

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 3

УДК 678.84:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЯДА СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

В. А. Москаленко, Д. Я. Цванкин, Ф. А. Галил-Оглы

Полидиметилсилоксановый каучук (СКТ) кристаллизуется при -45° и ниже. С помощью ориентированных образцов рентгенографически была изучена структура этого полимера и выяснено, в частности, что макромолекулы этого полимера имеют спиральную конформацию [1]. Структура ряда других каучуков: винильных (СКТВ и СКТВ-1), метилэтильного (СКТЭ) и метилфенильного (СКТВФ-803) аналогична структуре полидиметилсилоксана, поскольку их рентгенограммы в кристаллическом ориентированном состоянии полностью совпадают. Наиболее простое из возможных объяснений этого факта заключается в том, что кристаллизоваться способен лишь один сорт звенев, преобладающих в цепи, в данном случае — диметилсилоксан.

Детальное изучение кристаллизации полидиметилсилоксана было проведено с помощью калориметрических методов [2]. В этом исследовании было выяснено, что максимальная скорость кристаллизации должна наблюдаться при -84° . При этом скорость кристаллизации настолько велика, что период полукристаллизации при этой температуре составляет $\tau_{1/2} = 35-40$ сек. При других температурах скорость кристаллизации значительно ниже. Обработка полученных данных по уравнению Аврами [3] показала, что при всех температурах параметр $n = 2$.

Весь процесс кристаллизации, протекающий за столь короткое время и описываемый уравнением Аврами, является, очевидно, процессом первичной кристаллизации. Однако в полисилоксанах, так же как и в большинстве кристаллизующихся полимеров, вслед за первичной кристаллизацией протекают более медленные кристаллизационные процессы, которые называют вторичной кристаллизацией полимеров. Структурная природа вторичной кристаллизации остается до сих пор во многом неясной, и относительно ее происхождения высказан целый ряд предположений [4]. Вместе с тем, вторичная кристаллизация очень важна, поскольку она завершает процессы упорядочения в полимере и определяет максимальную кристалличность образца, от которой зависят физические свойства частично кристаллических полимеров.

В предыдущей работе для изучения кристаллизации силоксановых полимеров был разработан рентгенографический метод, который позволяет сравнительно просто оценивать степень кристалличности каучука при различных температурах кристаллизации [5]. В связи с тем, что съемка каждой дифрактограммы полидиметилсилоксана занимает не менее 10 мин., рентгенографический метод может быть применен только для изучения медленно протекающих процессов вторичной кристаллизации.

Целью настоящей работы является рентгенографическое изучение вторичной кристаллизации ряда силоксановых каучуков.

Для изучения, помимо основного полидиметилсилоксанового каучука, были выбраны следующие каучуки: метилвинильные СКТВ и СКТВ-1 с различным содержанием метилвинильных групп, метилэтильный СКТЭ и винилфенильный СКТВФ-803. Выбор образцов для исследования определялся тем, что все указанные каучуки относятся к группе морозостойких каучуков, и изучение зависимости процессов кристаллизации от типа и содержания модифицирующих звеньев в цепи имеет большое практическое значение.

Образцы для исследований представляли собой прессованные пластинки, вулканизованные перекисью дикумила при 150° в течение 20 мин. Дозировку перекиси подбирали таким образом, чтобы все образцы имели одинаковое количество спивков.

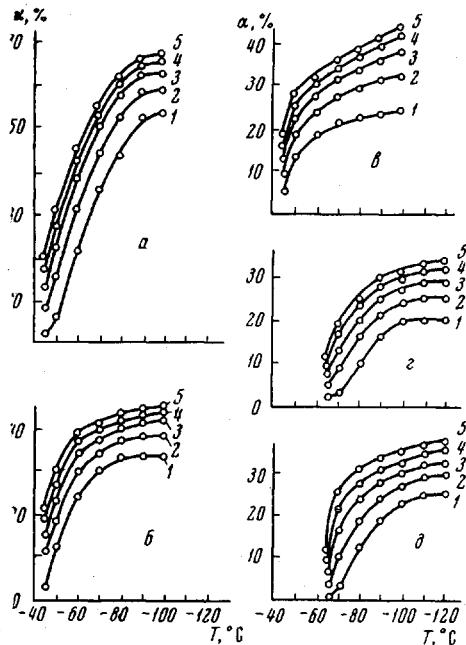


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости степени кристалличности пяти силоксановых каучуков: *a* — СКТВ; *b* — СКТВ-1; *c* — СКТ; *d* — СКТВФ-803:

1 — через 10 мин.; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3 и 5 — 4 часа после начала кристаллизации

