

УДК 678.84:542.65

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТИЛВИНИЛСИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ

*М. Ф. Бухина, М. В. Воеводская, Б. П. Карапашов*

Эластомеры на основе полисилоксанов отличаются от других каучуков шириной области температур, где они находятся в высокоэластическом состоянии [1]. К метилвинилсилоксановым каучукам относятся каучуки марок СКТВ и СКТВ-1, имеющие различное содержание винильных групп. Температура стеклования  $T_c$  этих каучуков лежит в пределах  $-120$ — $-126^\circ$ , однако эластические свойства при столь низких температурах практически не проявляются из-за весьма высокой скорости кристаллизации [2]. Кристаллизация развивается настолько быстро, что, в отличие от большинства других каучуков, проявляется не только в изотермическом режиме, но даже при охлаждении образцов с заданной скоростью (рис. 1). Высокая скорость кристаллизации полисилоксанов связана с чрезвычайно большой подвижностью и регулярностью их молекулярных цепей, т. е. с теми же факторами, которые обусловливают весьма низкие значения  $T_c$  этих полимеров.

Известно, что полимерные системы, и особенно эластомеры, обладают высокой склонностью к переохлаждению, т. е. способностью кристаллизоваться ниже температуры равновесного плавления  $T_{\text{пл}}$ . Теоретическими границами температурного интервала кристаллизации являются:  $T_{\text{пл}}$  (верхняя граница) и  $T_c$  (нижняя граница). Скорость кристаллизации, описываемая Таммановой кривой, вблизи этих температур чрезвычайно мала и проходит через максимум при некоторой температуре  $T_1$ . Поэтому реальный температурный интервал кристаллизации уже теоретического, хотя и составляет для каучуков несколько десятков градусов.

Основной задачей данной работы явилось выявление температурного интервала, в котором наблюдается кристаллизация резин на основе каучука СКТВ-1, получившего широкое применение; рассмотрены также возможности рецептурного управления процессом кристаллизации.

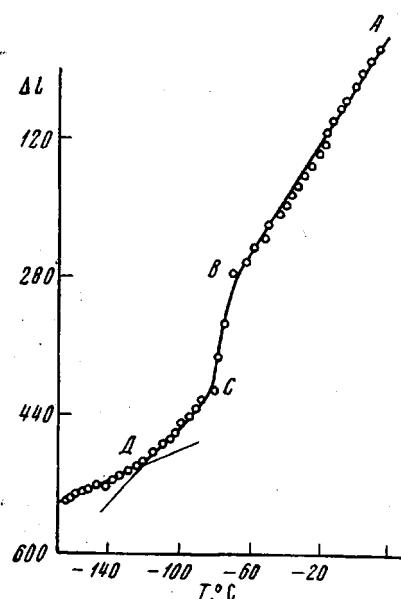


Рис. 1. Температурная зависимость сокращения длины  $\Delta l$  при охлаждении со скоростью  $\sim 2$  град/мин для резины на основе СКТВ-1 (линейный дилатометр)

## Экспериментальные методы и образцы

Кинетику кристаллизации резин в сжатом состоянии исследовали по изменению их восстановляемости  $K$  после сжатия [3]. Кристаллизацию недеформированных образцов исследовали с помощью объемного [4, 5] и линейного [6] дилатометров.

Данные, полученные с помощью объемного дилатометра, представляли в виде  $C_d = 1 - \Delta h / \Delta h_\infty$ , где  $\Delta h$  и  $\Delta h_\infty$  — изменения высоты столба жидкости в дилатометре в момент времени  $t$  и  $t_\infty \rightarrow \infty$  соответственно ( $t_\infty$  — время, за которое процесс кристаллизации практически заканчивается).

Измерения методом восстановляемости и с помощью объемного дилатометра проводили в изотермическом режиме. Линейный дилатометр использовали в режиме постоянной скорости охлаждения (2–3 град/мин).

Объектами исследования служили резины на основе каучука СКТВ-1.

