

УДК 541.64 : 542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТЯНУТЫХ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

**В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов,
А. А. Жданов, Ю. К. Годовский, В. С. Папков,
Е. А. Любавская**

Кремнийорганические полимеры, построенные на основе линейного полидиметилсилоксана, способны кристаллизоваться при низких температурах, что, естественно, ограничивает температурную область их применения [1].

Известно, что напряженное состояние существенно влияет на процесс кристаллизации. Имеющиеся в литературе работы посвящены исследованию главным образом органических полимеров [2-4].

Ранее мы подробно исследовали процесс кристаллизации широкого класса кремнийорганических полимеров в недеформированном состоянии и обнаружили специфику поведения этих полимеров [5, 6].

В свете изложенного возникает принципиальный интерес исследования процесса кристаллизации кремнийорганических полимеров в напряженном состоянии.

Объекты исследования и методики

В качестве объектов исследования были выбраны полидиметилсилоксановый и полидиметилметилвинилсилоксановый (содержащий 0,3 мол.% винильных групп) каучуки с $M = 500\ 000$. Каучуки вулканизовали путем введения различных количеств перекиси кумиля. Для приготовления наполненных эластомеров использовали аэросил-300 и сажу У-333. Число узлов сетки регулировали путем изменения количества перекиси кумиля и наполнителя и рассчитывали по набуханию в бензоле с использованием соотношения Флори - Ренера [7]. Перечень исследованных объектов приведен в таблице.

Перечень исследованных эластомеров

Образец, №	Наименование эластомера	Тип сшивающего агента и наполнителя	Сшивающий агент, вес.ч.	Наполнитель, вес.ч.	$\frac{M_c}{10^5}$	$E^{**}, \text{кГ/см}^2$
1	Полидиметилвинилсилоксановый (0,3% винильных групп)	Перекись кумиля	0,05	0	85	4
2	То же	То же	0,1	0	25	
3	Полидиметилсилоксановый	Перекись кумиля, белая сажа У-333	3,00	20	40	5
4	То же	Перекись кумиля, аэросил-300	3,00	15	20	9
5	»	То же	3,0	35	8	32
6	Полидиметилметилвинилсилоксановый	Перекись кумиля, аэросил-175	0,5	35	4	40

* M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки.

** E — модель высокой эластичности при деформации 100%.

Исследование изменения растягивающего напряжения, необходимого для поддержания заданной деформации, происходящее в процессе кристаллизации растянутых полиорганосилоксановых эластомеров, проводили на специально сконструированной установке (рис. 1), представляющей термостатированный блок, в который помещали растянутый образец, соединенный посредством тяг с тензометрической системой. Конструкция установки позволяла проводить эксперименты как в изотермических условиях с точностью поддержания температуры $\pm 0,5^\circ$, так и в условиях линейного охлаждения. Процедура проведения эксперимента заключалась в следующем: исходный образец (длина 4, ширина 0,3 и толщина 0,05 см) растягивали при комнатной температуре до определенного значения α (α — отношение конечной длины к начальной) и при помощи специального приспособления фиксировали в зажимах. Далее образец выдерживали при той же температуре в течение определенного времени, необходимого для установления равновесного напряжения, определявшегося в специальных опытах по релаксации напряжения. После этого его вносили в блок, предварительно термостатированный при температуре опыта (выше температуры стекловизации), и подсоединяли посредством тяг к тензометрической системе. После отсоединения фиксатора измеряли напряжение, соответствующее определенной степени растяжения. При проведении экспериментов в неизотермических условиях растянутый образец вставляли в блок при комнатной температуре, подсоединяли к тензодатчикам и после установления равновесного напряжения температуру блока линейно понижали с помощью специального приспособления для охлаждения.

Зависимости напряжения от деформации и кривые релаксации напряжения были получены на приборе типа Поляни. Исследования, связанные с тепловыми процессами, сопровождающие плавление и кристаллизацию, проводили на микрокалориметрических установках, сконструированных в нашей лаборатории [8]. Предварительно растянутый, отрелаксировавший до равновесного напряжения образец вставляли в ячейку термостатированного микрокалориметра и выдерживали в нем при постоянной температуре в течение времени, необходимого для кристаллизации. Условия эксперимента (температура и время выдержки) определяли на основании полученных ранее данных по исследованию кинетики кристаллизации недеформированных вулканизованных и наполненных полиорганосилоксановых эластомеров. Далее закристаллизовавшийся образец переносили в другой, охлажденный до -150° микрокалориметр, который линейно нагревали со скоростью 2 град/мин. По методике, описанной в [9], исследовали зависимость теплоемкости C_p от температуры. Температуру плавления определяли по положению пика, отвечающего аномалии теплоемкости в области плавления.

