположения, а также для того, чтобы исключить предположение о возможности влияния вида атома металла на скорость кристаллизации, была изучена кинетика низкотемпературной изотермической кристаллизации полимеров следующего строения [4]:



с $n = 20$ и 28 , т. е. полимеров в принципе такого же молекулярного строения, что и изученные ранее полиалюмооргансилоксаны, но с атомами титана вместо алюминия. Кривые, описывающие кинетику кристаллизации этих полимеров, приведены на рис. 1, б. Эти же кривые, построенные в координатах Аврами, приведены на рис. 2, б. Значения параметров уравнения Аврами, полученные из анализа прямых на рис. 2, б, сведены в табл. 3, из рассмотрения которой видно, что полимер с $n = 28$ по скорости кристаллизации приближается к полиалюмооргансилоксанам. Это подтверждает сделанное нами предположение о непосредственном влия-

* С четырехфункциональными разветвлениями. Полититанооргансилоксаны синтезированы Курашевой Н. А. и Лавыгиным И. А., за что авторы приносят им благодарность.

нии функциональности разветвления на кинетику изотермической кристаллизации.

Нами также измерены величины абсолютных тепловых эффектов кристаллизации (Q) для всех перечисленных выше полимеров и получены следующие данные:

	—Al—				—Ti—				—Ti—				Высокомолекулярный полидиметилсиликсан
n	177	99	40	20	128	52	22	18	28	20	5400*	9,4—9,8	
Q , ккал/г	8	6,6	—	4,5	6,9	6	5,5	5,1	6,4	4,8	—	—	

Из этих данных видно, что по мере увеличения расстояния между атомами металла теплота кристаллизации возрастает, приближаясь к величине теплоты кристаллизации полидиметилсиликсана.

Таблица 3

Константы уравнения Аврами для полититанодиметилсиликсанов с трехфункциональными разветвлениями

T , °C	$n = 28$			$n = 20$		
	$k \cdot 10^2$	m	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^2$	m	$\tau_{1/2}$
-64	—	—	—	2,9	2,16	4,5
-61,5	—	—	—	1,78	2,03	6
-60,5	3,3	2	4,5	0,82	2,9	9
-58,5	1,3	2,1	6,5	—	—	—
-57,5	0,5	2,15	10	—	—	—

чине теплоты кристаллизации полидиметилсиликсана. Это обусловлено, по-видимому, тем, что наличие более частых разветвлений должно препятствовать кристаллизации. Атомы металла являются своеобразными центрами нарушения порядка, возникающего при кристаллизации. Это приводит к уменьшению общей степени упорядоченности, что и находит свое отражение в уменьшении величины теплового эффекта кристаллизации.

Активную роль атомов металла, как центров нарушения порядка при кристаллизации подтверждает также обнаруженная нами зависимость температур плавления ** полиметаллоорганосилоксанов от функциональности разветвлений и от их числа. Для полиалюмоорганосилоксанов повышение числа атомов алюминия в цепи, т. е. уменьшение n , приводит к прогрессивному снижению температуры плавления. Так, например, если разность температур плавления полидиметилсиликсана и полиалюмоорганосилоксана с $n = 177$ меньше 1°, то для полимера с $n = 20$ эта разность достигает 6°.

Для полититанодиметилсиликсанов с четырехфункциональными разветвлениями зависимость температуры плавления от расстояния между атомами титана не наблюдается. Однако при всех изученных значениях n полититанодиметилсиликсаны всегда плавятся при температуре на 6—7° ниже температуры плавления полидиметилсиликсана.

* Степень полимеризации.

** Исследования по определению смещения температур плавления проводились на пирометре Курнакова при условиях, описанных в предыдущей работе [1], а контрольные опыты были проведены на четырехячеекном калориметре. В калориметр загружались два исследуемых полимера, после чего он охлаждался до -100° и далее нагревался с постоянной скоростью. Одновременно фиксировались тепловые эффекты плавления каждого полимера. При проведении таких опытов исключалась возможность влияния разных условий нагревания. На рис. 3 в качестве примера приведены термограммы полидиметилсиликсана и полиалюмодиметилсиликсана с $n = 20$, полученные на четырехячеекном калориметре.

Для оценки влияния функциональности узлов на физические свойства изученных нами полимеров было также проведено их термомеханическое исследование по методике, описанной в работе [5] при постоянно действующей нагрузке. На рис. 4, а представлены термомеханические кривые для полиалюмооргансилоксанов. Общий характер термомеханических кривых отвечает представлениям о процессах размягчения, протекающих в этих полимерах. Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением расстояния между атомами алюминия повышается высота площадки высокоэластичности. Совершенно аналогичная картина наблюдается для полититанодиметилсилоксана с трехфункциональными разветвлениями, термомеханические кривые для которого при разных n приведены на рис. 4, б. При исследовании же полититанооргансилоксанов с четырехфункциональными разветвлениями, термомеханические кривые для которого приведены на рис. 4, в, такой зависимости высоты площадки высокоэластичности от значения n не было обнаружено. Таким образом, как и в случае исследования процесса кристаллизации полиметаллооргансилоксанов, обнаруживается влияние функциональности разветвлений на свойства полимеров. Более детальное обсуж-

