

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

*Том (A) ХІІІ*

*№ 12*

1971

УДК 541.64:542.65

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

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

Процесс кристаллизации полидиметил-[ПДМС] и полидиметилметил-винилилсилоксановых [ПМВС] эластомеров разделяют обычно на первичный и вторичный. Первичный процесс кристаллизации протекает сравнительно быстро, в течение нескольких минут. Дальнейшие процессы вторичной кристаллизации делятся несколько часов и даже суток. В предыдущих работах кристаллизация эластомеров изучалась с помощью калориметрии и рентгенографии. Были изучены скорости кристаллизации и степени кристалличности в полиорганосилоксанах различного химического строения, невулканизированных и вулканизированных перекисями [1—3]. В литературе имеется ряд работ, рассматривающих влияние наполнителя в полимерах на процессы кристаллизации [4, 5]. Однако выводы из этих работ относительно влияния наполнителя весьма противоречивы.

В данной работе калориметрическим [1] и рентгенографическим [6] методами исследованы процессы кристаллизации ПДМС и ПМВС эластомеров с различным количеством и типом наполнителя. Перечень исследованных систем приведен в таблице.

Образцы были приготовлены по стандартной методике. Полимер смешивали при комнатной температуре на вальцах с наполнителем и вулканизующим агентом, в качестве которого была выбрана перекись кумиля, затем вулканизовали в прессе при 150° в течение 20 мин. Для вулканизации ПДМС взято 2 вес. ч. перекиси кумиля на

**Исследованные объекты**

ПДМС			ПМВС		
наполнитель, вес. ч.	$M_c$	$n^*$	наполнитель, вес. ч.	$M_c$	$n^*$
Ненаполненный	300 000	4000	Ненаполненный	15 000	200
Аэросил-300:			Аэросил-300:		
5	100 000	1300	5	12 000	160
15	20 000	270	15	8 000	100
20	13 000	175	20	5 000	70
35	8 000	100	35	3 800	50
Аэросил-175:			Аэросил-175:		
20	21 600	290	20	5 100	70
50	9 500	125	50	4 200	56
Сажа У-333:			Сажа У-333:		
5	200 000	2700	5	14 000	186
20	40 000	540	20	6 200	82
35	22 000	300	35	5 000	70
50	15 000	200	50	5 000	70

\*  $n$  — количество звеньев  $[Si(CH_3)_2—O]$  между узлами.

100 вес. ч. полимера, а для ПМВС — 0,3 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. В качестве наполнителей были выбраны аморфные наполнители различной активности: аэросил-300, аэросил-175, сажа У-333 с удельными поверхностями 300, 175 и 50 м<sup>2</sup>/г соответственно и размером частиц 5—20, 10—40 и 40—50 мк соответственно. Молекулярный вес отрезка цепи между узлами спивки  $M_c$  определяли по набуханию в бензole по методу Флори — Ренера [7].

Исследование первичной кристаллизации проводили на калориметрической установке, описанной в [8], и анализировали с применением уравнения Аврами [9]

$$X = 1 - e^{-k_1 \tau^m}, \quad (1)$$

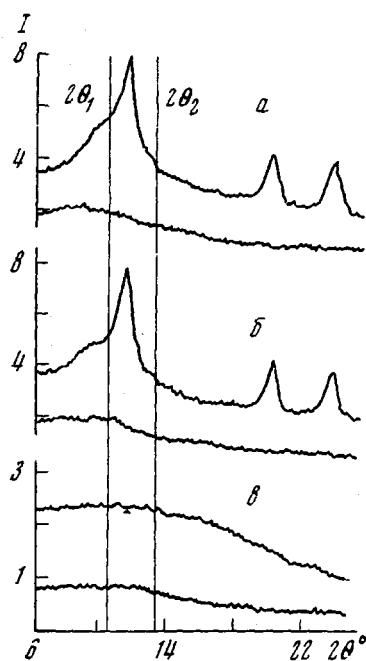


Рис. 1. Дифрактограммы исходного ненаполненного ПДМС (а), ПДМС, наполненного аэросилом-300 (б), и чистого аэросила-300 (в)

где  $\tau$  — время кристаллизации;  $m$  — параметр растущих структур;  $X$  — эффективная доля массы вещества, подвергшегося фазовому превращению за время  $\tau$ ,  $k_1$  — константа скорости первичной кристаллизации.