### Температурный интервал кристаллизации

Ширина температурного интервала, где проявляется кристаллизация, зависит от времени наблюдения. Кристаллизацию каучука СКТВ-1 удается наблюдать даже в режиме заданной скорости охлаждения (рис. 1). Участок

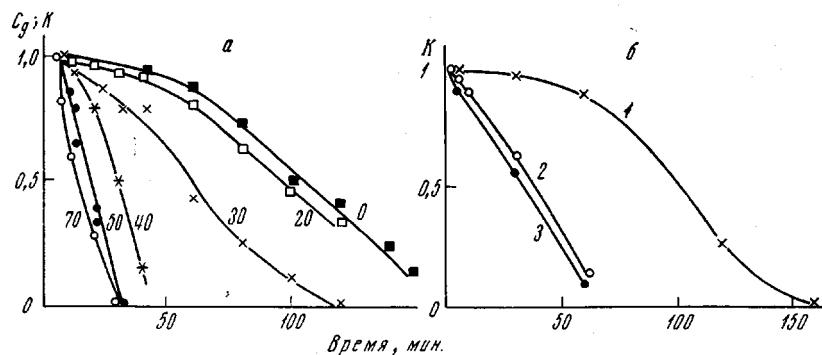


Рис. 2. Кинетические кривые изотермической кристаллизации резин на основе СКТВ-1 при  $-50^\circ$ : а — модельная резина (цифры у кривых — степень сжатия); б — технические резины, изготовленные из одной партии каучука и содержащие перекись дикумила 0,5 вес. ч. и аэросил (1), перекись дикумила 0,3 вес. ч. и сажу У-333 (2, 3) при  $\varepsilon = 30\%$

$AB$  соответствует уменьшению длины, связанному с термической усадкой материала, и характеризуется постоянным коэффициентом линейного расширения  $a_1$ , не зависящим от скорости охлаждения [7]. Для исследованной резины  $a_1 = 2,4 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ . Резкое уменьшение длины образца на участке  $BC$  связано с проявлением кристаллизации, которая при заданном режиме завершается в точке  $C$ , после чего следует уменьшение длины частично-закристаллизованного образца с коэффициентом линейного расширения  $a'_1 < a_1$ . Ниже температуры стеклования (точка  $D$ , рис. 1)  $a_2 < a'_1$  и составляет  $0,6 - 0,9 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ .

Интервал кристаллизации  $BC$  в режиме охлаждения со скоростью 2 град/мин лежит для исследованных резин в пределах  $-62 - -80^\circ$  и практически не зависит от состава резин на основе СКТВ-1.

Для того, чтобы выявить истинный температурный интервал кристаллизации, необходимо осуществлять опыты в изотермическом режиме и строить температурную зависимость скорости кристаллизации или обратной ей величины — времени, за которое процесс кристаллизации проходит наполовину  $\tau_{1/2}$  [4]. Такие измерения проводили в интервале температур от  $-100$  до  $-25^\circ$  и сжатиях  $\varepsilon$  от 0 до 70% на нескольких резинах. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые кристаллизации при  $-50^\circ$  и  $\varepsilon$  от 0 до 70% для одной из исследованных резин и при 30% для трех технических резин разного состава. Кинетические кривые при  $\varepsilon = 0$  получены с помощью объемного дилатометра, при  $\varepsilon > 0$  — методом

восстанавливаемости. Следует учесть, что проведение измерений при  $\varepsilon \geqslant 50\%$  затруднено, так как прочность резин на основе СКТВ-1 при комнатной температуре, когда производится их сжатие, мала, и при деформировании часть образцов разрушается.

Для всех исследованных резин в области  $-100 < T < -65^\circ$  время установления температурного равновесия в образце сопоставимо с  $\tau_{1/2}$ , поэтому кинетические измерения затруднены. Хотя, начиная с  $-60^\circ$  кристаллизация заметно замедляется, наиболее удобной для исследования является температура  $-50^\circ$ , где  $\tau_{1/2}$  порядка  $10-10^2$  мин., и можно наблюдать различие в скорости кристаллизации для разных резин (см. рис. 2, б).

