

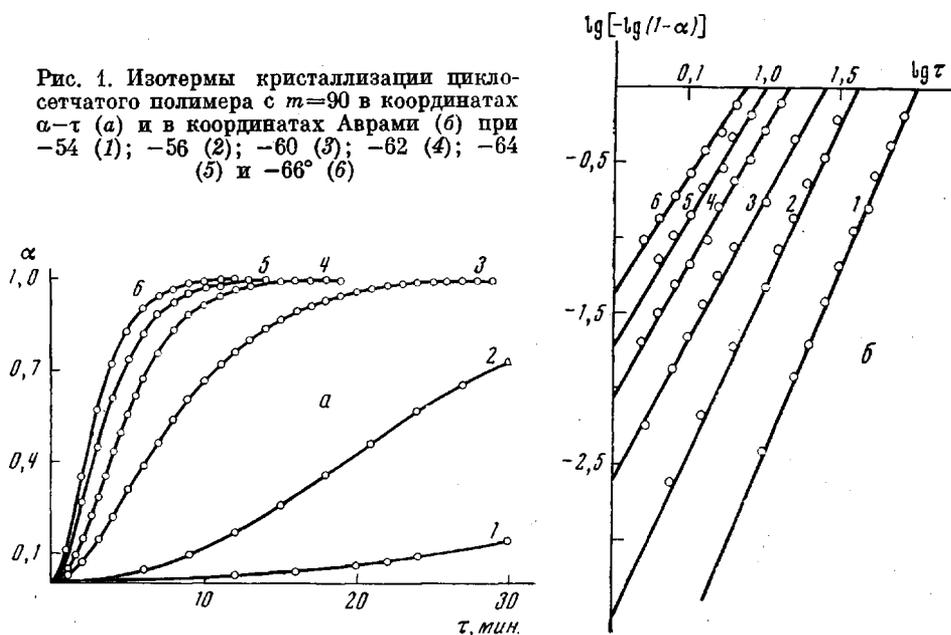
УДК 541.64:547.1'128:532.7

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИКЛОСЕТЧАТЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

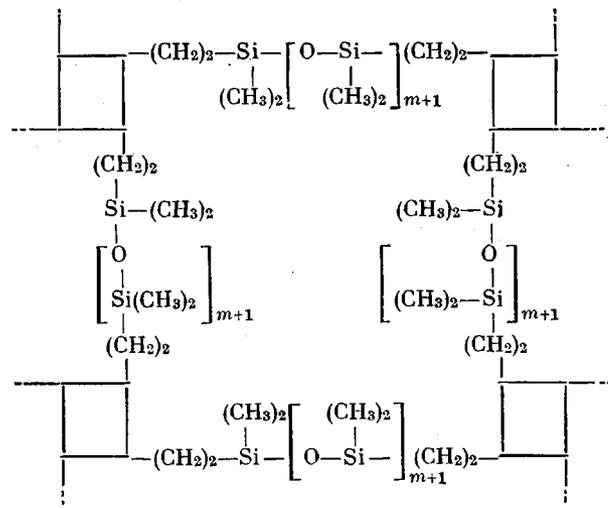
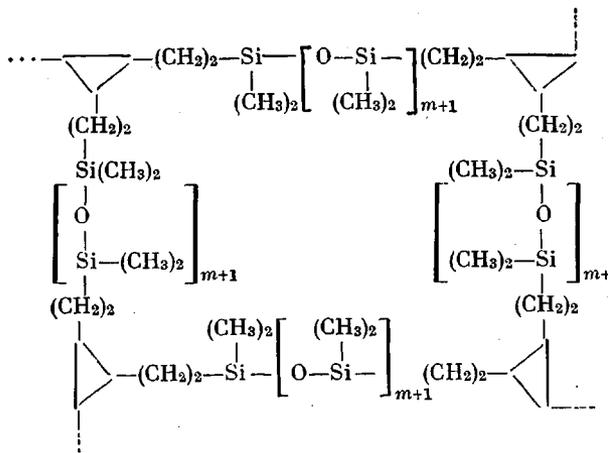
*В. Ю. Левин, Ю. Б. Годовский, Г. Л. Слонимский,
К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Любавская,
А. П. Малыгин*

