

УДК 678.84:66.065

**ВЛИЯНИЕ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ УЗЛАМИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

*В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов,  
Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Я. Цванкин*

Ранее нами проводились работы по изучению кинетики кристаллизации сетчатых полиоргансилоксановых эластомеров [1] и было показано, что при расстояниях между узлами сетки меньших 100 звеньев SiO, т. е. при  $n < 100$  наблюдается заметное уменьшение скорости кристаллизации, приводящее к ее прекращению при  $n \approx 40$ . Представлялось интересным исследовать кинетику кристаллизации некоторых сплошных полиоргансилоксанов с широким интервалом значений  $n$  (от 100 до 3000).

В качестве объектов исследования были выбраны полидиметилсилоксановый эластомер (ПДМС), метилвиниловый силоксановый эластомер (МВС), содержащий очень небольшое количество винильных групп и метилфенильный силоксановый эластомер (МФС), содержащий значительное количество метилфенильных групп. Число узлов сетки изменяли количеством перекиси дикумила и рассчитывали по нахождению в бензоле по известной формуле [2]. Перечень исследованных эластомеров приведен в табл. 1.

Исследование кинетики кристаллизации проводили калориметрическим методом по методике, описанной в [3]. Расчет полученных результатов проводили по уравнению Аврами [4]

$$a = 1 - e^{-k t^m},$$

где  $a$  — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению ко времени  $t$ ;  $k$  — константа скорости кристаллизации;  $m$  — параметр, характеризующий тип растущих структур.

Таблица 1

Вулканизованные полиоргансилоксановые эластомеры, выбранные в качестве объектов исследования  
(Невулканизированный мол. вес 500 000)

ПДМС		МВС		МФС	
$M_c$ *	$n$	$M_c$	$n$	$M_c$	$n$
240 000	3200	85 000	1100	210 000	2800
60 000	800	2500	340	75 000	1100
30 000	400	1500	200	46 000	620
19 000	250	8000	110	30 000	400

\*  $M_c$  — мол. вес отрезка полисилоксановой цепи между узлами.

Типичные изотермы кристаллизации приведены на рис. 1, а. Эти же изотермы, перестроенные в координатах Аврами, приведены на рис. 1, б. Аналогичные изотермы получены для всех перечисленных в табл. 1 полимеров. Рассчитанные по этим изотермам параметры, характеризующие процесс кристаллизации различных образцов ПДМС, приведены в табл. 2.

Как видно из рассмотрения этой таблицы, спицые ПДМС эластомеры, начиная от  $n = 250$ , кристаллизуются заметно быстрее невулканизированного эластомера. При больших значениях  $n$  константа скорости кристаллизации вулканизированного эластомера превышает константу скорости невулканизированного примерно на два порядка.

Так для вулканизированного ПДМС ( $n = 3200$ ) при  $-58^\circ k = 178 \cdot 10^{-3}$ , а для невулканизированного  $k = 2,11 \cdot 10^{-3}$  при той же температуре.

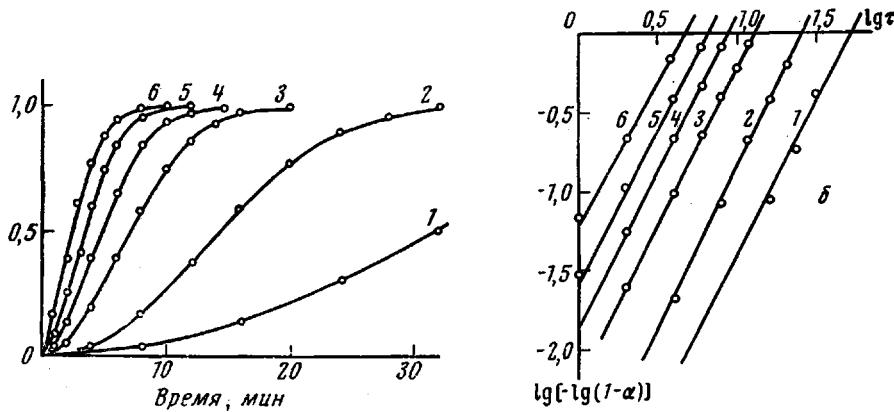


Рис. 1. Изотермы кристаллизации ПДМС (а); то же в координатах Аврами (б) ( $n = 400$ ):  
 1 —  $-50$ , 2 —  $-52$ , 3 —  $-54$ , 4 —  $-56$ , 5 —  $-58$ , 6 —  $-60^\circ$