При  $-35^\circ$   $\tau_{1/2}$  составляет уже де-

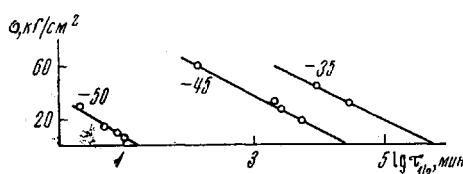


Рис. 3

Рис. 3. Характеристические прямые для резины на основе СКТВ-1. Цифры у прямых — температура кристаллизации

Рис. 4. Температурная зависимость  $\tau_{1/2}^\circ$ :

1 — резина на основе СКТВ-1 с 50 вес. ч. аэросила; 2 — то же, с малым содержанием наполнителя. Пунктиром отмечена область, где скорость охлаждения сопоставима со скоростью кристаллизации

сятки и даже сотни часов. Получить кинетические кривые кристаллизации при  $-25^\circ$  не удалось, так как при  $-25^\circ$  и  $\varepsilon = 70\%$  кристаллизация не наблюдалась в течение 20 суток.

Напряжение сжатия ускоряет кристаллизацию резин на основе СКТВ-1, как и для резин на основе других каучуков [8, 9], причем справедливо уравнение характеристической прямой

$$\tau_{1/2} = \tau_{1/2}^\circ - B\sigma,$$

где  $B$  — константа,  $\sigma$  — среднее напряжение в образце, отнесенное к истинной площади сечения образца, деформированного до соответствующего значения  $\varepsilon$  в условиях, когда полностью развивается высокоэластическая деформация, а кристаллизация отсутствует. Резины на основе СКТВ-1 представляют собой такой высокоэластический расплав при комнатной температуре. Значения времени, за которое кристаллизация недеформированных резин проходит наполовину  $\tau_{1/2}^\circ$ , полученные экстраполяцией характеристических прямых на  $\sigma = 0$ , близки к значениям  $\tau_{1/2}^\circ$ , полученным дилатометрическим методом. Характеристические прямые для одной из исследованных резин при нескольких температурах представлены на рис. 3. Точкой на оси абсцисс отмечена величина  $\tau_{1/2}^\circ$ , полученная с помощью объемного дилатометра. Характеристические прямые при разных температурах параллельны между собой. Таким образом, независимость константы  $B$  от температуры, показанная для резин на основе ряда каучуков [9], имеет место и для резин на основе СКТВ-1.

Температурная зависимость значений  $\tau_{1/2}^\circ$ , полученных дилатометрическим методом и экстраполяцией характеристических прямых, представ-

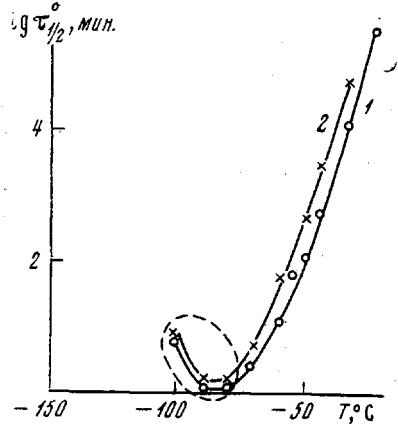


Рис. 4

лена на рис. 4. Данные рисунка показывают, что температурный интервал, где проявляется кристаллизация недеформированных резин, лежит в области температур  $-100$  —  $-30^\circ$ , а температура максимальной скорости кристаллизации  $T_{\text{к}}$   $\approx -80^\circ$ . Нижняя граница области указана неточно; возможно, что при более длительной выдержке удастся наблюдать кристаллизацию и при температуре ниже  $-100^\circ$ . Следует учесть, что при температурах  $-100$  —  $-65^\circ$  скорость кристаллизации сопоставима со скоростью охлаждения (соответствующий участок отмечен на рис. 4). Увеличение степени деформации, повышая  $T_{\text{п.}}$  [10], может привести к расширению температурного интервала кристаллизации. Так, при  $\epsilon_+ = 300\%$  кристаллизацию СКТВ-1 наблюдали при  $-20^\circ$  [11]. Однако низкая прочность резин на основе СКТВ-1 при комнатной температуре свидетельствует о том, что растяжения, близкие к разрывным, не расширяют интервал кристаллизации настолько, чтобы в него входила комнатная температура; это связано с низкими значениями равновесной температуры плавления  $T_{\text{п.}}^\circ$  недеформированных образцов.

