

УДК 541.64:532.78:547.4'128

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ
И СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

*Чистов С.Ф., Левина О.И., Лебедева Н.Е.,
Скороходов И.И.*

Изучены закономерности кристаллизации линейных полидиметилсилоксанов и разветвленных полиметилсилоксанов, полидиметилметилфенил-, полидиметилметилэтил- β -адамантисилоксанов. В области $M_n = 1800-2400$ обнаружен минимум скоростей кристаллизации линейных полидиметилсилоксанов, который можно связать с переходом от кристаллов с вытянутыми цепями к складчатым кристаллам. Анализ связи кристаллизуемости полисилоксанов с их строением показывает, что образование складчатых кристаллов в этих полимерах происходит в том случае, если средняя длина складки, образуемой ненарушенным участком диметилсилоксановой цепи, составляет не менее 30 силоксановых связей.

Известно, что полиметилсилоксаны обладают уникальным в практическом отношении сочетанием свойств: весьма низкая температура стеклования и химическая инертность сочетаются с высокой термостабильностью и минимальным среди известных полимеров температурным коэффициентом вязкости. Однако применение полиметилсилоксанов в устройствах, длительное время работающих при низких температурах, ограничено высокой склонностью этих полимеров к кристаллизации. Изучению процесса кристаллизации полиметилсилоксанов посвящено довольно много работ [1-4]. Тем не менее не проведено систематического изучения кинетики этого процесса в широких диапазонах температур кристаллизации и ММ. Выводы работ [2, 4] относительно значения ММ, при которой происходит изменение морфологии кристаллов, не согласуются между собой, не изучено количественно влияние различных нарушений регулярности силоксановой цепи (за счет введения ветвлений или гетерозвеньев с различными органическими радикалами) на процесс кристаллизации.

Цель настоящей работы — обобщение выполненных ранее исследований кинетики процесса кристаллизации линейных полидиметилсилоксанов для уточнения положения области ММ, в которой происходит изменение морфологии кристаллов, и исследований влияния различных нарушений регулярности силоксановой цепи на склонность полимеров к кристаллизации с тем, чтобы установить минимальное количество таких нарушений, достаточное для подавления процесса кристаллизации.

Исследовали полидиметилсилоксаны линейного строения со среднечисленной молекулярной массой $M_n = 660-50\,600$ и коэффициентом полидисперсности от 1,06 до 4, полидиметилметилфенилсилоксаны с $M_n = 9300-29\,000$ и содержанием метилфенилсилоксивеньев до 24 мол.%, полидиметилметилэтил- β -адамантисилоксаны с $M_n = 3800-26\,000$ и содержанием метилэтил- β -адамантисилоксивеньев до 5,9 мол.%, а также разветвленные полиметилсилоксаны с $M_n = 2400-8000$ и содержанием разветвляющих метилтрисилоксивеньев до 9 мол.%.

Полидиметилсилоксаны с $M_n = 11\,000$ и менее, все разветвленные полиметилсилоксаны, а также полидиметилметилэтил- β -адамантисилоксан с $M_n = 3850$ получали гидролитической поликонденсацией смеси хлорсиланов соответствующего состава с последующей каталитической перегруппировкой (катализатор — активированный бентонит марки «асканит») и вакуумной разгонкой; остальные полимеры получали каталитической полимеризацией смесей октаметилциклотетрасилоксана и гексаметилдисилоксана с добавками (для сополимеров) trimethyltrifluorophenylcyclotrisiloxane или trimethyltriethyl- β -адамантилциклотрисилоксана (катализатор — масляная форма гидроксида тетраметиламмония СТМА-МТ) с последующей вакуумной разгонкой¹.

¹ Синтез проведен Соболевской Л. В., Никулиной Л. С., Добронинской Е. К., Коноваловой Л. В., Назаровой Д. В.

