

УДК 678.84:678.01:53

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

M. Ш. Ягфаров, B. C. Ионкин

Несмотря на имеющиеся в литературе работы по исследованию свойств и структуры полиорганосилоксанов (ПОС) [1—7], эти полимеры остаются еще относительно слабо изученными. Большинство работ выполнено с ПОС, находящимися в жидком состоянии, и имеется лишь небольшое число исследований, посвященных изучению их свойств при низких температурах [8—15]. При этом почти полностью отсутствуют работы по изучению тепловых свойств ПОС: термических характеристик и тепловых эффектов фазовых превращений. Из термических характеристик более или менее подробно изучены коэффициенты теплопроводности [16]. Исходя из вышеизложенного, представляло интерес более детальное изучение тепловых свойств ПОС при низких температурах и их зависимости от химической структуры, термической предыстории образца, степени сшивки и вводимых ингредиентов. В настоящем сообщении рассматриваются полидиметилсилоксаны (ПДМС).

Экспериментальная часть

Для исследования тепловых свойств ПДМС использовали метод количественной термографии, разработанный одним из авторов. Принцип его и экспериментальная установка, примененная в этой работе, описаны в [17]. Этот метод, названный методом теплового моста, основан на квазистационарном режиме нагрева и позволяет измерять теплоемкости и тепловые эффекты при непрерывном подъеме температуры. Метод удобен для измерений при низких температурах, что, очевидно, весьма существенно при исследовании диметилсилоксанов в связи с их низкими температурами стеклования. В наших опытах измерения проводились, начиная от температуры -140° . Ввиду высокой чувствительности метода теплового моста возможно использование малых количеств полимеров, до нескольких миллиграммов. Погрешность опытов при измерении тепловых эффектов и теплоемкостей $-0,3\text{--}0,4\%$. Для ликвидации влияния влаги на результаты опытов при исследованиях в области низких температур измерительный блок с исследуемым веществом помещали в герметически закрытый сосуд, и нагрев проводили в атмосфере азота. Регистрацию измерений температур в блоке осуществляли на пирометре Курнакова.

Были исследованы синтезированные в лабораторных условиях ПДМС типа СКТ и СКТВ разных молекулярных весов. Образцы СКТ получены с щелочным катализатором — полисилоксандиолятом калия (ПСДК) с содержанием KOH 0,0074%. В качестве регулятора цепи был использован диметилтетрафенилсилоксан. Конверсия $-85,5\%$. Образцы после получения переосаждали для очистки от низкомолекулярной фракции. Исследованные образцы СКТ имели мол. веса $-285\,000$ и $647\,000$. ПДМС типа СКТВ с содержанием винильных групп около 0,5% фракционировали и использовали для исследования фракций с мол. весом $262\,000$ и $1\,131\,000$. Во всех опытах образцы предварительно закаливали в жидком азоте. Скорость нагрева во время опыта составляла $2,4$ град/мин.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты измерения теплоемкостей для двух образцов ПДМС типа СКТ в интервале температур от -138 до $+15^{\circ}$. Как видно из таблицы, разница в теплоемкости обоих исследованных образцов

для одной и той же температуры не превышает 1—3%, что свидетельствует об идентичном характере молекулярного движения в этих полимерах. Однако теплоемкость низкомолекулярного образца во всем интервале температур несколько больше. Соответствующие этим опытам термограммы приведены на рис. 1, а и б. Температурный интервал стеклования у обоих образцов одинаков — от -127 до -120° . Первый образец кристаллизуется в несколько более узком интервале от -102 до -95° , в то время