Степень кристалличности и кинетику вторичной кристаллизации изучали рентгенографическим методом. Определение степени кристалличности с помощью дифрактограмм проводили по предложенному ранее способу [6] так же, как и для ненаполненных систем. Применимость этого метода для наполненных систем основана на следующих соображениях. На рис. 1 представлены дифрактограммы ненаполненного образца (а), наполненного аэросилом (б) и дифрактограмма чистого аэросила (в). Основная процедура при оценке степени кристалличности заключается в сравнении интенсивностей рентгеновского рассеяния в точках  $2\theta_1 = 10^\circ 20'$  и  $2\theta_2 = 13^\circ$ . Как видно из дифрактограммы 1, в, наполнитель дает диффузное рассеяние, медленно меняющееся с углом рассеяния. В точках  $2\theta_1$  и  $2\theta_2$  интенсивности рассеяния от наполнителя равны. Поскольку степени кристалличности определяются разностным методом, то из суммарной интенсивности рассеяния от наполненного образца в точках  $2\theta_1$  и  $2\theta_2$  вычитываются равные величины интенсивности от наполнителя. Поэтому для данного класса наполнителей определение степени кристалличности можно проводить так же, как и для ненаполненных систем.

Расчет изотерм вторичной кристаллизации проводили по предложенному ранее уравнению [2]

$$\alpha = \alpha_2(1 - e^{-k_2 \tau}) + \alpha_1, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — общая степень кристалличности образца;  $\alpha_1$  — степень кристалличности, достигаемая за счет первичной кристаллизации;  $\alpha_2$  — максимально возможная степень кристалличности, достигаемая за счет вторичной кристаллизации;  $k_2$  — константа скорости вторичной кристаллизации.

На рис. 2 представлены зависимости времени половины завершенности процесса первичной кристаллизации  $\tau_{1/2}$  ПМДС и ПМВС от количества введенных наполнителей: аэросила-300 и сажи У-333. Аналогичная зависимость константы скорости кристаллизации имеет вид, обратный зависимости  $\tau_{1/2}$ . Из рассмотрения рисунков видно, что введение наполнителя повышает скорость первичной кристаллизации у ПДМС и имеет экстремальную зависимость у ПМВС (минимум  $\tau_{1/2}$ ). Как нами было показано ранее [3], при вулканизации полисилоксанов перекисями, наблюдается значительное увеличение скорости кристаллизации при определенных, весьма больших значениях  $M_c$ . С точки зрения густоты пространственной сетки образование связей полимер — наполнитель в какой-то мере аналогично вулканизации перекисями, и повышение скорости кристаллизации, наблюдавшееся в наполненных системах, по саггнению с исходными полимерами, могло бы быть также объяснено уменьшением  $M_c$ , приводящим к снижению слишком высокой подвижности макромолекул полисилоксанов. Однако следует отметить, что хотя вид зависимости  $\tau_{1/2}$  от количества наполнителя, введенного

в эластомер, аналогичен ранее полученной зависимости  $\tau_{1/2}$  от густоты пространственной сетки вулканизованных перекисями образцов [3], в наполненных системах максимум скорости кристаллизации сдвинут в сторону меньших  $M_c$  по сравнению с ненаполненными системами. Так, в ненаполненных эластомерах максимум скорости кристаллизации наблюдался при  $M_c = 2,4 \cdot 10^5$  у ПДМС и  $1,5 \cdot 10^5$  у ПМВС, а в наполненных при  $M_c = 0,5 \cdot 10^4$  у ПМВС, а для ПДМС максимум не достигается. При таких значениях  $M_c$  в ненаполненных системах наблюдалось значительное понижение скорости кристаллизации по сравнению с исходным эластомером. Сле-

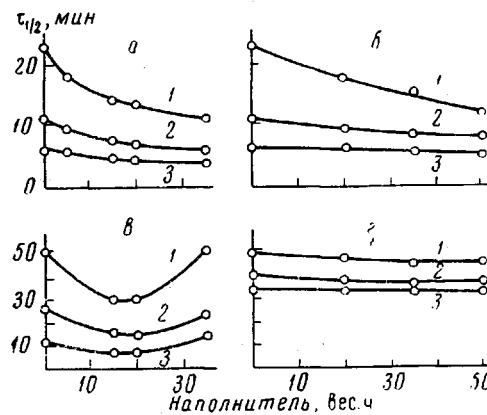


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени половины завершенности процесса первичной кристаллизации для ПДМС (а, б) и для ПМВС (в, г), наполненных аэросилом-300 и сажей У-333 при 52° (1), 54° (2) и 58° (3)