Идентификацию образцов проводили, определяя их M_n методами криоскопии, збуллиоскопии и осмометрии, а также (для линейных полидиметилсилоксанов) отношение \bar{M}_w к M_n методом гель-проникающей хроматографии². В линейных полидиметилсилоксанах контролировали наличие метилтрисилоксигрупп, а в разветвленных полидиметилсилоксанах определяли содержание триметилсилокси-, диметилсилокси- и метилсилоксигрупп, используя метод ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{29}Si [5]. По полученным для разветвленных полимеров данным рассчитывали средние количества моно-(M), ди-(D), трифункциональных групп (T) и внутренних циклов (P), приходящихся на одну в общем случае циклонинейную разветвленную молекулу, решая систему уравнений, связывающих указанные величины друг с другом (для указанной модели молекулы) и с определяемыми в экспериментах концентрациями моно- и трифункциональных групп [5]

$$\left\{ \begin{array}{l} 81,2 \cdot \bar{M} + 74,1 \cdot \bar{D} + 67,1 \cdot \bar{T} = \bar{M}_w \\ \bar{M}/(\bar{M} + \bar{D} + \bar{T}) = [M] \\ \bar{T}/(\bar{M} + \bar{D} + \bar{T}) = [T] \\ \bar{M} = 2 + \bar{T} - \bar{D} \end{array} \right.$$

Погрешность определения концентрации функциональных групп не превышала 0,5 мол. %.

Кроме того, рассчитывали среднее количество диметилсилоксигрупп в линейном участке цепи. Для модели циклонинейной разветвленной молекулы это число равно отношению $\bar{D}/(\bar{M}+\bar{T}-1+\bar{P})$. Справедливость такой модели подтверждается тем обстоятельством, что в полидиметилсилоксанах содержание гидроксильных группировок (в принципе могущих замещать монофункциональные триметилсилоксизвенья) обычно не превосходит тысячных долей вес. %, т. е. очень мало, а содержание примесей низкомолекулярных циклов (как показал выборочный контроль образцов, проведенный методом газожидкостной хроматографии³), среди которых обнаруживали три- и тетрасилоксаны, не превосходит в сумме 0,3 мол. %.

Содержание гетерозвеньев в сополимерах определяли методом ПМР.

Кинетику кристаллизации изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии в калориметре с постоянной времени ячейки 40–50 с, чувствительностью по тепловому потоку 0,5 мВт, погрешностью определения температуры 0,5° и нестабильностью терmostатирования не более 0,02°. Образцы (0,2–1 г), предварительно выдержаные при комнатной температуре, помещали в калориметр, в котором установилась заданная температура. Переходный процесс начинали регистрировать при разности температур образца и эталона 2–3°, в этой области аппроксимировали его одной экспоненциальной функцией, от которой и отсчитывали сигнал, соответствующий тепловому эффекту процесса кристаллизации, принимая за начало выдержки момент времени, когда разность температур образца и эталона станет равна 0,25°. Такая процедура позволяла получать воспроизводимые результаты при полных временах процесса кристаллизации от ~10 мин до 4–6 ч.

Склонность полимеров к кристаллизации изучали качественно, записывая дифференциально-термические кривые нагревания образцов со скоростью 1,5 град/мин (после предварительного охлаждения до –160° с той же скоростью). В том случае, если на дифференциально-термической кривой отсутствовал эндотермический эффект плавления, образец не считали склонным к кристаллизации (разрешение по величине степени кристалличности в этом случае, судя по энталпии плавления полидиметилсилоксана [6], составляло ~0,5%). Выборочный контроль показал, что в этом случае эффект плавления отсутствует и после 2–4 ч выдержки образцов при –90° (в этой области температур следует ожидать максимальных скоростей кристаллизации полидиметилсилоксанов [4]), а также не происходит никаких изменений подвижности и внешнего вида образцов в течение недельной выдержки в сухом льду при –78°.