### Влияние состава резин на их кристаллизацию

Исследование влияния состава на кристаллизацию резин проводили при  $-50^\circ$ .

Густота вулканизационной сетки. Основным вулканизующим агентом для резин на основе СКТВ-1 являются перекиси. Связи типа C—C, возникающие при вулканизации перекисями, в случае НК и СКИ-3 мало замедляют кристаллизацию [12, 13]. В резинах на основе СКТВ-1 существенного замедления кристаллизации добиться также не удается. Более того, благодаря слабому замедляющему действию поперечных связей и высокой подвижности полимерных цепей в полиметилдивинилсилоксане, удается наблюдать даже некоторое ускорение кристаллизации при малых дозировках вулканизующего агента.

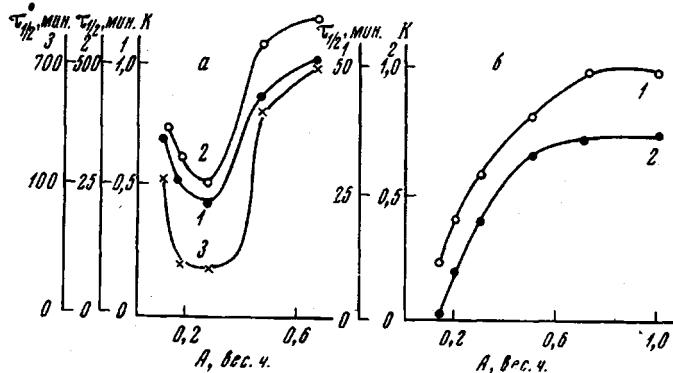


Рис. 5. Зависимость параметров, характеризующих кристаллизацию резин с 50 вес. ч. сажи У-333 (а) и резин с 50 вес. ч. засосиля (б) при  $-50^\circ$ , от содержания перекиси дикумила ( $A$ ):

1 — К при  $\epsilon = 30\%$  (30 мин); 2 —  $\tau_{1/2}$  при  $\epsilon = 30\%$ ; 3 —  $\tau^{\circ}_{1/2}$

Ускорение кристаллизации полисилоксанов при введении небольших дозировок перекиси дикумила впервые было отмечено Москаленко [11], а также показано в работах Новиковой, Марея и Берковича [14]. Аналогичные результаты при слабом поперечном сшивании наблюдали ранее для образцов НК [15].

В системах, содержащих 50 вес. ч. белой сажи У-333 на 100 вес. ч. СКТВ-1, ускорение кристаллизации наблюдается при увеличении дози-

ровки перекиси от 0,15 до 0,30 вес. ч. При дальнейшем увеличении дозировке перекиси кристаллизация замедляется, причем при больших дозировках скорость кристаллизации существенно меньше, чем при малых. Это видно из данных рис. 5, а, где представлена зависимость  $\tau_{1/2}$  и  $K$  при  $\epsilon = 30\%$  от дозировки перекиси дикумила. Там же представлены значения восстановляемости  $K$  при  $\epsilon = 30\%$  и времени выдержки 30 мин., которые характеризуют способность резины к кристаллизации. Данные рис. 5, а относятся к температуре  $-50^\circ$ . Все три показателя имеют четкий минимум при содержании перекиси 0,3 вес. ч.