Рис. 2. Экспериментальные изотермы кристаллизации каучуков: *a* — СКТВ; *b* — СКТВ-1; *c* — СКТ; *d* — СКТВФ-803 при температурах:

a — *c*: 1 — -45 ; 2 — -50 ; 3 — -60 ; 4 — -70 ; 5 — -80 ; 6 — -90 ; 7 — -100° ;

d: 1 — -65 ; 2 — -70 ; 3 — -80 ; 4 — -90 ; 5 — -100 ; 6 — -120°

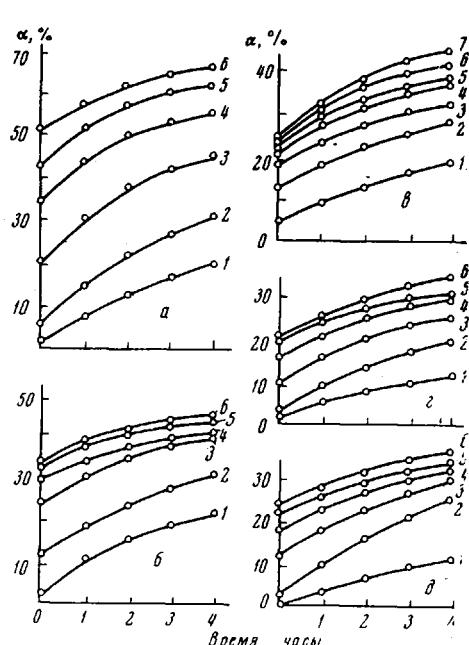


Рис. 2

Число спивков определяли по набуханию в бензole; рассчитывали величину M_c — молекулярный вес полимера между спивками, который для всех полимеров имел значение порядка 60 000, что соответствует 800 мономерным единицам между спивками.

Методика съемки дифрактограмм описана в предыдущей работе [5]. При обработке дифрактограмм и определении степени кристалличности сравнивали дифрактограммы образца в полностью аморфном и частично кристаллическом состоянии. Определение процента кристалличности α при данной температуре производили для каждого образца не менее 3—5 раз по различным дифрактограммам.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения кристалличности исследованных образцов при различных температурах приведены на рис. 1. Нижняя кривая на рисунке соответствует значениям кристалличности, полученным 10 мин. спустя после того, как температура образца была доведена до необходимого уровня. Все остальные кривые соответствуют кристаллизации в течении 1, 2, 3 и 4 час. соответственно. Как видно из рис. 1, вторичная кристаллизация полисилоксанов продолжается длительное время. Если первичная кристаллизация при -80° протекает в течение 3—4 мин., то вторичная продолжается более 4 час. Максимальная величина кристаллич-

ности, достигнутая после четырехчасовой кристаллизации, зависит от строения полимера: наибольшего значения она достигает у СКТВ ($\alpha = 65\%$); наименьшего — у СКТВФ-803, где она составляет 35%. У четырех образцов исследованных полисилоксанов СКТВ-1, СКТ, СКТЭ и СКТВФ-803 нижняя кривая переходит в прямую и, следовательно, крис-

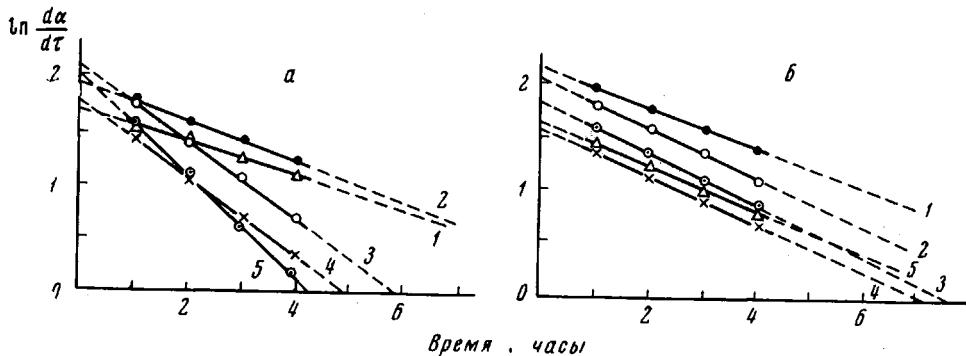


Рис. 3. Зависимость $\ln(\frac{d\alpha}{dt})$ от времени:
а — СКТВ-1: 1 — -45; 2 — -50; 3 — -60; 4 — -70; 5 — -80 и 5 — -90°; б — СКТВФ-803: 1 — -70;
2 — -80; 3 — -90; 4 — -100; 5 — -120°

таллизация в течение 10 мин. достигает максимума при температуре ниже -80 — 100° . Объясняется это, очевидно, тем, что при съемках при температурах ниже -80° за время порядка 10 мин. полностью протекает первичная кристаллизация, и достигнутые значения кристалличности характеризуют уровень, который можно достичь в результате одной только первичной кристаллизации.