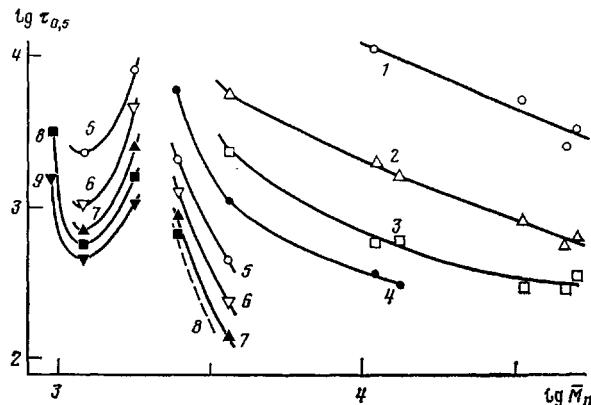
Зависимость степени завершенности процесса кристаллизации α от времени для всех кристаллизующихся полимеров хорошо аппроксимировалась уравнением Аврами ($\alpha=1-\exp(-k\tau^n)$) при значениях показателя степени n от 2 до 3,5, зависящих от ММ и температуры кристаллизации. Соответствующие сведения для линейных полидиметилсилоксанов приведены в табл. 1. Кристаллизации образца с $\bar{M}_n=660$ не наблюдали. Кристаллизация образцов с $\bar{M}_n \leq 2400$ с заметной скоростью происходила ниже –70°, причем для низкомолекулярных образцов значения n были близки к 2 и не зависели от температуры. Для образца с $\bar{M}_n=1800$ значения n увеличивались от 2,3 до 2,6 при уменьшении температуры от –80 до

² Определения выполнены Волковой Р. В. и Тимоховой Е. П.

³ Анализ выполнен Вовшиным Э. И.

-90° , а затем в интервале от -91 до -94° возрастали до $\sim 3,2$. Для полимеров с большей ММ значения n были близки к 3 при максимальной температуре, при которой кристаллизация протекала с заметной скоростью и уменьшались с увеличением ММ и понижением температуры кристаллизации (табл. 1).

Кроме изменения поведения n в интервале \bar{M}_n от 1800 до 2400 наблюдался минимум скорости кристаллизации (рисунок), обычно связываемый с изменением морфологии кристаллов [2]. Таким образом, в сравнительно



Зависимость времени полупревращения процесса кристаллизации при -55 (1), -60 (2), -65 (3), -70 (4), -75 (5), -80 (6), -85 (7), -90 (8) и -95° (9) от \bar{M}_n линейных полидиметилсилоанов

узкой области значений \bar{M}_n происходит изменение поведения значений показателя степени в уравнении Аврами, наблюдается минимум скоростей валовой кристаллизации и перегиб на зависимости $1/T_{\text{пл}}$ от $1/\bar{M}_n$ ($T_{\text{пл}}$ — абсолютная температура окончания плавления кристаллов). Такой же перегиб обнаружен в работе [4] при $\bar{M}_n=2000$. Совокупность этих фактов позволяет заключить, что в интервале значений $\bar{M}_n=1800-2400$ и температур кристаллизации выше $\sim -90^\circ$ (табл. 1) происходит, по-видимому, изменение морфологии кристаллов: при меньших ММ образуются, вероятно, кристаллы с вытянутыми цепями, при больших — складчатые кристаллы.

Полученные в данной работе значения n и $\tau_{0,5}$ ($\tau_{0,5}$ — время полупревращения процесса кристаллизации) близки к полученным в работе [1],

Таблица 1

Значения параметра n в уравнении Аврами для образцов линейных полидиметилсилоанов различных ММ и ММР в зависимости от температуры кристаллизации

\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	n при температуре кристаллизации, $^\circ\text{C}^a$							
		-55	-60	-65	-70	-80	-90	-100	-110
660	1,06								
960	1,09	—	—	—	—	—	2,1	2,0	2,0
1 120	1,15	—	—	—	—	2,0	2,0	—	—
1 800	1,3	—	—	—	—	2,3	2,6	3,2	—
2 430 *	1,4	—	—	—	—	2,8	2,7	2,3	—
3 600	1,7	—	3,3	3,4	3,2	2,2	—	—	—
11 000	1,4 **	2,9	2,9	2,8	—	—	—	—	—
13 200	2,0	—	2,8	2,6	2,4	—	—	—	—
32 900	1,4	2,9	2,4	<2	—	—	—	—	—
45 600	2,6	2,7	2,4	1,9	—	—	—	—	—
50 600	4,1	2,6	2,4	<2	—	—	—	—	—

* Образец содержал 1,6 мол.% метилтрисилоксизенов.