В тех случаях, когда в состав резины входит аэросил (50 вес.ч.), минимум на соответствующих кривых не наблюдается; показатели  $\tau_{1/2}$  и  $K$  монотонно возрастают с ростом дозировки перекиси дикумила (рис. 5, б). Это связано, по-видимому, с тем, что аэросил сам обладает структурирующей способностью, и в системе, содержащей аэросил, оказывается большее количество связей, чем в системе с белой сажей при той же дозировке перекиси дикумила, поэтому минимум  $\tau_{1/2}$  и  $K$  сдвигается к дозировкам перекиси дикумила меньшим, чем 0,15, и при исследовании резин не обнаруживается.

**Н а п о л н е н и е.** В качестве наполнителей резин на основе СКТВ-1 исследовали аэросил и белую сажу У-333. Содержание перекиси дикумила в серии с сажей было 0,3 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука, т. е. соответствовало максимальной скорости кристаллизации; резины с аэросилом содержали в 0,5 вес.ч. перекиси дикумила. Результаты представлены на рис. 6, из которого видно, что увеличение содержания наполнителей от 20 до 70 вес.ч. ускоряет кристаллизацию, т. е. уменьшает параметры  $\tau_{1/2}$  и  $K$ . Ускорение кристаллизации полисилоксанов под действием наполнителя показано также в работах Марея и Новиковой [16, 17]. Ускоряющее действие наполнения на кристаллизацию связано, очевидно, с тем же механизмом, что и ускорение кристаллизации резин на основе НК, СКИ-3 [18] и наирита [19] под действием углеродных саж.

Изучение коэффициентов теплового расширения резин на основе полиметилвинилсилоксанов, содержащих наполнитель, показало, что величина  $\alpha_1$  уменьшается пропорционально объемной доле наполнителя, как и для резин на основе других каучуков [20]. Однако величины  $\alpha_1$  меньше, чем следует из расчета, справедливого при не слишком больших наполнениях для других каучуков. Это указывает, по-видимому, на взаимодействие активных силианольных групп, находящихся на поверхности наполнителей типа аэросила или белой сажи с функциональными группами каучука.

Все полученные данные указывают на то, что состав резин на основе СКТВ-1 оказывает влияние на их кристаллизацию, однако при температурах ниже  $-50^\circ$  различие между резинами очень мало. При  $-50^\circ$  влияние состава проявляется достаточно четко, величины  $\tau_{1/2}$  и  $t_\infty$  меняются от резины к резине в 2–3 раза, но различие между резинами не имеет еще практического значения, так как величины  $\tau_{1/2}$  и  $t_\infty$  в оптимальных случаях (при максимальной дозировке перекиси дикумила и минимальной дозировке наполнителя) не превышают 2–3 час. Лишь при температуре

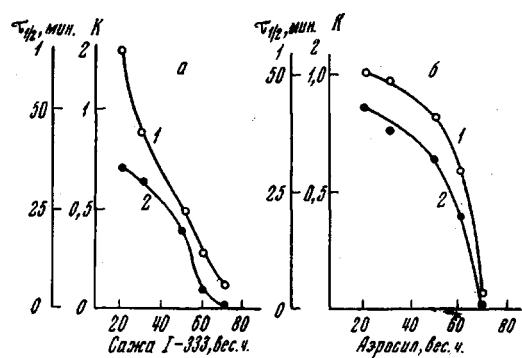


Рис. 6. Зависимость параметров, характеризующих кристаллизацию резин при  $-50^\circ$ , от содержания наполнителя: сажи У-333 (а) и аэросила (б)

1 —  $\tau_{1/2}$  при  $\epsilon = 30\%$ ; 2 —  $K$  при  $\epsilon = 30\%$  (30 мин)

выше  $-40^{\circ}$ , когда величины  $t_4$  и  $t_{\infty}$  имеют порядок десятков и сотен часов, различие между резинами должно существенно сказываться на сроках их работоспособности.