На рис. 2 приведена зависимость  $\lg k$  от степени переохлаждения для различных образцов ПДМС. Следует отметить, что температуры плавления закристаллизованных вулканизированных ПДМС (также как МВС) не отличаются от температур плавления невулканизированных эластомеров \*, т. е. наблюдаемое различие скоростей кристаллизации вулканизированных и невулканизированных ПДМС не определяется разной степенью переохлаждения.

На рис. 3, а представлена зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации  $t_{1/2}$  от величины  $M_c$ . Как видно из рассмотрения этого рисунка, скорость кристаллизации имеет максимальное значение (время половины завершенности процесса кристаллизации минимальное) при определенных (весьма больших) значениях  $n$ . Таким образом, оптимальные условия кристаллизации наблюдаются в случае весьма редкой спицки полиоргансилоксановых цепей.

Аналогичная зависимость получена для вулканизированных и невулканизированного МВС.

На рис. 3, б приведена зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации от  $M_c$  для МВС. Как и в случае ПДМС наличие редких узлов между полисилоксановыми цепями способствует очень значительному повышению скорости кристаллизации. При исследовании же кинетики кристаллизации вулканизированного и невулканизированного МФС оказалось, что для этого эластомера даже при очень больших значениях  $n$  наблюдается уменьшение скорости кристаллизации по сравнению с невулканизированным метилфе-

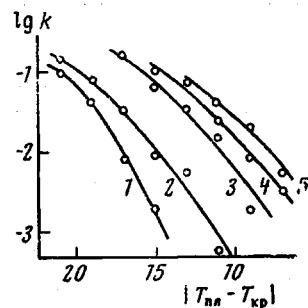


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от степени переохлаждения для различных образцов ПДМС: невулканизированный эластомер (1);  $n = 250$  (2);  $400$  (3);  $800$  (4);  $3000$  (5)

\* Температуры плавления определялись Ю. К. Годовским калориметрическим методом, за что авторы приносят ему благодарность.

нильным эластомером (рис. 3, *a*). (Отметим, что в этом полимере в значительной мере нарушена регулярность построения цепи за счет фенильных групп, что само по себе приводит к существенному замедлению процесса кристаллизации [5].)

Ранее нами отмечалось [6], что процесс кристаллизации силоксановых каучуков условно может быть подразделен на первичную и вторичную кристаллизацию. Исследование очень медленного процесса вторичной кри-

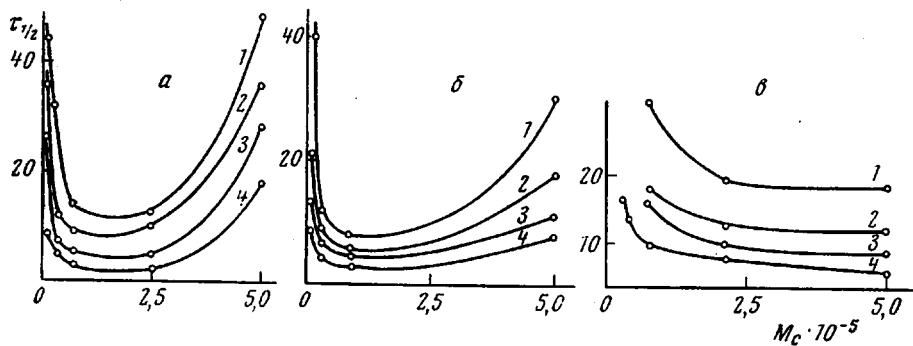


Рис. 3. Зависимость времени половинной завершенности процесса кристаллизации от величины  $M_c$  для ПДМС (*a*), МВС (*b*) и МФС (*c*):

*a*, *b*: 1 — —50, 2 — —52, 3 — —54 и 4 — —58°; *c*: 1 — —70, 2 — —72, 3 — —74, 4 — —76°

сталлизации калориметрическим методом затруднительно и поэтому проводилось методом рентгеновской дифрактометрии [7].