Рис. 3. Зависимость параметра  $m$  от количества введенного наполнителя

довательно, появление максимума скорости при таких малых  $M_c$  не может быть объяснено изменением густоты пространственной сетки, как в случае вулканизованных перекисями образцов. Повышение скорости кристаллизации полисилоксанов при введении определенных количеств наполнителя может объясняться влиянием наполнителя как зародышеобразователя. Введение же большого количества активного наполнителя приводит к значительному уменьшению  $M_c$  и вызывает понижение скорости кристаллизации у ПМВС (рис. 2, в). При этом происходит уменьшение подвижности макромолекул, которое перекрывает влияние наполнителя как зародышеобразователя. Таким образом, при введении наполнителя скорость вначале растет, а затем падает. Отсутствие максимума скорости первичной кристаллизации у ПДМС связано с тем, что для этого эластомера не достигаются значения  $M_c$ , при которых скорость кристаллизации должна понижаться (рис. 2, а, б) \*.

В работе [10] при изучении невулканизованных наполненных образцов полисилоксанов сделан вывод о снижении скорости кристаллизации при введении наполнителя. Проведенная нами проверка на образцах сырых смесей, аналогичных рассмотренным в работе [10], показала, что в этом случае наблюдается повышение скорости кристаллизации.

Перейдем к обсуждению результатов, полученных при рентгенографическом определении степени кристалличности. Для каждого из образцов, приведенных в таблице, были измерены зависимости степени кристалличности от температуры для различных времен выдержки образца при каждой температуре. Как мы уже отмечали, процесс вторичной кристаллизации

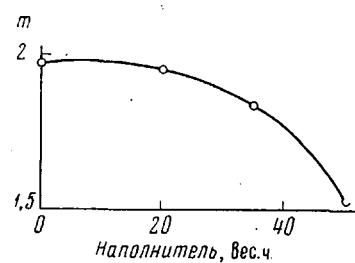


Рис. 3

\* Этим же объясняется отсутствие максимума скорости кристаллизации при введении сажи в ПДМС (таблица). Следует отметить, что при введении больших количеств наполнителя наблюдается понижение параметра  $m$ , характеризующего тип растущих структур, до 1,5 (рис. 3).

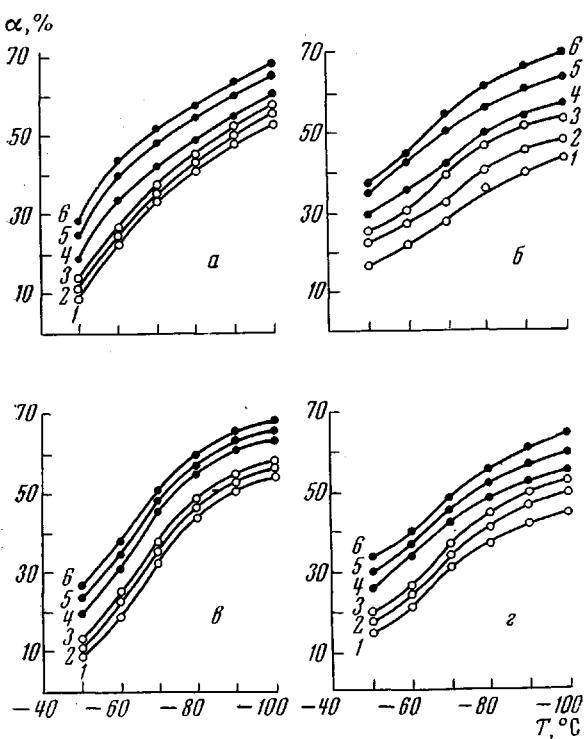


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности от температуры для ПДМС (а, б) и ПМВС (в, г): а, в: 1, 4 — 15; 2, 5 — 20 и 3, 6 — 35 вес. ч. аэросила; б, г: 1, 4 — 20, 2, 5 — 35 и 3, 6 — 50 вес. ч. сажи. 1—3 — первичные и 4—6 — максимально возможные степени кристалличности

рассчитаны скорости вторичной кристаллизации, приведенные на рис. 5. Скорости вторичной кристаллизации в наполненных системах выше, чем в ненаполненных при всех температурах. Однако увеличение количества наполнителя немнога снижает скорости вторичной кристаллизации. Как видно из рис. 4, увеличение дозировки наполнителя вызывает повышение степени кристалличности как первичной, так и максимально возможной. Этот эффект общий, так как он действует для различных наполнителей.