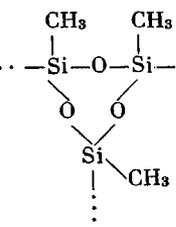
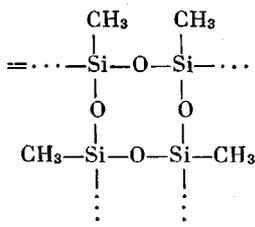
Исследована кинетика кристаллизации три- и тетрафункциональных циклосетчатых кремнийорганических полимеров. Получены количественные характеристики, описывающие процесс перехода в кристаллическое состояние, и энергетические параметры кристаллических образований. Экспериментальные результаты обсуждены в рамках теории Хоффмана — Лауритцена.

Исследованию кристаллизации полимеров посвящено большое количество работ. В последнее время интерес к работам такого рода повысился, что привело к появлению ряда теорий [1, 2] и большого количества экспериментальных данных. Следует отметить, что подавляющее большинство работ посвящено исследованию кристаллизации линейных полимеров. Ранее



[3] была подробно исследована кристаллизация линейного полидиметилсилоксана (ПДМС) и установлен ряд специфических особенностей, обуславливаемых, на наш взгляд, высокой сегментальной подвижностью макромолекул ПДМС. Представлялось интересным провести исследование кристаллизации сетчатых полиорганосилоксанов следующего строения:



где $m = 30, 40, 60, 90$; треугольники = ...  ...; квадраты = ...  ...

Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики кристаллизации проводили на микрокалориметрической установке, описанной в [4]. Методика проведения эксперимента и обработка полученных результатов не отличались от описанных в [3]. Как и в случае линейного ПДМС, кинетика кристаллизации всех исследованных сетчатых кремнийорганических полимеров до степеней превращения ~85–90% описывается уравнением Аврами $\alpha=1-e^{-k_0\tau^n}$ [3], где α — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению за время τ , k_0 — кон-

Таблица 1

Зависимость параметров Аврами k_0 , n и $\tau_{0,5}$ от температуры и расстояния между узлами для циклосетчатых кремнийорганических полимеров

t, °C	m = 90			m = 60			m = 40 **		
	-lg k ₀	n	τ _{0,5}	-lg k ₀	n	τ _{0,5}	-lg k ₀	n	τ _{0,5}
Тетрафункциональные									
-58	3	1,9	31	—	—	—	—	—	—
-60	2,63	2,02	17	2,9	2,1	22	—	—	—
-62	2	1,8	11	2,35	1,9	14	—	—	—
-64	1,47	1,8	5,4*	1,84	1,8	8,5	—	—	—
-66	1,26	1,8	4	1,58	1,7	7	—	—	—
-68	—	—	—	1,44	1,7	5,4	—	—	—
-70	—	—	—	1	1,7	3,4	3,36	2,1	34
-72	—	—	—	—	—	—	3,16	2,08	28
-74	—	—	—	—	—	—	3	2,1	22
-76	—	—	—	—	—	—	2,73	2,06	17
-80	—	—	—	—	—	—	2,2	2,01	10
Трифункциональные									
-54	3,64	2	57	—	—	—	—	—	—
-56	2,88	2	22	—	—	—	—	—	—
-58	2,28	1,86	—	3,75	2,08	52	—	—	—
-59	—	—	—	3,4	2,06	38	—	—	—
-60	1,75	1,8	7,5	—	—	—	—	—	—
-60,5	—	—	—	2,64	2	16,5	—	—	—
-62	1,36	1,8	4,5	2,37	2,02	12,5	—	—	—
-64	1,16	1,7	3,5	2,18	2,01	10	—	—	—
-66	0,98	1,7	2,7	1,76	1,9	7	—	—	—
-68	—	—	—	1,57	1,85	5,5	—	—	—
-70	—	—	—	1,31	1,85	4	—	—	—
-72	—	—	—	1,08	1,85	3	—	—	—
-73	—	—	—	—	—	—	3,16	2,08	31
-74	—	—	—	—	—	—	3,06	2,09	27
-75	—	—	—	—	—	—	2,8	2,1	23
-76	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-78	—	—	—	—	—	—	2,74	2,1	16