** Значение \bar{M}_w оценено по ньютоновской вязкости образца и результатам работы [7].

а положение минимума скоростей кристаллизации отличается от полученного в работе [2] (вблизи $\bar{M}_n=6000$), в которой изучали скорость роста кристаллов микроскопическим методом. Это различие может быть следствием как различия изученных процессов (валовая кристаллизация в данной работе и кристаллизация в тонких слоях в [2]), так и измеренных параметров (скорость валовой кристаллизации и скорость роста кристаллов соответственно); могло проявиться и различие свойств образцов, идентификация которых в работе [2] не описана.

Результаты исследования функционального состава и склонности к кристаллизации разветвленных полиметилсилоксанов [5] сведены в табл. 2. Там же приведены результаты расчета средних чисел группировок различной функциональности и внутренних циклов, приходящихся на одну молекулу, а также средней длины линейного участка цепи. Видно, что кристаллизации не наблюдается в полимерах, все молекулы которых содержат ветвлений в таком количестве, что средняя длина линейного участка цепи составляет менее 30 силоксановых связей. Были проведены исследования склонности к кристаллизации смесей линейных и разветвленных полиметилсилоксанов примерно с одинаковым значением \bar{M}_n , составленных таким образом, чтобы концентрация разветвляющих метилсилоксигрупп в смеси составляла не менее 6 мол.-% (как видно из табл. 2, в этом случае кристаллизации разветвленных полиметилсилоксанов не наблюдается). Результаты дифференциально-термического анализа и визуального наблюдения за такими смесями в процессе их выдержки в сухом льду свидетельствуют о кристаллизации линейных молекул: величина эндотермического эффекта на дифференциально-термических кривых, записанных при сканировании образцов смесей со скоростью 1,5 град/мин, и объем образовавшейся при выдержке в сухом льду кристаллической фазы примерно соответствовали содержанию в смеси линейных молекул.

Результаты изучения склонности сополимеров к кристаллизации приведены в табл. 3. Видно, что кристаллизация полидиметилметилфенилсилоксанов подавляется при содержании гетерозвенев 6,5 мол.-% и более, что соответствует средней длине диметилсилоксанового участка цепи между гетерозвенями (при условии их статистического расположения) равной ~30 силоксановым связям и менее. Этот результат противоречит данным работы [1], в которой с использованием рентгенофазового анализа было показано, что диметилсилоксановый каучук с номинальным содержанием метилфенилсилоксизвеньев 8 мол.-% с заметной скоростью кристаллизуется уже при -70° (после 10 мин выдержки при этой температуре степень кристалличности составляла несколько процентов). Такое отличие может быть связано либо с отклонением реального состава кау-

Таблица 2
Результаты исследования состава, M_n и T_c кристаллизующихся и некристаллизующихся разветвленных полиметилсилоксанов

\bar{M}_n	T_c $^\circ$	[T]		М	Д	Т	С	Д:Т	$\frac{Д}{М+Т+С}$
		[M]	мол.-%						
Кристаллизующиеся									
3 570	-128	0,6	3,2	1,5	46	0,3	0,3	153	42
4 700	—	0,8	2,9	1,8	61	0,5	0,3	122	38
2 430	-134	1,6	7,7	2,5	29	0,5	0	59	28
4 200	—	1,6	4,3	2,4	53	0,9	0,3	59	20
6 850	-127	2,9	4,1	3,4	86	2,7	0,6	32	15
5 600	-126	3,2	4,0	3,0	70	2,2	0,6	32	15
Некристаллизующиеся									
2 650	-132	3,0	8,7	3,1	31	1,1	0	29	14
3 080	-122	6,2	8,3	3,4	35	2,6	0,6	14	6
2 720	-122	7,8	7,4	2,7	31	2,9	1,1	11	5
8 060	-123	6,8	4,8	5,2	96	7,4	2,1	13	6