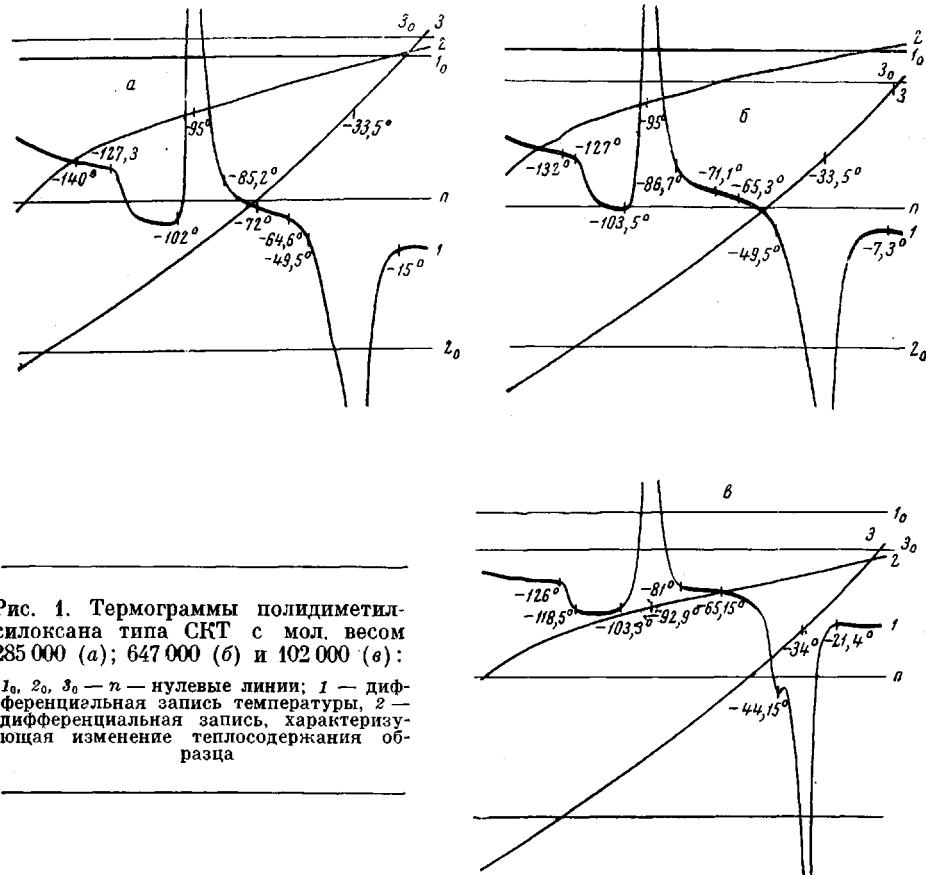


Рис. 1. Термограммы полидиметилсилоксана типа СКТ с мол. весом 285 000 (а); 647 000 (б) и 102 000 (в):

$1_0, 2_0, 3_0$ — n — нулевые линии; 1 — дифференциальная запись температуры, 2 — дифференциальная запись, характеризующая изменение теплосодержания образца

как у более высокомолекулярного образца этот интервал находится между $-103,5$ и -95° . Интервалы плавления у обоих образцов практически одинаковы и находятся между температурами $-49,5$ и $-33,5^\circ$.

Измерение тепловых эффектов фазовых переходов показало, что теплота кристаллизации для образца 1 составляет $22,17 \text{ дж/г}$, для образца 2 — $20,60 \text{ дж/г}$, теплота плавления первого образца составляет $29,17$, второго — $27,88 \text{ дж/г}$. Таким образом, теплота плавления у образца 1 несколько больше (на 4,6%), что свидетельствует о повышении степени кристаллизации с понижением молекулярного веса. Однако теплота кристаллизации у низкомолекулярного образца больше на 7,6%, и, следовательно, более высокомолекулярный образец кристаллизуется легче, поскольку он успевает закристаллизоваться в большей мере уже в момент закалки. Этот факт находится в хорошем согласии с данными работы [18] по изучению кинетики кристаллизации диметилсилоксанов. У полимеров типа СКТВ также наблюдается подобная картина: теплота кристаллизации у более низкомолекулярного образца больше (на 5,0%).