Для изучения кинетики вторичной кристаллизации были построены изотермы этого процесса (рис. 2). Поскольку нижние кривые на рис. 1 связаны с первичной кристаллизацией, то мы строим изотермы вторичной кристаллизации, начиная с тех значений кристалличности, которые лежат на этой кривой. Как показали расчеты, все изотермы хорошо описываются уравнением

$$\alpha = \alpha_{\max} [1 - \exp(-k\tau)] + \alpha_0 \quad (1)$$

В этом уравнении α — значение кристалличности; α_0 — начальная величина кристалличности, определяемая по нижней кривой на рис. 1 и соответствующая, в основном, первичной кристаллизации; α_{\max} — максимально возможная величина кристалличности, достигаемая в результате вторичной кристаллизации; k — постоянная, τ — время.

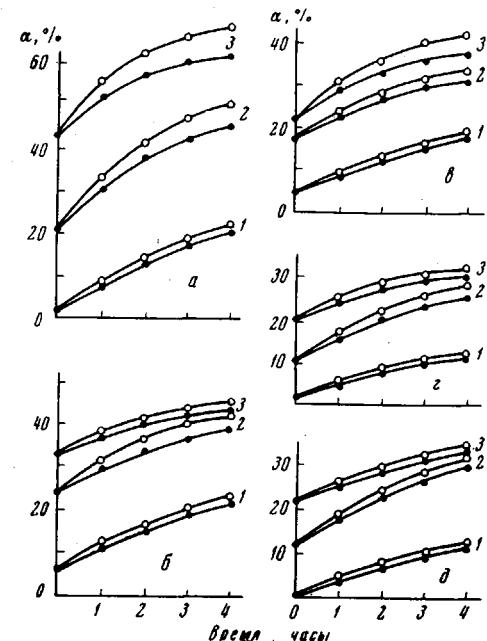


Рис. 4. Экспериментальные (●) и вычисленные (○) изотермы кристаллизации силоксановых каучуков:

а — СКТВ; б — СКТВ-1; в — СКТ: 1 — -45;
2 — -60; 3 — -80; 2 — СКТЭ; 3 — СКТВФ-803:
1 — -65; 2 — -80; 3 — -100°

Уравнение (1) аналогично уравнению Аврами для $n = 1$. Такое же уравнение для описания вторичной кристаллизации предложил Рыбни-

кари [6]. Если вычислить $\ln(da/dt)$, то из (1) следует, что:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(\alpha_{\max} k) - kt \quad (2)$$

На рис. 3 приведена вычисленная по экспериментальным данным зависимость $\ln(da/dt)$ от времени. Из рисунка видно, что все точки хорошо ложатся на прямые линии. Следовательно, для экспериментальных изотерм $\ln(da/dt)$ действительно является линейной функцией времени, и вся система изотерм может быть описана с помощью уравнения (1). Кривые, приведенные на рис. 3, были использованы для определения постоянных α_{\max} и k . Построенные с помощью этих постоянных теоретические кривые по (1), как видно из рис. 4, достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные изотермы кристаллизации.

Наибольшие отклонения теоретических кривых от экспериментальных изотерм отмечаются при

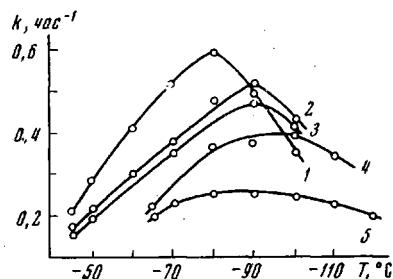


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости вторичной кристаллизации k от температуры для полимеров:

1 — СКТВ; 2 — СКТВ-1; 3 — СКТ; 4 — СКТЭ и 5 — СКТВФ-803

Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей степени кристалличности:
1 — через 10 мин.; 2 — через 4 часа после начала кристаллизации; 3 — $(\alpha_{\max} + \alpha_0)$ — максимально возможная степень кристалличности образца; а — СКТВ; б — СКТВ-1; в — СКТ; г — СКТЭ; д — СКТВФ-803

температурах, где скорости кристаллизации максимальны. Объясняется это тем, что при этих температурах (-70 — -90°) первичная и вторичная кристаллизации протекают одновременно, и величина α_0 , измеренная через 10 мин. после начала кристаллизации, включает в себя не только первичную кристаллизацию, но и часть вторичной, константа скорости которой при этих температурах достаточно велика.

Постоянную k в уравнении (1) по аналогии с процессами первичной кристаллизации, которые описываются по уравнению Аврами, можно назвать скоростью вторичной кристаллизации. На рис. 5 приведены кривые, характеризующие зависимость k от температуры для разных полимеров. Из этого рисунка видно, что константы скорости вторичной кристаллизации имеют максимум в области -80 — -100° , т. е. примерно там же, где достигает максимума скорость первичной кристаллизации. Выделяются данные, относящиеся к образцу СКТВФ-803, у которого k слабо зависит от температуры.