Таблица 3

**Содержание гетерозвеньев [Г] и некоторые свойства сополимеров
на основе полиметилсилоксана**

[Г], мол. %	\bar{M}_n	T_c^* , °C	Склонность к кристаллизации
Полидиметилметилфенилсилоксаны			
1,8	10 300	-119	Кристаллизуется
3,8	13 500	-120	»
4,7	29 000	-120	»
6,5	20 400 **	-117	Не кристаллизуется
24	9 300 **	-98	»
34		-83	»
Полидиметилметилэтил-β-адамантисилоксаны			
2,3	3 850	-120	Кристаллизуется
3,3		-130	»
4,8	26 000	-124	Не кристаллизуется
5,9	9 500	-115	»

* Погрешность определения температуры стеклования для некристаллизующихся полимеров +2°, для кристаллизующихся T_c определена в частично-кристаллическом состоянии и может быть завышена.

** ММР унимодальное и коэффициент полидисперсности не превосходит 2.

чука от номинального, либо с блочным строением каучука, идентификация которого в работе [1] не описана.

В ряду полидиметилметилэтил-β-адамантисилоксанов при содержании гетерозвеньев 4,8 мол. % и более кристаллизации не наблюдали. Более эффективное подавление кристаллизации за счет введения адамантисодержащих звеньев (чем в случае метилфенилсилоксизвеньев), вероятно, связано с большим объемом адамантисодержащего звена, возмущающего поведение более длинных участков силоксановой цепи.

В заключение отметим, что образование складчатых кристаллов полидиметилсилоксана становится возможным либо в том случае, если длина складки составляет ~30 силоксановых связей и более (насколько об этом можно судить по результатам исследования кинетики кристаллизации линейных полидиметилсилоксанов), либо когда средняя длина линейных участков диметилсилоксановой цепи между такими гетерозвеньями, как метилсилокси- или метилфенилсилоксизвенья также составляет ~30 силоксановых связей и более. Эти результаты, по-видимому, позволяют предположить, что ~30 силоксановых связей — это наименьшая длина складки, при которой кристалл полидиметилсилоксана термодинамически устойчив. В таком случае некристаллизующиеся сополимеры на основе полиметилсилоксана, содержащие гетерозвенья, по объему несильно превосходящие диметилсилоксизвено, должны содержать не менее 6–6,5 мол. % гетерозвеньев при условии их статистического распределения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrianov K. A., Slonimskii G. L., Zdanov A. A., Levin V. Yu., Godovskii Yu. K., Moskalenko V. A. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 1, p. 1.
2. Левин В. Ю., Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Любавская Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 244.
3. Скорходов И. И., Чистов С. Ф., Шуралева З. В. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Чертежи, Деп. № 909-76. — Опубл. в РЖХим, 1976, № 24 Б744.
4. Чистов С. Ф., Шураleva З. В., Скорходов И. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 178.
5. Чистов С. Ф., Скорходов И. И., Носова В. М., Кисин А. В., Алексеев Н. В. Пласт. массы, 1982, № 7, с. 23.

6. Лебедев Б. В., Мухина Н. Н., Кулагина Т. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1297.
7. Чистов С. Ф., Скорокходов И. И., Виленкин Я. И., Ерлыкина М. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 299.
- Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
- Поступила в редакцию 8.VI.1983

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF POLYMETHYLSILOXANES AND COPOLYMERS ON THEIR BASIS

Chistov S. F., Levina O. I., Lebedeva N. Ye., Skorokhodov I. I.

S u m m a r y

Regularities of crystallization of linear polydimethylsiloxanes, and branched polydimethylsiloxanes, polydimethylmethylphenyl-, polydimethylmethylethyl- β -adamantylsiloxanes have been studied. For $M_n=1800-2400$ the minimum of rates of crystallization of linear polydimethylsiloxanes is observed, which can be related with transition from crystals with straightened chains to folded crystals. Formation of folded crystals proceeds, when the average length of the fold formed by undisturbed part of the dimethylsiloxane chain is ≥ 30 siloxane bonds.