### Выводы

1. Исследована кристаллизация и термическое расширение резин на основе метилвинилсилоксановых каучуков (СКТВ-1).
2. Установлено, что кристаллизация развивается в области температур от  $-100$  до  $-30^{\circ}$ , причем скорость ее при температурах от  $-100$  до  $-60^{\circ}$  выше, чем у всех других эластомеров в соответствующих условиях, т. е. вблизи температуры максимальной скорости кристаллизации.
3. При изменении дозировки перекиси дикумила от 0,15 до 1 вес.ч. скорость кристаллизации проходит через максимум, что для резин, содержащих 50 вес.ч. белой сажи, У-333 проявляется при дозировке перекиси дикумила 0,3 вес.ч. Для резин, содержащих аэросил, максимум в этой области не наблюдается.
4. Увеличение наполнения белой сажей и аэросилом от 20 до 70 вес.ч. ускоряет кристаллизацию и уменьшает коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии  $\alpha_1$  пропорционально объемной доле наполнителя.

Научно-исследовательский  
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
16 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Каучук и резина, 1968, № 8, 1.
2. Г. М. Слонимский, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 1936, 1966.
3. Е. М. Горелик, М. Ф. Бухина, Каучук и резина, 1961, № 11, 11.
4. N. Beckedahl, L. A. Wood, J. Chem. Phys., 9, 193, 1941.
5. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7; 1965, № 3, 41.
6. Г. М. Бартенев, В. И. Гардман, Заводск. лаб., 28, 245, 1962.
7. Ю. А. Горбаткина, Ученые записки Московского городского педагогического института им. В. П. Потемкина, 86, 205, 1960.
8. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 4, 1394, 1962.
9. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, Сб. Резина — конструкционный материал современного машиностроения, изд-во «Химия», 1967, стр. 158.
10. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 5, 1725, 1963.
11. Ф. А. Галил-Оглы, В. А. Москаленко, XVII Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
12. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, В. И. Капштык, Каучук и резина, 1965, № 2, 20.
13. E. W. Russel, Rubber Chem. and Technol., 25, 397, 1952.
14. Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович, Высокомолек. соед., Б11, 502, 1969; Г. Е. Новикова, М. А. Беркович, XVII Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
15. З. И. Касаточкин, В. В. Лукин, Ж. техн. физики, 20, 670, 1950.
16. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Т. Г. Ткаченко, XV Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.
17. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Т. П. Петрова, С. К. Курлянд, Н. И. Мальцев, Тезисы доклада на Всесоюзной конференции по кремнийорганическим соединениям, Тбилиси, 1968.
18. Б. М. Горелик, А. И. Марей, М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Б. А. Помирчая, Каучук и резина, 1964, № 11, 13.
19. М. Ф. Бухина, А. И. Житловская, А. П. Дербенева, Каучук и резина, 1971, № 1, 7.
20. М. В. Воеводская, Г. М. Бартенев, Каучук и резина, 1964, № 3, 21; Г. М. Бартенев, М. В. Воеводская, Каучук и резина, 1963, № 3, 25.

**THE CRYSTALLIZATION OF METHYLVINYLSILOXANE RUBBERS  
AND THEIR VULCANISATES**

***M. F. Bukhina, M. V. Voevodskaya, B. P. Karandashov***

**Summary**

The crystallization and thermal expansion of vulcanisates prepared from methylvinylsiloxane was studied by the ability to recovery volumetric and linear dilatometry. The vulcanisates crystallize in a temperature range between  $-100^{\circ}\text{C}$  and  $-30^{\circ}\text{C}$  in isothermal conditions. The compression stress of vulcanisates prepared from methylvinylsiloxanes accelerates the crystallization. A characteristic linear dependency was found for vulcanisates prepared from methylvinylsiloxanes just for other rubbers. The characteristic straight lines at different temperatures run parallel to each other. The crystallization half time  $\tau_{1/2}$  in a system using white soot U-333 as a filler becomes minimal at the low density of the network and then increased. An increase of the amount of filler (U-333 soot and aerosil) brings about a monotonic decrease in the coefficient of linear expansion in the elastic state and in the  $\tau_{1/2}$  vulcanisation.