Изучалась зависимость степени кристалличности исследуемых образцов от температуры и времени выдержки при каждой температуре.

На рис. 4 приведены типичные изотермы вторичной кристаллизации для ПДМС ( $n = 3200$ ). Аналогичные изотермы вторичной кристаллизации были получены для всех исследуемых полимеров. Анализ изотерм кристал-

Таблица 2

Параметры, характеризующие процесс кристаллизации ПДМС

температура, °C	$n = 3200$			$n = 800$			$n = 400$			$n = 250$			Невулканизованный ПДМС		
	$k \cdot 10^6$	$m$	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^6$	$m$	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^6$	$m$	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^6$	$m$	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^6$	$m$	$\tau_{1/2}$
64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	147,0	1,8	2,5	88,5	1,9	3,0
62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73,5	1,8	3,5	44,3	1,9	4,2
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32,8	1,9	5,4	33,8	2,0	10,0
58	178,0	1,88	2,0	99,0	1,9	2,5	62,5	1,9	3,5	9,25	2,0	8,4	2,41	2,1	16,0
56	68,6	2,1	3,0	—	—	—	32,9	1,9	4,8	3,58	2,0	11,0	0,58	2,1	28,0
54	36,0	1,91	4,6	25,5	1,9	5,5	14,7	2,0	7,0	0,48	2,0	26,0	—	—	—
52	17,2	1,96	12,3	8,05	2,0	9,4	1,65	2,2	12,0	—	—	—	—	—	—
50	4,85	2,01	16,0	3,07	1,9	15,4	0,29	2,2	32,0	—	—	—	—	—	—
48	0,72	2,0	27,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

лизации проводили по выведенной ранее формуле, описывающей процесс вторичной кристаллизации [8]

$$\alpha^* = \alpha_1 (1 - e^{-k_1 t}) + \alpha,$$

где  $\alpha^*$  — суммарная степень кристалличности;  $\alpha_1$  — максимально возможная степень кристалличности, достигаемая за счет вторичной кристаллизации,  $k_1$  — константа скорости вторичной кристаллизации,  $t$  — время кристаллизации,  $\alpha$  — степень кристалличности за счет первичной кристаллизации.

Зависимости величин  $k_2$  от  $M_c$  при различных температурах для исследуемых полимеров приведены на рис. 5.

Как видно из рассмотрения этих зависимостей, при увеличении  $n$  наблюдается возрастание скорости вторичной кристаллизации. К сожалению, в связи с методическими трудностями не удалось точно рассчитать величину  $k_2$  для всех невулканизированных эластомеров, но зависимость константы скорости вторичной кристаллизации  $k_2$  от  $n$  для ПДМС имеет тот же вид, что и для первичной кристаллизации.

Следует отметить, что для вторичной кристаллизации зависимость величины  $k_2$  от  $n$  значительно слабее, чем для первичной. Это представляется весьма логичным, так как для вторичной кристаллизации помимо подвижности макромолекул большое значение приобретает ряд других факторов.

Ранее наблюдалось [9], что зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации полиэтилена от молекулярного веса обладает

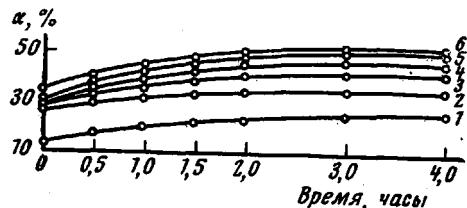


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы вторичной кристаллизации ПДМС ( $n = 3200$ ):  
1 — 50, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 90 и 6 — 100°

Рис. 5. Зависимость константы скорости вторичной кристаллизации ПДМС (а), МВС (б) и МФС (в) от величины  $M_c$ :

а, б: 1 — 50, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 90 и 6 — 100°; в: 1 — 70, 2 — 80, 3 — 90, 4 — 100 и 5 — 110°

минимумом. При этом, как и в нашем случае, увеличение степени переохлаждения сглаживает минимум. Область уменьшения величины  $\tau_{\eta}$  объясняется возможным уменьшением свободной энергии образования зародышей  $\Delta F$  при увеличении молекулярного веса, а возрастание величины  $\tau_{\eta}$  при дальнейшем увеличении молекулярного веса приписывается росту вязкости.