Следует отметить, что для ненаполненных, сплошных перекисями систем с уменьшением  $M_c$  наблюдалось увеличение степени кристалличности как первичной ( $\alpha_1$ ), так и максимально возможной ( $\alpha_{\max}$ ). Однако для ненаполненных систем значительное увеличение степени кристалличности обусловлено вторичной кристаллизацией. Величина ( $\alpha_{\max} - \alpha_1$ ) в 1,5—2 раза выше  $\alpha_1$  при всех температурах. Для наполненных же систем ( $\alpha_{\max} - \alpha_1$ ) значительно ниже (около 20%). Из сравнения кривых, приведенных на рис. 4, видно, что одно из основных отличий процесса кристаллизации наполненных систем от ненаполненных заключается в том, что основная доля степени кристалличности в наполненных системах приходится на долю первичной кристаллизации. На рис. 6 представлены зависимости  $\alpha_1$  и  $\alpha_{\max}$  от температуры для наполненных (20 вес.ч. аэросила-300 и сажи У-333) и ненаполненного исходного образца. Как видно из рисунка, в интервале температур от  $-65^\circ$  и ниже, введение наполнителя вызывает увеличение степени кристалличности, как первичной, так и максимально возможной. В области температур от начала кристаллизации до  $-65^\circ$  наблюдается обратное явление. Введение наполнителя уменьшает величину  $\alpha_1$ . Кристалличности наполненных систем, достигаемые в

ции продолжается в течение длительного времени, и степени кристалличности возрастают со временем при выдержке образцов для каждой температуры. На рис. 4 для каждого образца приведены две кривые. Нижняя кривая, соответствующая меньшим значениям, показывает величину кристалличности, достигаемую в основном за счет процесса первичной кристаллизации. Время выдержки образца при каждой температуре было больше или равно величине  $2\tau_{1/2}$ , определенной калориметрическим методом. При температурах от  $-70^\circ$  и ниже время  $\tau_{1/2}$  весьма мало [1], поэтому в величину  $\alpha_1$  при этих температурах входит небольшая доля вторичной кристаллизации [2]. Верхние кривые рис. 4 показывают величину максимально возможной кристалличности данного образца, рассчитанной по формуле (2). По этой же формуле были

результате 3 час. выдержки, так же меньше, чем у ненаполненного образца, однако эта разница сглаживается со временем.

Из рассмотрения полученных данных видно, что введение наполнителя изменяет как кинетику кристаллизации, так и степени кристалличности эластомеров. При введении частиц наполнителя, обладающих большой активной поверхностью, происходит, вероятно, расправление и ориентация участков макромолекул на поверхности частиц наполнителя и фиксация их благодаря связям полимер—наполнитель. Упорядоченные на частицах наполнителя группы макромолекул являются зародышами кристаллизации, из которых при соответствующих условиях (например понижении температуры), развиваются кристаллы полимера. Возникновение таких зародышей значительно облегчает процесс первичной кристаллизации и является причиной того факта, что основные степени кристалличности достигаются за счет процесса первичной кристаллизации. Этот же факт объясняет и изменение кинетики кристаллизации наполненных систем по сравнению с ненаполненными, общее повышение степени кристалличности у наполненных систем и высокие, максимально возможные, степени кристалличности. Единственным исключением является некоторое снижение  $\alpha_1$  в области высоких температур. Процесс первичной кристаллизации в этом интервале температур является единственным примером, когда введение наполнителя снижает степени кристалличности по сравнению с ненаполненным полимером, кристаллизуемым в идентичных условиях.