* При временах полукристаллизации, меньших 5 мин., точность определения параметров n и k уменьшается.

** Для трифункционального полимера $m = 30$.

станта скорости кристаллизации, n — параметр, характеризующий тип растущих структур (рис. 1) [3]. Выше указанных степеней превращения наблюдается некоторое отклонение экспериментальных точек от уравнения Аврами. В табл. 1 приведены значения параметров Аврами k_0 , n и полупериодов кристаллизации $\tau_{0,5}$, характеризующих процесс кристаллизации исследованных сетчатых полиорганосилоксанов. Как и в случае линейных ПДМС [3], полиалюмоорганосилоксанов, полититаноорганосилоксанов [5] и полидиметилсилоксанов, вулканизованных перекисью кумила [6], параметр n близок к двум, что отвечает для калориметрических исследований

Таблица 2

Энергии торцевых поверхностей кристаллита и работа складывания макромолекул

Параметры	ПДМС	Трифункциональная сетка			Тетрафункциональная сетка			Полиэтилен [10]	Полипропилен [14]
		$m = 90$	$m = 60$	$m = 30$	$m = 90$	$m = 60$	$m = 40$		
σ_e , эрг/см ²	7,4	8,9	11,6	18,2	10,2	11,6	20,6	57	44,5
q , ккал/моль	2,3	2,58	3,6	5,65	3,17	3,65	6,4	3,02	4,65
$T_{пл}$, °К	233	233	—	—	—	—	—	415	449

Таблица 3

Энергии торцевых поверхностей кристаллита и работа складывания макромолекул циклосетчатых полимеров и вулканизатов с учетом и без учета транспортного члена

ПДМС		Вулканизаты						Циклосетчатые полимеры					
		$m = 250$		$m = 900$		$m = 3200$		$m = 90$		$m = 60$		$m = 30$	
σ_e , эрг/см ²	q , ккал/моль												
7,4(3,5)	2,3(1,09)	7,4(3,2)	2,3(1,0)	4,2(2,7)	1,6(0,84)	4,0(2,4)	1,4(0,79)	3,7	1,15	5,6	1,7	7,8	2,4

Примечание. Цифры в скобках — величины без учета транспортного члена.

росту сферолитов, построенных из пластинчатых кристаллитов [7]. Из рассмотрения параметров, характеризующих скорость кристаллизации, видно, что начиная с $m=90$ как для три-, так и для тетрафункциональных полимеров, наблюдается понижение скорости кристаллизации по сравнению с линейным ПДМС, причем для тетрафункциональных полимеров понижение скорости кристаллизации более резкое, чем для трифункциональных. Следует иметь в виду, что речь идет об абсолютных различиях в скоростях кри-