Таким образом, появление минимума у зависимости  $\tau_{\eta}$  от молекулярного веса объясняется наличием конкурирующих процессов уменьшения свободной энергии зародышеобразования и возрастания вязкости.

Ранее было показано [10], что лимитирующей стадией процесса кристаллизации полиорганосилоксановых полимеров является процесс образования зародышей и с этой точки зрения можно предположить, что и в случае перехода от невулканизированных эластомеров к вулканизированным происходит уменьшение значения  $\Delta F$ , т. е. увеличение скорости кристаллизации, а снижение скорости кристаллизации при дальнейшем уменьшении  $n$  обусловлено возрастанием вязкости. Однако даже для линейных полиорганосилоксановых эластомеров не имеется данных о зависимости свободной энергии зародышеобразования от молекулярного веса. В случае же спиральных полимеров отсутствуют как данные о влиянии расстояния между узлами сетки на свободную энергию зародышеобразования, так и на вязкость си-

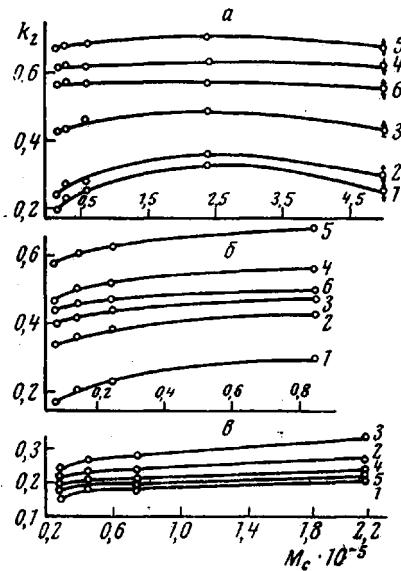


Рис. 5

стемы. Поэтому высказанное предположение представляется нам вероятным, но пока не может быть доказано.

В заключение нам хочется подчеркнуть, что обнаруженный при вулканизации регулярных полиорганосилоксановых эластомеров максимум скорости кристаллизации, по-видимому, обусловлен спецификой этого класса полимеров [3].

### Выводы

Исследование кинетики кристаллизации некоторых полиорганосилоксанных эластомеров показало, что зависимость константы скорости кристаллизации регулярных эластомеров от числа узлов имеет четко выраженный максимум, расположенный в области очень малого числа узлов. В случае же нерегулярного полиорганосилоксанового эластомера наличие любого числа узлов между макромолекулами всегда только понижает скорость кристаллизации последнего.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 IX 1969

### Литература

1. В. Ю. Левин, Диссертация, 1967.
2. P. J. Flory, J. Rehnev, J. Chem. Phys., 2, 521, 1943; 18, 108, 1950.
3. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А11, 2444, 1969.
4. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин и др., Высокомолек. соед., А12, 1268, 1970.
6. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Ю. К. Годовский, Д. Я. Цвянкин, В. А. Москаленко, Высокомолек. соед., Б12, 272, 1970.
7. В. А. Москаленко, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., А11, 383, 1969.
8. В. А. Москаленко, Д. Я. Цвянкин, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., А12, 548, 1970.
9. L. Mandelkern, J. G. Fatoou, K. Ohno, J. Polymer Sci., B6, 615, 1968.
10. Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 11, 1966.

---

### EFFECT OF DISTANCES BETWEEN KNOTS OF THE NETWORK ON CRYSTALLIZATION OF VULCANIZED POLYSILOXANE ELASTOMERS

*V. Yu. Levin, V. A. Moskalenko, A. A. Zhdanov,  
G. L. Slonimskii, K. A. Andrianov, D. Yu. Tsvankin*

#### Summary

Dependence of rate constant of crystallization of regular elastomers on the number of knots has distinct maximum at small amount of knots. In case of irregular polyorganosiloxane elastomers presence of any amounts of the knots between the macromolecules always decreases the crystallization rate.

---