

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ
И ПОЛИМЕТЛЛОДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ**

**Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов,
В. Ю. Левин, И. Ф. Манучарова**

Известно, что полидиметилсилоксан (ПДМС) и полиметаллодиметилсилоксан (ПМДМС) [1] легко кристаллизуются при низких температурах [2—4], причем скорость кристаллизации высокомолекулярного ПДМС (мол. вес. 400 000) существенно превышает скорость кристаллизации низкомолекулярного (мол. вес. 10 000).

Там же показано, что скорость кристаллизации полиалюмодиметилсилоксанов (ПАДМС) с $n^* = 40$ практически совпадает со скоростью кристаллизации высокомолекулярного ПДМС; в то же время скорость кристаллизации полититанодиметилсилоксанов заметно ниже скорости кристаллизации первых.

Поскольку ПДМС разных молекулярных весов обладают различной вязкостью, то можно было предположить, что именно это определяет различие скоростей кристаллизации. Действительно, возникающие при кристаллизации внутренние напряжения, способствующие зародышеобразованию, сохраняются заметное время лишь в высоковязкой среде. Кроме того, длительность жизни флюктуационных неоднородностей растет с вязкостью, что при не слишком высоких её значениях создает благоприятные условия для кристаллизации.

Если считать вязкость системы не ответственной за различие в скоростях кристаллизации высоко- и низкомолекулярного ПДМС, то это различие должно обусловливаться природой самой макромолекулы, образующей устойчивые центры кристаллизации только при достижении определенной длины.

Представлялось интересным исследовать процесс кристаллизации вышеупомянутых систем при помощи оптической микроскопии и сопоставить полученные результаты с проведенными ранее исследованиями [3, 4]. Для этой цели использовали поляризационный микроскоп МИН-8 в комбинации со специальной низкотемпературной приставкой [5].

На рис. 1 показан процесс кристаллизации высокомолекулярного (мол. вес. 400 000) ПДМС во времени. При достижении температуры кристаллизации видимое в микроскоп поле мгновенно покрывается множеством мелких точек, которые затем превращаются в четко различимые сферолиты, образующие на следующем этапе сплошные кристаллические поля.

Совершенно иная картина наблюдается при рассмотрении процесса кристаллизации низкомолекулярного ПДМС (рис. 1, г — ж). Из представленных снимков можно видеть, как возникают отдельные, достаточно редкие сферолитные образования, которые растут до значительных размеров. По мере роста крупные сферолиты растрескиваются, перекрывают друг друга, образуя единые кристаллические области. Отчетливо видимые в поляризованном свете малыйские кресты (рис. 2) не оставляют сомнений в сферолитной природе наблюдавшихся образований.

На рис. 3 представлены микрофотографии отдельных участков поля кристаллизующегося низкомолекулярного ПДМС.

Для обсуждения полученных результатов интересно сопоставить их с результатами, полученными при исследовании низкотемпературной изотермической кристаллизации калориметрическим методом [3, 4], где нами было показано, что добавление даже 1% высокомолекулярного ПДМС в низкомолекулярный существенно повышает скорость кристаллизации по-

* n — число звеньев [SiO] между атомами металла.