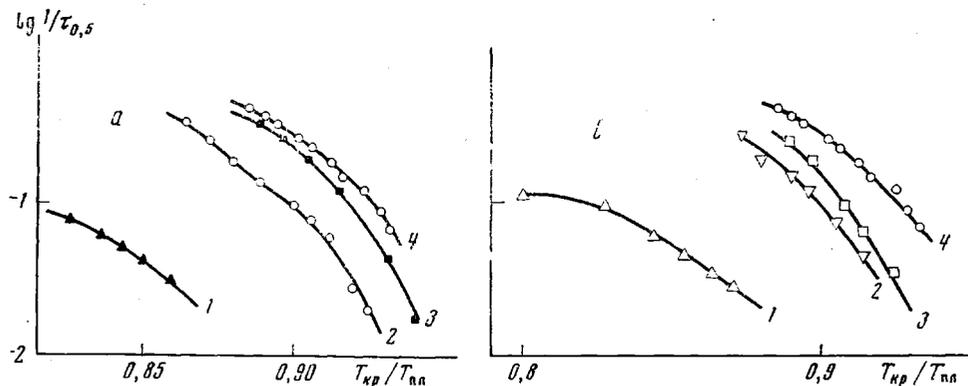


Рис. 2

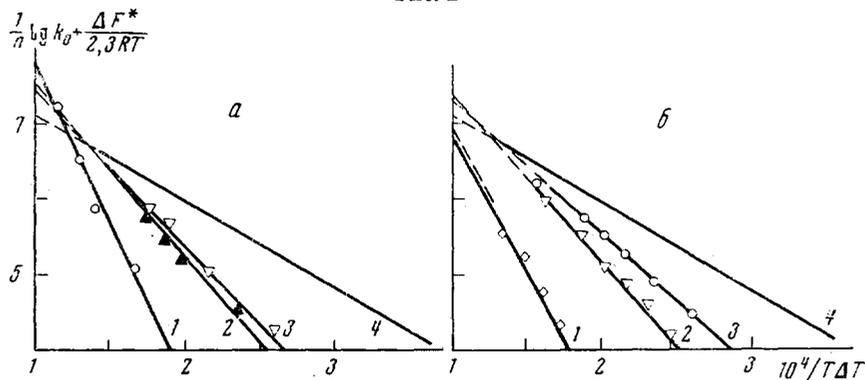


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\lg 1/\tau_{0,5}$ от $T_{кр}/T_{пл}$ для трифункциональных (а) и тетрафункциональных циклосетчатых полимеров (б) при $m=30$ (1); 60 (2); 90 (3) и для ПДМС (4)

Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{n} \lg k_0 + \frac{\Delta F^*}{2,3RT}$ от $\frac{1}{T\Delta T}$ для трифункциональных (а) и тетрафункциональных циклосетчатых полимеров (б)

сталлизации, поскольку температура плавления $T_{пл}$ для всех исследованных полимеров одна и та же и равна $\sim -43^\circ$. $T_{пл}$ определяли по положению максимума эндотермического пика на кривой температурной зависимости теплоемкости. С уменьшением величины m скорость кристаллизации резко понижается, что приводит к смещению температурного интервала кристаллизации в область более низких температур (рис. 2). Теоретическое рассмотрение температурной зависимости константы скорости кристаллизации полимеров k_0 показывает, что она должна описываться кривой с максимумом [8], причем, как показано в [9], положение максимума определяется тем, что для всех полимеров отношение $T_{кр}/T_{пл}$ составляет $\sim 0,8$, т. е. максимальная скорость кристаллизации исследуемых полимеров должна наблюдаться и наблюдается при -84° . По мере уменьшения величины m период кристаллизации при этой температуре растет от 35–40 сек. для ПДМС

до 10 мин. для трифункционального полимера с $m=30$ и для тетрафункционального с $m=40$. Как показано в [5], зависимость скорости кристаллизации полиалюмоорганосилоксанов от величины m имеет примерно такой же характер: понижение скорости кристаллизации наблюдается при значениях $m \sim 80$.