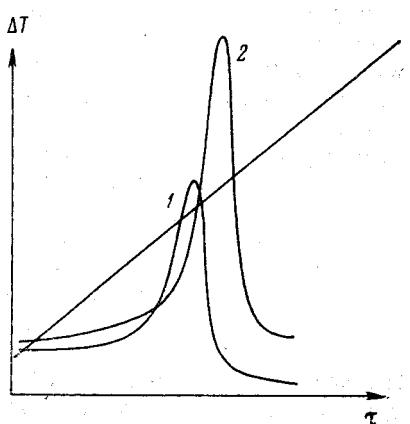


Рис. 3. Термограмма полидиметилсилоксанового каучука (2) и полиалюмодиметилсилоксана, $n = 20$ (1)

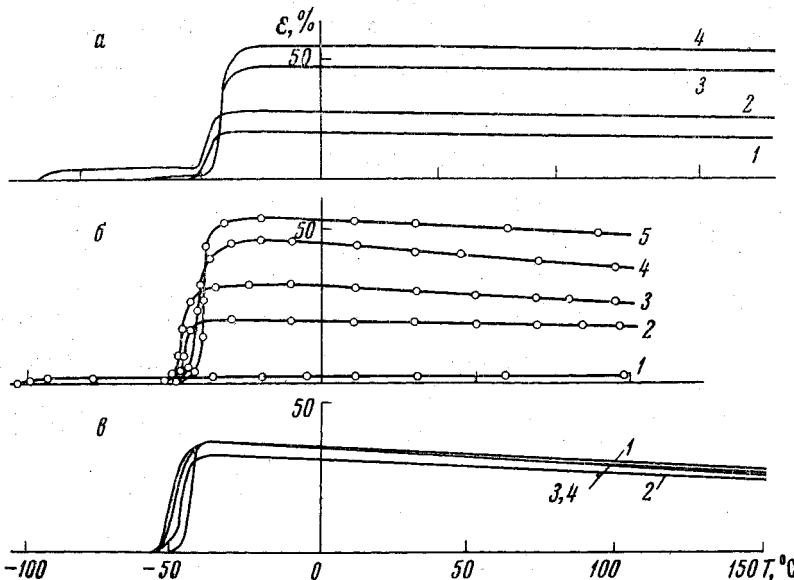


Рис. 4. Термомеханические кривые

a — полиалюмооргансилоксанов: 1 — $n = 20$, 2 — $n = 40$, 3 — $n = 99$, 4 — $n = 177$; *b* — полититанооргансилоксанов трехфункциональных: 1 — $n = 14$, 2 — $n = 20$, 3 — $n = 28$, 4 — $n = 40$, 5 — $n = 50$; *c* — полититанооргансилоксанов четырехфункциональных: 1 — $n = 18$, 2 — $n = 22$, 3 — $n = 52$, 4 — $n = 128$

дение этих различий и причин их обусловливающих должно явиться предметом дальнейшего изучения.

Проведенные исследования в целом показали, что характер кристаллизации и термомеханические свойства полиметаллооргансилоксанов и

диметилсиликсанового каучука имеют некоторые различия. Однако, можно отметить, что при переходе к полимерам сетчатого строения не наблюдается резких изменений этих свойств.

В работе [6] авторы, исходя из результатов рентгеновского анализа, из близости теплот кристаллизации полититаноорганосилоксанов и полидиметилсиликсанового каучука, а также из небольших абсолютных величин последних, сделали правомерное предположение о наличии надмолекулярных структур в полититаноорганосилоксанах и об идентичности этих структур структурам полидиметилсиликсанового каучука. В настоящее время стало ясным, что представление о пачечной структуре полидиметилсиликсана, а следовательно, и полититаноорганосилоксана, требует дальнейшего развития. Надмолекулярные структуры в этих полимерах, по-видимому, имеют не фибрillлярный, а глобуллярный характер [7]. Таким образом, исходя из имеющихся данных можно предположить, что характер образующихся надмолекулярных структур полиметаллоорганосилоксанов должен быть сходным с глобуллярными надмолекулярными структурами полидиметилсиликсанового каучука, но для уточнения их вида и влияния числа и типа атомов металла требуется постановка дополнительных исследований.

Выводы

1. Изучение кинетики изотермической низкотемпературной кристаллизации некоторых полиметаллоорганосилоксанов показало, что их кристаллизация протекает с заметной скоростью примерно в том же диапазоне температур, что и полидиметилсиликсанового каучука.

2. Полученные результаты показывают влияния функциональности разветвлений на физико-химические свойства полиметаллоорганосилоксанов (кинетика кристаллизации, термомеханические характеристики и др.). Однако это влияние не приводит к резким изменениям свойств.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 1936, 1966.
- К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 837.
- К. А. Андрианов, Н. А. Курашева, Н. К. Кузнецова, Э. И. Герхард, Докл. АН СССР, 140, 365, 1961.
- К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Высокомолек. соед., 7, 1000, 1965.
- Б. Л. Цетлин, В. В. Кочкин, Н. А. Великовская, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
- К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Епинек, Н. А. Курашева, Б. К. Артемьев, Высокомолек. соед., 7, 688, 1965.
- К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, В. Ю. Левин, Докл. АН СССР, 593, 166, 1966.

STUDY OF CRYSTALLIZATION OF POLYMETALLORGANOSILOXANES

G. L. Slonimskii, K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, V. Yu. Levin

Summary

It have been studied kinetic of low temperature isothermal crystallization of polyaluminiumorganosiloxanes and polytitaniumorganosiloxanes with tri- and tetrafunctional branches and the effect of the functionality of the branches on the crystallization kinetic and on the thermomechanical behaviour of the polymers.