Температурный интервал стеклования для обоих исследованных образцов СКТВ лежит в области от $-126,4$ до -122° . Кристаллизация более

низкомолекулярного образца 1 происходит в интервале температур от -105 до -99° , образца 2 — в интервале от -110 до $-103,2^{\circ}$. Начало и конец плавления лежат соответственно для образца 1 при температурах -54 и -36 , для образца 2 — при -55 и -36° .

Теплоты кристаллизации и плавления больше, чем у полимеров СКТ, и составляют для образца 1 СКТВ $15,84$ и $32,70 \text{ дж/г}$, соответственно, для образца 2 — $16,63$ и $30,53 \text{ дж/г}$. Сравнение теплот плавления образцов СКГ и СКТВ позволяет сделать заключение, что низкомолекулярный СКТВ

Таблица 1
Удельная теплоемкость полидиметилсилоксанов типа СКТ

Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	C_p , $\text{дж/кг} \cdot \text{град}$						
М о л . в е с	285 000	(о б р а з е ц 1)		М о л . в е с	647 000	(о б р а з е ц 2)	
—140	983	—106	1478	—138	965	—72	1230
—138	990	—72	1262	—136	968	—71	1238
—136	996	—70	1274	—134	972	—69	1253
—134	1003	—68	1285	—132	975	—67	1267
—132	1009	—66	1297	—130	985	—65	1282
—130	1016	—65	1303	—128	994	—7	1472
—128	1022	—6	1484	—126	1022	—5	1475
—126	1029	—4	1487	—124	1116	—3	1477
—124	1135	—2	1490	—122	1257	—1	1480
—122	1275	0	1493	—120	1301	+ 1	1483
—120	1321	+ 2	1495	—118	1331	+ 3	1486
—118	1367	+ 4	1498	—116	1361	+ 5	1488
—116	1396	+ 6	1500	—114	1391	+ 7	1491
—114	1420	+ 8	1504	—112	1406	+ 9	1494
—112	1439	+ 10	1506	—110	1421	+ 11	1496
—110	1458	+ 12	1509	—108	1436	+ 13	1499
—108	1468	+ 14	1512	—106	1451	+ 15	1502

закристаллизован на 13% , а высокомолекулярный на $9,5\%$ больше, чем СКТ. Из рассмотрения процессов кристаллизации следует, что образцы СКТВ кристаллизуются значительно быстрее, чем образцы СКТ. Эти факты объясняются, очевидно, тем, что малая навеска СКТВ ($0,0160 \text{ г}$) находилась во время опыта в виде тонкого слоя на стенках сосуда, с весьма малым градиентом температуры внутри вещества. Некоторое влияние может оказывать и то, что для исследования были взяты фракционированные образцы СКТВ.

Теплоемкости СКТВ приведены в табл. 2. Введение винильных групп не больше 1% мало влияет на величину теплоемкости. В этом случае, также как и для СКТ, теплоемкости более низкомолекулярного образца несколько выше, чем у более высокомолекулярного. Это обстоятельство, также как и для СКТ, является очевидно, некоторым отклонением от нормы, так как следовало ожидать скорее повышения теплоемкости с ростом молекулярного веса. Нами были проведены опыты с образцами и других молекулярных весов. На рис. 2 представлен график зависимости теплоемкости от температуры для образцов полидиметилсилоксанов типа СКТ следующих молекулярных весов: $201\,000$, $250\,000$, $307\,000$ и $726\,600$. Как видно из графика, теплоемкость этих образцов также несколько уменьшается при увеличении молекулярного веса.