Представляется интересным сопоставить полученные результаты с теоретическими представлениями о скорости роста кристаллической фазы в полимерах. Как уже указывалось, значение параметра $n=2$ отвечает при гетерогенном характере зародышеобразования, росту пластинчатых кристаллитов. Воспользуемся теоретическим соотношением, подробно описанным в [10]

$$\frac{1}{n} \lg k_0 + \frac{\Delta F^*}{2,3RT} = A - \frac{k_g}{2,3T\Delta T}, \quad (1)$$

где $A = \lg(\omega_0 \sqrt{lMl})$, $\omega_0 = b_0 \frac{kT}{h}$ (b_0 — толщина вторичного зародыша, ω_0 — параметр кристаллической решетки, h — постоянная Планка), M — число гетерогенных центров роста в единице объема, l — толщина пластинчатого кристаллита, $k_g = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_{пл}^0}{kQ}$, σ и σ_e — поверхностные энергии боковых и торцевых поверхностей кристаллита соответственно, $T_{пл}^0$ — равновесная температура плавления, k — постоянная Больцмана, Q — теплота плавления; T — абсолютная температура кристаллизации; ΔT — степень переохлаждения; ΔF^* — кажущаяся энергия активации процесса переноса сегментов макромолекулы из расплава на поверхность кристалла.

Выражение для ΔF^* получено из хорошо известного эмпирического соотношения [11]

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_c)} = \frac{-C_1^g(T - T_c)}{C_2^g + T - T_c} \quad (2)$$

В приближении C_1^g и C_2^g рассматриваются как универсальные константы, равные 17,44 и 51,60 соответственно [12]. Следует, однако, иметь в виду, что величины этих коэффициентов, особенно C_2^g несколько меняются при переходе от одного полимера к другому. Тем не менее вид уравнения (2) соответствует данным, полученным для многих различных систем в интервале температур от T_c до T_c+100 . От уравнения (2), подставив $C_1^g=17,44$ и $C_2^g=51,60$, легко перейти к выражению для ΔF^* [10]

$$\Delta F^* = \frac{4120T}{51,6 + T - T_c} \quad (3)$$

Подставив выражение (3) в уравнение (1), получим

$$\frac{1}{n} \lg k_0 + \frac{4120}{2,3R(51,6 + T - T_c)} = A - \frac{k_g}{2,3T\Delta T} \quad (4)$$

Уравнение (4) дает возможность, воспользовавшись экспериментальными данными, приведенными в табл. 1, рассчитать величину произведения $\sigma\sigma_e$. Значение σ определяли из соотношения $\sigma=0,1Qb_0$, а работу складывания макромолекул q из соотношения $q=2a_0b_0\sigma$ [10], где a_0 и b_0 — параметры кристаллической решетки. Отметим, что для всех исследованных полимеров тип кристаллической решетки сохраняется неизменным и не отличается от решетки ПДМС. Из рис. 3 видно, что по мере сближения узлов, т. е. уменьшения величины m , наклон прямых изменяется, что определяет изменение величины σ_e , а также величины q . В табл. 2 приведены значения величин σ_e и q для ПДМС и циклосетчатых полимеров с различными значениями m . При расчете использовали следующие параметры: $a_0=13 \cdot 10^{-8}$ см, $b_0=8,3 \cdot 10^{-8}$ см [13], $Q_{пл}=6,27 \cdot 10^8$ эрг/см³, $T_c=148^\circ$ К,

$T_{пл} = 233^\circ \text{ К}$, $\sigma = 5,2 \text{ эрг/см}^2$. Для сравнения в таблице приведены данные для полиэтилена [10] и полипропилена [14].

Из рис. 4 видно, что уменьшение m приводит к увеличению величины торцевой поверхностной энергии и работы складывания макромолекул q . Резкое увеличение σ_e и q происходит, начиная со значений m порядка 50. По виду представленных кривых можно заключить, что при переходе от $m=30$ к $m=20$ произойдет очень большое изменение величины σ_e и q . (Кривые экстраполируются практически в бесконечность.) Это, безусловно, должно отвечать прекращению кристаллизации при переходе к полимерам

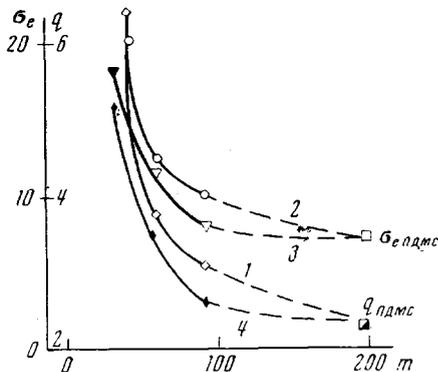


Рис. 4. Зависимость q (1, 3) и σ_e (2, 4) от m для тетрафункциональных (1, 2) и трифункциональных циклосетчатых полимеров (3, 4)