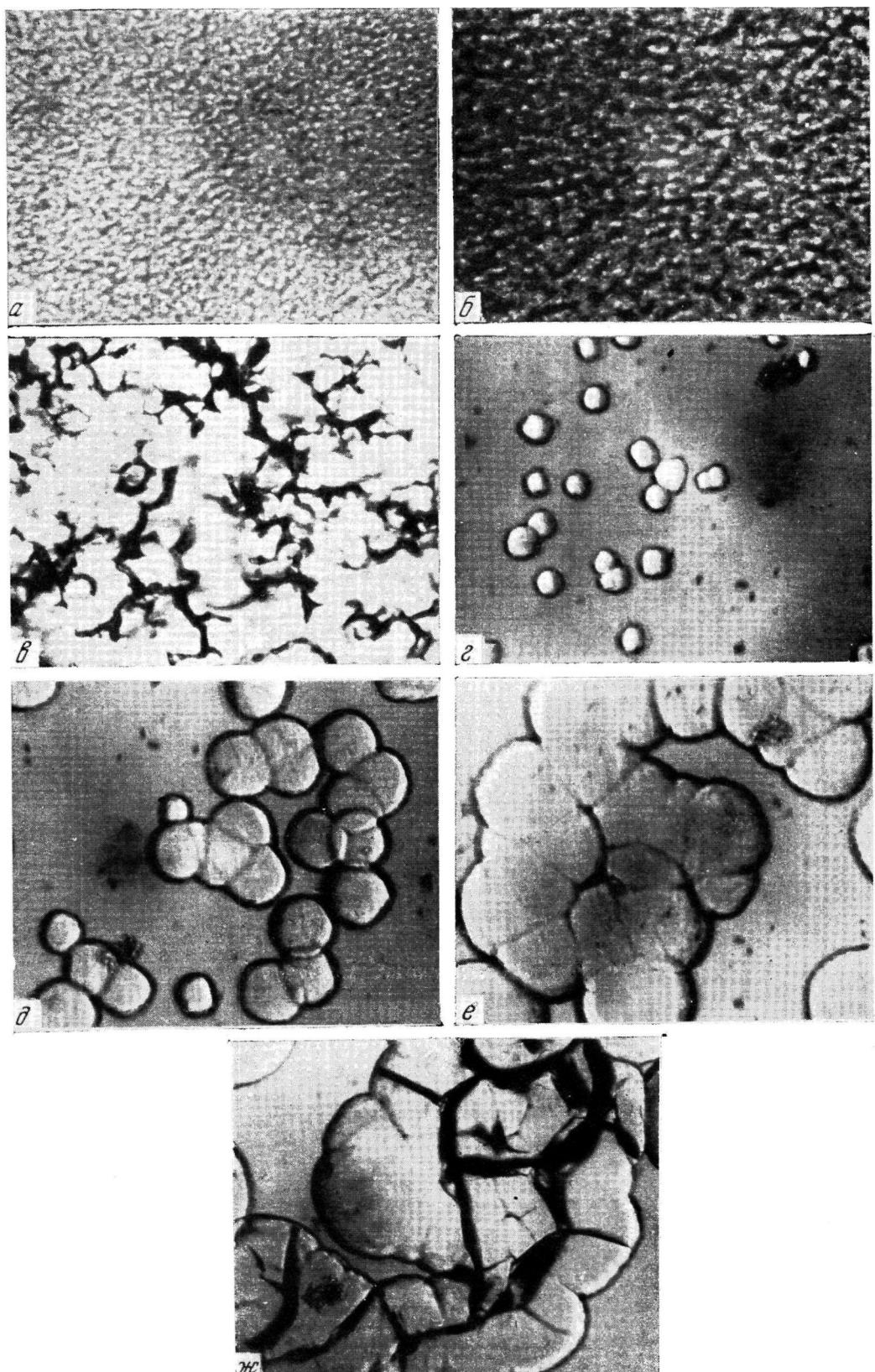


Рис. 1. Микрофотографии высокомолекулярного (а—д) и низкомолекулярного (е—ж) ПдС, полученных при съемке кристаллизации с небольшим интервалом времени

следнего (кристаллизация происходит с образованием множества мелких сферолитов). Вязкость системы при введении 1% высокомолекулярного ПДМС увеличивается незначительно и, кроме того, как ПДМС, так и