Приведенные данные можно было бы объяснить наличием определенных небольших различий в структуре. Обращает на себя внимание также и тот факт, что у более низкомолекулярных образцов несколько размытая начальная часть пика плавления (рис. 1, а). Естественно было предположить, что в данном случае имеются два наложенных друг на друга тепловых эффекта плавления. Для проверки этого предположения был проведен

опыт с весьма малым количеством вещества, когда температурный градиент в веществе практически был исключен. На рис. 1, в приведена термограмма ПДМС СКТ с 0,8 мг мол. вес. 102 000. Как видно из рисунка, в области температуры плавления имеется два частично наложенных друг

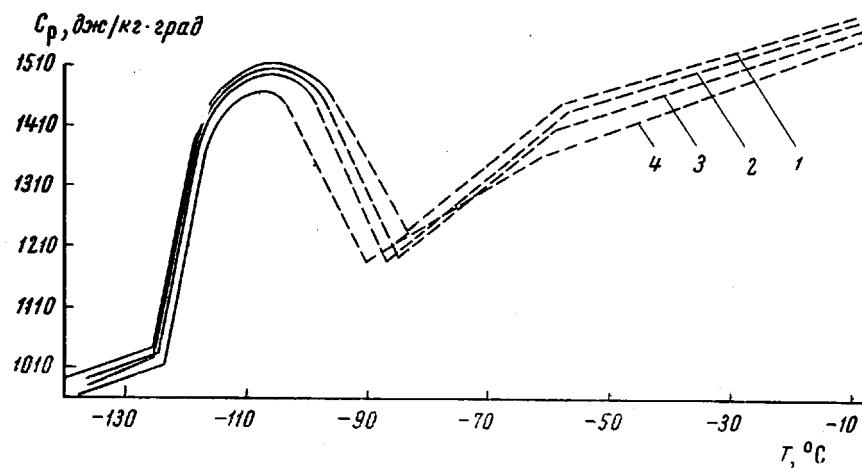


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры для полидиметилсилоксанов типа СКТ с мол. весом: 1 — 201 000, 2 — 250 000, 3 — 307 000 и 4 — 727 000.

Сплошные линии — измеренные значения теплоемкости, пунктирные — предполагаемые изменения теплоемкости в процессе кристаллизации и плавления по данным отдельных измерений

на друга пика. Аналогичные опыты, проведенные таким же образом с СКГ различных молекулярных весов, показали, что двойной пик плавления наблюдается тем отчетливее, чем меньше молекулярный вес. У образца с молекулярным весом 800 000 такое явление уже практически не проявляется. Двойной пик плавления соответствует, очевидно, различным кристаллитам. Небольшое различие в температурах плавления, трудно обна-

Таблица 2
Удельная теплоемкость образцов полидиметилсилоксана типа СКТВ,
содержащего 0,5% винильных групп

Темпера- тура, °C	C_p , дж/кг· град	Темпера- тура, °C	C_p , дж/кг· град	Темпера- тура, °C	C_p , дж/кг· град	Темпера- тура, °C	C_p , дж/кг· град
М о л . в е с 285 000 (образец 1)		М о л . в е с 1131 000 (образец 2)					
-132	953	-71	1279	-134	878	-75	1205
-130	983	-69	1295	-132	899	-73	1217
-128	1013	-68	1302	-130	918	-20	1438
-127	1028	-24	1531	-128	938	-18	1440
-125	1074	-22	1533	-127	948	-16	1443
-123	1211	-20	1536	-126	969	-14	1445
-121	1348	-18	1538	-124	1033	-12	1447
-119	1439	-16	1540	-122	1140	-10	1450
-117	1443	-14	1543	-120	1267	-8	1452
-115	1447	-13	1545	-118	1374	-6	1454
-113	1451	-11	1547	-117	1395	-4	1457
-112	1455	-9	1550	-115	1400	-2	1459
-83	1189	-7	1552	-113	1404	0	1461
-81	1204	-5	1554	-87	1133	+ 2	1464
-79	1219	-3	1557	-85	1145	+ 4	1466
-77	1234	-1	1559	-83	1157	+ 6	1468
-76	1242	+ 1	1561	-81	1169	+ 8	1471
-75	1249	+ 3	1564	-79	1181	+ 10	1473
-73	1264	+ 5	1566	-77	1193	-12	1475
-72	1272	+ 7	1568				

руживаемое в обычных условиях, можно объяснить близостью структур этих кристаллитов. Из сравнения площадей пиков плавления на термограмме, приведенной на рис. 1, в, видно, что основной пик лежит в том же интервале температур, что и пик плавления у высокомолекулярных образцов (от -48 до -22°). Дополнительный пик, появляющийся у низкомолекулярных образцов, лежит в области более низких температур (-56 — -32°).