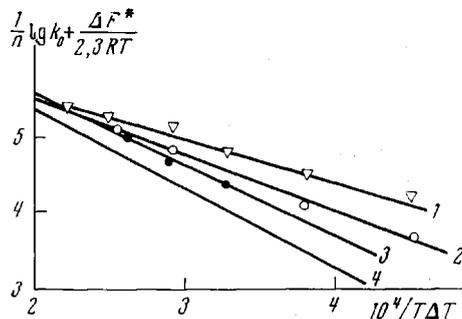


Рис. 5. Зависимость $\frac{1}{n} \lg k_0 + \frac{\Delta F^*}{2,3RT}$ от $\frac{1}{T\Delta T}$ для ПДМС, вулканизованных перекисью кумила при $m=3200$ (1); 900 (2); 250 (3) и для ПДМС (4)

с $m \sim 20-25$. Действительно, такие полимеры не кристаллизуются. Следует отметить, что при уменьшении расстояния между узлами в сетке кристаллизация может протекать без складывания макромолекул, которое, по-видимому, имеет место при кристаллизации ПДМС и сеток с малой концентрацией узлов. Увеличение значений σ_e при уменьшении расстояний между узлами согласуется с этим представлением. Однако отсутствие прямых структурных данных не позволяет сделать однозначный выбор между этими двумя возможностями.

Ранее нами было проведено подробное исследование кинетики кристаллизации полидиметилсилоксанов, вулканизованных перекисью кумила [6], и показано, что при очень малых концентрациях поперечных связей скорость кристаллизации значительно выше, чем у невулканизованных ПДМС. Представляется интересным провести анализ полученных экспериментальных данных с позиций, рассматриваемых в настоящей работе. В этом случае мы имеем широкий набор данных по сетчатым кремнийорганическим полимерам, начиная от полимеров с очень высокой концентрацией поперечных связей (через 30 звеньев SiO) до полимеров с очень низкой концентрацией поперечных связей (через 3000 звеньев). Параметры уравнения Авраами, на основании которых рассчитаны величины σ_e и q для полидиметилсилоксановых эластомеров, вулканизованных перекисью кумила, приведены в [6]. Для расчета величин σ_e и q использовали те же исходные параметры (a_0 , b_0 , $Q_{пл}$, $T_{пл}^\circ$), что для ПДМС, а также три- и тетрафункциональных циклосетчатых полимеров. Идентичность кристаллографически решетки показана рентгенографически; $Q_{пл}$ и $T_{пл}^\circ$ — калориметрически.

Из рис. 5 видно, что начиная от $m=250$ до 3200, наклон прямых, обуславливающих величины параметров σ_e и q , по мере увеличения m несколько уменьшается. Величина этого изменения, однако, существенно ниже,

чем для полимеров с высокой концентрацией поперечных связей (табл. 3, рис. 6).

Таким образом, как и в случае три- и тетрафункциональных полимеров изменение концентрации поперечных сшивок (при их невысокой концентрации) приводит к изменению энергетических параметров кристаллизации. При частых сшивках эти параметры значительно выше, чем у ПДМС, при редких несколько ниже (рис. 7). Следует, однако, иметь в виду некоторую условность приведенной зависимости, которая определяется тем фактом, что она описывает поведение сетчатых кремнийорганических полиме-