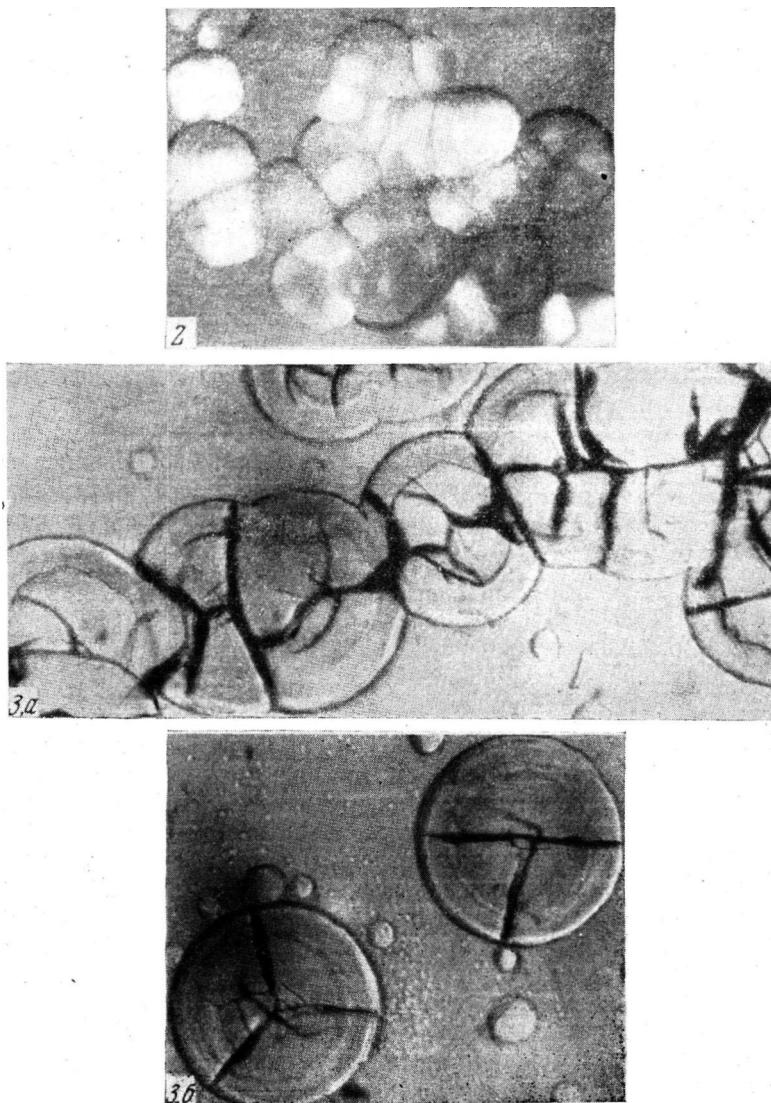


Рис. 2. Микрофотография кристаллического ПДМС в поляризованном свете

Рис. 3. а, б. Микрофотографии отдельных участков кристаллического низкомолекулярного ПДМС

ПАДМС, обладающие несколько большей вязкостью, чем эта смесь, кристаллизуются все же медленнее последней с образованием крупных редких сферолитов.

Отсюда следует, что лимитирующей стадией процесса кристаллизации ПДМС является процесс образования зародышей, и ответственной за число образующихся зародышей является не вязкость полимера, а длина макромолекулы.

Для независимого подтверждения обнаруженного нами влияния молекулярного веса ПДМС на скорость его кристаллизации была изучена зависи-

мость последней от коэффициента поликонденсации по мере ее увеличения для ПАДМС.

Для этого мы исследовали калориметрическим методом кинетику кристаллизации диметилсилоксанов с $n = 30$ и 80 при различных временах поликонденсации. На рис. 4 представлена зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации от длительности поликонденсации. Из рассмотрения этого рисунка видно, что полиалюмооргансилоксаны кристаллизуются с заметной скоростью только начиная с определенного времени, причем для полимера с $n = 80$ это время меньше, чем для полимера с $n = 30$.

При параллельно проведенном микроскопическом изучении кристаллизации этих систем оказалось, что область, соответствующая меньшей скорости кристаллизации, отвечает образованию редких крупных сферолитов, область же, где скорость кристаллизации становится большой, отвечает образованию множественных мелких сферолитов. Все изложенное хорошо согласуется со сделанными нами предположениями.

Наконец, следует остановиться на анализе параметра m (определяющего тип растущих структур) в уравнении Аврами. При росте сферолитов значение параметра m определяет их двумерность или трехмерность. В недавно проведенных работах [6] указано, что полученное при калориметрическом исследовании значение параметра $m = 2$ может отвечать образованию тонких пластин, из которых складываются сферолиты. Полученное нами значение параметра $m = 2$ указывает на то, что ПДМС кристаллизуются, возможно, по такому же механизму. Интересно, что параметр $m = 2$ для всех исследованных нами систем (все они при кристаллизации образуют сферолиты), в том числе и для ПМДМС, что указывает на то, что и в случае нерастворимой глобуляризованной сетки [7] при кристаллизации происходит образование пластин, требующее физической трансформации макромолекул.

Выводы

1. С помощью оптической микроскопии исследован процесс кристаллизации полидиметилсилоксанов и полиметаллодиметилсилоксанов различных молекулярных весов и показано, что высшей достигаемой в процессе упорядочения формой являются сферолитные образования, причем процессы сферолитизации низко- и высокомолекулярных полимеров резко различны.

2. Показано, что лимитирующей стадией процесса кристаллизации полидиметилсилоксановых систем является образование зародышей, скорость которого зависит от длины макромолекулы.

3. Получены данные о том, что процесс кристаллизации полидиметилсилоксановых систем включает образование тонких кристаллических пластин, складывающихся в сферолиты.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. К. А. Андрианов и др., Высокомолек. соед., 8, 898, 1966.
3. Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 1936, 1966.
4. К. А. Андрианов и др., Высокомолек. соед., А9, 27, 1967.
5. Г. Г. Цуриков, В. Н. Вольнова, Заводск. лаб., 18, 1253, 1952.
6. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
7. Г. Л. Слонимский и др., Высокомолек. соед., 8, 1312, 1966.

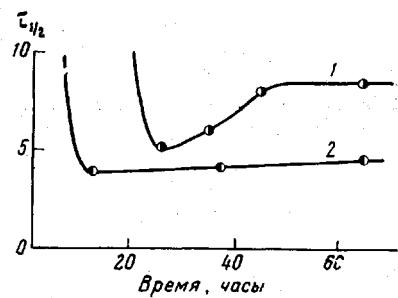


Рис. 4. Зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации ПАДМС от времени поликонденсации: $n = 30$ (1) и 80 (2)