Наличие двойных пиков в области температур плавления полимеров может быть обусловлено различными причинами [19]. Выяснение причин появления двойных пиков в случае исследованных полимеров заслуживает специального исследования.

Выводы

1. Методом теплового моста измерена теплоемкость полидиметилсилоxанов типа СКТ и СКТВ разных молекулярных весов в интервале температур -140 — $+20^\circ$.

2. Измерены тепловые эффекты кристаллизации и плавления. Уточнены температурные области стеклования, кристаллизации и плавления в условиях динамического температурного режима.

3. При применении методики измерения тепловых свойств малых количеств веществ обнаружено раздвоение пиков плавления некоторых полидиметилсилоxанов. Показано, что это явление находится в зависимости от молекулярного веса и более четко проявляется с его уменьшением. У полидиметилсилоxанов с молекулярным весом более 800 000 раздвоение пика плавления не обнаружено.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Казанская лаборатория Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Бажант, В. Хваловский, И. Ратуски, Силиконы, изд-во «Химия», 1960.
2. Н. Д. Захаров, Новые типы каучуков и области их практического использования, Изд-во Центр. бюро техн. инф., Ярославль, 1962.
3. Р. Н. Милс, Ф. М. Льюис, Силиконы, изд-во «Химия», 1964.
4. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна, В. Грэхема, изд-во «Мир», 1965.
5. К. А. Андрианов, Успехи химии, 26, 895, 1957.
6. К. А. Андрианов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.
7. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. О. Литвинова, Б. К. Артемьев, Высокомолек. соед., 7, 688, 1965.
8. С. Н. Борисов, Каучук и резина, 1966, № 7, 3.
9. L. A. Wood, J. Polymer Sci., 28, 319, 1958.
10. S. M. Ohlberg, L. E. Alexander, E. Z. Warrick, J. Polymer Sci., 27, 1, 1958.
11. E. L. Warrick, J. Polymer Sci., 27, 19, 1958.
12. G. E. Weir, W. H. Lesser, L. A. Wood, J. Res. Nat. Bur. Standart, 11, 367, 1950.
13. K. E. Polmanteer, J. Appl. Polymer Sci., 1, 1, 1959.
14. B. Ke, J. Polymer Sci., B1, 167, 1963.
15. В. А. Турдакин, В. В. Тарасов, Тр. Моск. хим. техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1965, вып. 49, 8.
16. O. K. Bates, Industr. and Engng Chem., 41, 1966, 1949.
17. М. Ш. Ягфаров, Тезисы докладов 2-й межвузовской конференции по методам и приборам для теплоизоляционных испытаний, Ленинград, 1960, стр. 28; Высокомолек. соед., А10, 1264, 1968.
18. Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Высомолек. соед., 8, 1936, 1966.
19. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Успехи химии, 36, 142, 1967.

THERMOGRAPHIC STUDY OF POLYDIMETHYLSILOXANES

BEHAVIOUR AT LOW TEMPERATURES

M. Sh. Yagfarov, V. S. Tonkin

Summary

Heat capacities of polydimethylsiloxanes SKT, SKTB of different molecular weights have been measured by method of quantitative thermography on principle of differential heat bridge in the interval from -140°C to room temperature. Temperatures of glass transitions, crystallization and melting at dynamic temperature conditions have been specified. Heats of crystallization and melting have been measured. Heats of melting of some polymers are bisected. The phenomenon depends on molecular weight being more pronounced lower molecular weights.