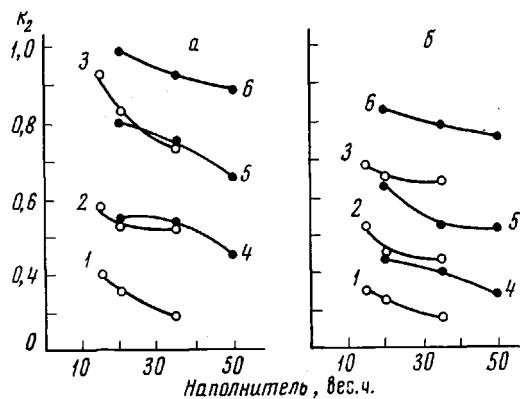


Рис. 5. Зависимость скорости вторичной кристаллизации от количества аэросила (1–3) и сажи (4–6) для ПДМС (а) и ПМВС (б)

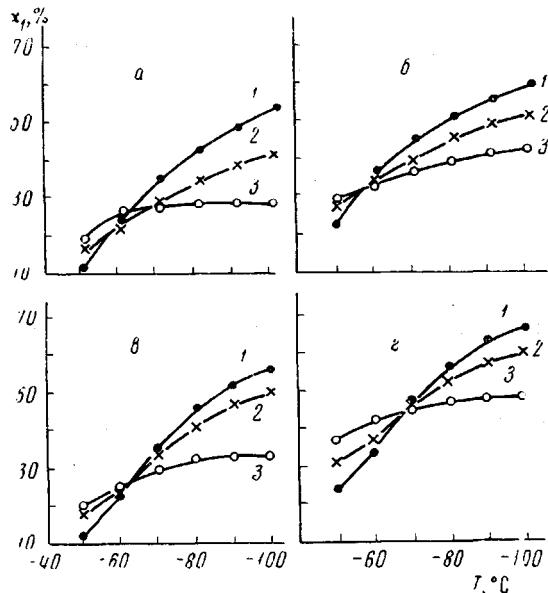


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности от температуры для ПДМС (а, б) и ПМВС (в, г):  
1 — для полимера, наполненного аэросилом-300, 2 — сажей У-333, 3 — для ненаполненного полимера

1. Изучены процессы первичной и вторичной кристаллизации полидиметилсиликсанов и полидиметилвинилметилсиликсанов с различными типами и различным количеством наполнителя. Показано, что введение наполнителя (до определенного количества) повышает скорости кристаллизации этих полисилоксанов.

## Выводы

1. Изучены процессы первичной и вторичной кристаллизации полидиметилсиликсанов и полидиметилвинилметилсиликсанов с различными типами и различным количеством наполнителя. Показано, что введение наполнителя (до определенного количества) повышает скорости кристаллизации этих полисилоксанов.

2. Введение наполнителя значительно повышает степени кристалличности полисилоксановых эластомеров по сравнению с ненаполненными эластомерами в основном за счет первичной кристаллизации.

3. Увеличение скоростей кристаллизации и степени кристалличности наполненных полимеров может быть объяснено влиянием наполнителя как зародышеобразователя.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
29 IV 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
2. В. А. Москаленко, Д. Я. Цвянкин, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., A12, 538, 1970.
3. В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., A12, 2588, 1970.
4. B. G. Fogg, P. M. Swift, Asbest Kunststoffe, 14, 604, 1961.
5. R. M. Lell, D. Bennet, P. E. Stickney, 4-я технологическая конференция по каучуку и резине, Лондон, 1962.
6. В. А. Москаленко, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., A11, 383, 1969.
7. P. J. Flory, J. Venneg, J. Chem. Phys., 2, 521, 1943; 18, 108, 1950.
8. В. Ю. Левин, Диссертация, 1967.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 221.
10. М. Ш. Ягфаров, В. С. Ионкин, З. Г. Гизатуллина, Высокомолек. соед., A11, 2306, 1969.

---

#### INFLUENCE OF THE FILLER ON CRYSTALLIZATION OF POLYSILOXANE ELASTOMERS

*V. A. Moskalenko, V. Yu. Levin, D. Ya. Tsvankin, A. A. Zhdanov,  
K. A. Andrianov, G. L. Slonimskii, F. A. Galil-Ogly*

#### Summary

The processes of primary and secondary crystallization of polysiloxanes with different types and amounts of filler have been investigated by calorimetry and x-ray diffraction analysis. It is shown that introduction of filler changes the crystallization kinetics and increases the degree of crystallinity.

---