Другая постоянная уравнения (1) α_{\max} , которая также вычисляется с помощью рис. 3, характеризует вторичную кристаллизацию. Представляет интерес сумма $(\alpha_{\max} + \alpha_0)$, которая показывает максимально возможное значение кристалличности, которое может быть достигнуто при длительной кристаллизации. На рис. 6 показаны для сравнения величи-

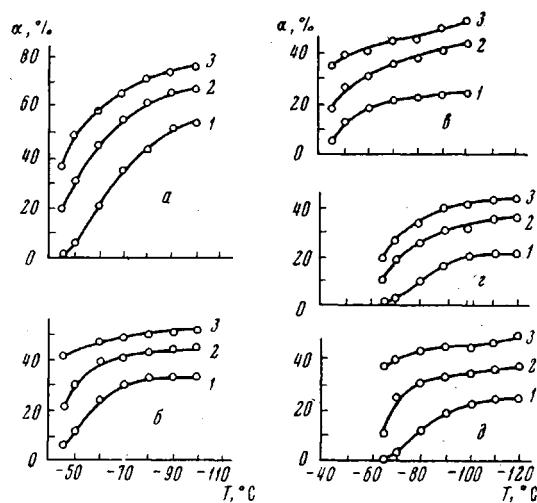


Рис. 6

ны α_0 , $(\alpha_{\max} + \alpha_0)$ и кривые, характеризующие уровень кристалличности, достигаемый за 4 часа. Величины $(\alpha_{\max} + \alpha_0)$ примерно на 8—10% превышают четырехчасовую кристалличность. Наибольшие значения $(\alpha_{\max} + \alpha_0)$ для исследованных полимеров у СКТВ (75%). Такая кристалличность может быть достигнута в результате кристаллизации приблизительно в течение 30 час. при -80° . Этот полимер вообще выделяется своим поведением при кристаллизации. Можно отметить, что нижняя кривая на рис. 1, а, характеризующая, в основном, первичную кристаллизацию, не достигает насыщения. Далее, из рис. 5 видно, что максимум k для этого полимера сдвинут в сторону более высоких температур по сравнению с остальными полимерами, для которых максимум k лежит при -90 — -100° .

Таким образом, полученные результаты по определению кристалличности при различных температурах и временах выдержки характеризуют процессы вторичной кристаллизации полисилоксанов. Для всех полимеров изотермы могут быть достаточно хорошо описаны с помощью уравнения (1). Как было показано Рыбникаржем [6], это уравнение хорошо описывает вторичную кристаллизацию полиэтилентерефталата. Известно также, что при описании вторичной кристаллизации в других случаях применяют более «пологие» кривые, характеризующие зависимость кристалличности от $\lg t$ и другие зависимости. Этот факт характеризует многообразие и сложность процессов длительной кристаллизации и упорядочения, которые, очевидно, могут протекать разными путями у полимеров различного химического строения.

Выводы

1. С помощью рентгенографического метода определения степени кристалличности изучена вторичная кристаллизация пяти полисилоксанов различного химического строения.

2. Выяснено, что процесс вторичной кристаллизации может быть описан уравнением Аврами при $n = 1$. Величины k , характеризующие скорость вторичной кристаллизации, находятся в пределах $0,2$ — $0,6$ час $^{-1}$ для различных полимеров при разных температурах.

3. Максимальные значения кристалличности, соответствующие для разных полимеров величинам от 40 до 75%, могут быть достигнуты при кристаллизации в течение 1 суток и более.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
14 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Damaschun, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.
2. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед. A11, 2444, 1969.
3. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 221.
4. Г. Цахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, 3.
5. В. А. Москаленко, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., A11, 383, 1969.
6. F. Rubnuya, J. Polymer Sci., A1, 2031, 1963.

X-RAU STUDIES OF SECONDARY CRYSTALLIZATION
IN SERIES OF SILOXANE RUBBERS
V. A. Moskalenko, D. Ya. Tsvankin, F. A. Galil-Ogly
Summary

The proposed earlier X-ray technique [5] for determination of polysiloxanes crystallinity has been applied to studies of secondary crystallization in polydimethylsiloxane and four other similar rubbers for 1, 2, 3 and 4 hours. Crystallization isotherms can be described with equation with the term $e^{-k\tau}$ (τ is time) similar to Avrahmi's equation. At temperatures close to ones of maximum crystallization rate primary and secondary crystallization occur simultaneously, the former is completed during 2—5 min. Parameter k of the secondary crystallization is equal to $0,2$ — $0,6$ hour $^{-1}$. Maximum crystallinity degrees (40—75%) can be achieved at crystallization during one day or more.