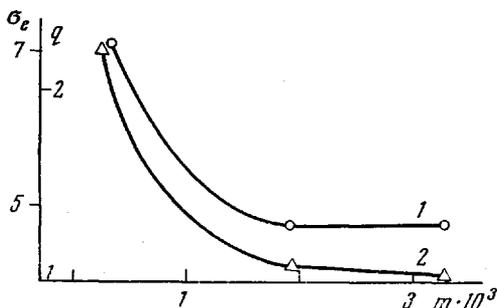


Рис. 6

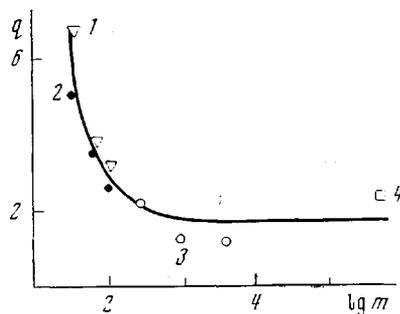


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость величины σ_e (1) и q (2) от m для вулканизованных ПДМС
Рис. 7. Зависимость q от $\lg m$ для тетрафункционального (1) и трифункционального полимеров (2); вулканизатов (3) и ПДМС (4)

ров, несколько отличающихся по своему химическому строению. Кроме того, вследствие ряда методических трудностей исследование процесса кристаллизации проводили в сравнительно узком интервале температур, что, естественно, понижает точность определения σ_e и q . Поэтому, исходя из незначительного различия величин σ_e и q для вулканизованных полимеров и ПДМС, нельзя сделать определенные выводы о влиянии редких сшивок на энергетические параметры кристаллизации. Скорее всего введение редких межмолекулярных связей не влияет на энергетические параметры кристаллизации.

Представляется, однако, интересным провести анализ причин, приводящих к некоторому увеличению энергетических параметров кристаллизации у сетчатых полимеров с высокой концентрацией поперечных сшивок. Как видно из соотношения (4), наклон прямых на рис. 3, определяющий значения параметров σ_e и q , обуславливается двумя факторами: температурной зависимостью константы скорости кристаллизации k_0 и температурной зависимостью энергии активации переноса сегментов макромолекулы из расплава на поверхность кристаллита ΔF^* .

Рассмотрим зависимости, представленные на рис. 3 и 5 без учета транспортного члена, или, что то же самое, будем считать величину ΔF^* постоянной, не зависящей от температуры. Тогда соотношение (4) запишется в виде

$$\frac{1}{n} \lg k_0 = A_0 - \frac{k_g}{2,3T\Delta T}, \quad (5)$$

где

$$A_0 = \lg(\omega_0 \sqrt{\pi M l}) + \frac{\Delta F^*}{2,3RT} = A + \frac{\Delta F^*}{2,3RT}$$

На рис. 8 представлены зависимости $\frac{1}{n} \lg k_0$ от $\frac{1}{T\Delta T}$ для ПДМС; ПДМС, вулканизованных перекисью кумила, а также для три- и тетрафунк-

циональных полимеров. Рассчитанные из представленных прямых значения σ и q без учета транспортного члена представлены в табл. 3.

Из сопоставления результатов, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что без учета транспортного члена энергетические параметры существенно ниже. Из рис. 9 видно, что для ПДМС, а также для вулканизованных полидиметилсилоксановых эластомеров с невысокой концентрацией сшивок величина q близка к единице, что хорошо согласуется с теорией, согласно которой

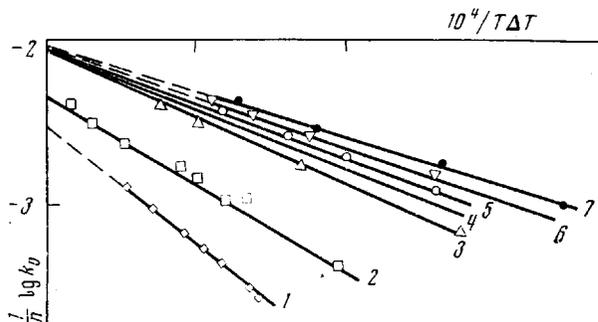


Рис. 8. Зависимость $\frac{1}{n} \lg k_0$ от $\frac{1}{T\Delta T}$ для $m=30$ (1); 60 (2); 90 (3); 250 (5); 900 (6); 3200 (7) и для ПДМС (4)

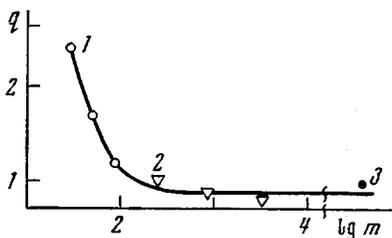


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость q , рассчитанной без учета транспортного члена, от $\lg m$ для циклосетчатых полимеров (1); вулканизатов (2) и ПДМС (3)

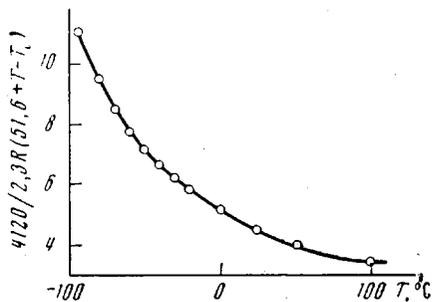


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость величины $4120/2.3R(51.6+T-T_c)$ от температуры

в зависимости от гибкости макромолекул величина q должна лежать в пределах от 1 до 10 ккал/моль. Для три- и тетрафункциональных полимеров с частыми сшивками наблюдается заметное возрастание энергетических параметров, рассчитанных без учета транспортного члена.

В [10, 14] показано, что транспортный член практически не влияет на энергетические параметры кристаллизации полиэтилена и полипропилена.

В случае же полимеров, исследуемых в настоящей работе, вклад транспортного члена очень существен. Для того чтобы проанализировать это различие, построим температурную зависимость входящей в соотношение (4)

величины $\frac{4120}{2.3R(51.6+T-T_c)}$, которую обозначим через f . Из рис. 10 видно,

что по мере уменьшения температуры величина df/dT увеличивается. Отметим, что верхняя область применения уравнения Вильямса — Ланделла — Ферри ограничивается температурой T_c+100° [15]. Данные, приведенные в [10, 14], получены при расчете энергетических параметров в области значительно более высоких температур (т. е. в области, где df/dT мала), чем для сетчатых полиорганосилоксанов и ПДМС. Таким образом, если при-

нять во внимание смещение температурного интервала кристаллизации в область более низких температур при частых сетках и в область более высоких — при редких и тот факт, что весь температурный интервал кристаллизации исследуемых кремнийорганических полимеров лежит в области резкой зависимости df/dT от T , становится понятным существенный вклад транспортного члена в значения параметров σ_e и q . Физический смысл такого вклада, однако, неясен, так как в настоящее время не существует теории, связывающей молекулярные процессы, происходящие при кристаллизации (например, складывание макромолекулы), с актом переноса сегмента макромолекулы из аморфной фазы на поверхность кристаллита.

Как указывалось выше, зависимость энергетических параметров кристаллизации от расстояния между узлами сетки сохраняется и без учета транспортного члена, т. е. определяется либо температурной зависимостью скорости образования зародышей, либо температурной зависимостью скорости их роста. Таким образом, наличие межмолекулярных связей (при их достаточно высокой концентрации), которые уменьшают подвижность макромолекулы, приводит не только к изменению кинетики кристаллизации, но и к изменению энергетических параметров кристаллических образований.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, J. Res. Nat. Bur. Standards, A64, 73, 1960.
2. J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, E. Passaglia, G. S. Rass, L. J. Frolen, J. J. Weeks, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 564, 1969.
3. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
4. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
5. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., A9, 27, 1967.
6. В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A12, 2588, 1970.
7. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1967.
9. Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., A11, 2129, 1969.
10. J. D. Hoffman, SPE Trans, 1964, 315.
11. А. Гобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
12. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
13. W. F. Dama shun, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.
14. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A11, 1285, 1969.
15. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.