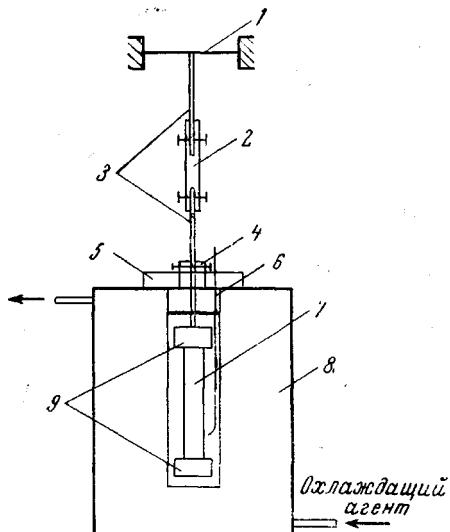


Рис. 1. Схема установки для измерения растягивающего напряжения в процессе кристаллизации:

1 — тензодатчики, 2, 3 — система туг, 4 — фиксатор, 5 — крышка, 6 — термопара, 7 — образец, 8 — термостатированный блок, 9 — зажимы

Результаты и их обсуждение

Влияние процесса кристаллизации на напряженное состояние полимеров. В работе Уоррика с сотр. было показано, что кристаллизация растянутых полиорганосилоксановых эластомеров в неизотермических условиях сопровождается резким возрастанием растягивающего напряжения, которое наблюдается при температуре кристаллизации [10]. Увеличение напряжения авторы этой работы объясняли сокращением длины образца, происходящим при его кристаллизации. На основании рентгеноструктурного анализа показано, что при кристаллизации растянутых полиорганосилоксановых эластомеров образующиеся кристаллиты расположены под любыми углами по отношению к направлению растяжения.

Определенная доля кристаллитов расположена перпендикулярно оси растяжения. Именно эти кристаллиты являются по [10] ответственными за сокращение длины образца, т. е. рост растягивающего напряжения.

Хорошо известно, однако, что при кристаллизации растянутых органических эластомеров, например, вулканизированного натурального каучука, происходит, наоборот, увеличение длины образца, приводящее к падению напряжения до нуля. После полной релаксации напряжения рядом авторов наблюдалось спонтанное удлинение образца, что являлось признаком продолжающейся ориентационной кристаллизации. Это удлинение составляет около 4% от первоначальной длины независимо от степени предварительного растяжения [11, 12]. Во всех работах, посвященных исследованию кристаллизации растянутых органических эластомеров, падение растягивающего напряжения при кристаллизации, связанное с удлинением образца, объяснялось преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль оси растяжения. Следует подчеркнуть, что все исследования, касающиеся органических эластомеров, выполнены в изотермических условиях в отличие от экспериментов по исследованию органосилоксанов. Нам представилось неправомерным сравнение результатов по влиянию кристаллизации на напряженное состояние органических и кремнийорганических эластомеров, проведенное в [10], так как эти результаты получены в различных температурных режимах. С целью сравнения свойств органических и кремнийорганических эластомеров было проведено исследование влияния процесса кристаллизации на напряженное состояние этих эластомеров в идентичных условиях.

Эксперименты проводили в интервале температур, в котором происходит кристаллизация растянутых эластомеров. Этот интервал определен рентгенографически [10] и подтвержден нашими исследованиями. Внутри температурного интервала кристаллизации эксперименты проводили через 1° при степенях растяжения α от 2 до 5, в отдельных случаях до 8.

На рис. 2 представлена типичная зависимость величины растягивающего напряжения от времени при постоянной температуре для некоторых полиорганосилоксанов. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных полиорганосилоксанов в широком температурном интервале. Из рассмотрения приведенной зависимости видно, что в отличие от натурального каучука изотермическая кристаллизация растянутых полиорганосилоксановых эластомеров не сопровождается изменением напряжения, поддерживающего заданную деформацию. Проведенные в совершенно аналогичных условиях эксперименты с натуральным вулканизированным каучуком (рис. 2), как и следовало ожидать, демонстрируют описанное в литературе падение напряжения при кристаллизации. При этом скорость падения, т. е. скорость кристаллизации, тем выше, чем больше степень растяжения. Исходя из представленных данных, можно заключить, что рост напряжения при кристаллизации полиорганосилоксановых эластомеров наблюдается только в случае неизотермических условий проведения эксперимента (рис. 3). Для подтверждения этого мы исследовали характер изменения напряжения при неизотермической кристаллизации натурального и бутилкаучуков (рис. 4). Как видно из рассмотрения представленных зависимостей, при неизотермической кристаллизации происходит аномальный рост напряжения и для этих полимеров. Причиной этого, по нашему мнению, является следующее: при охлаждении системы, в которую помещен исследуемый растянутый образец, происходит сокращение длины тяг, которое неизбежно должно привести к возрастанию напряжения. Однако до той поры, пока растянутый образец находится в высокоэластическом состоянии, увеличения напряжения не происходит, так как модуль высокой эластичности как полиорганосилоксановых эластомеров, так и натурального и бутилкаучуков невысок, и незначительное их растяжение за счет сокращения тяг не приводит к заметному изменению напряжения. Таким образом, растянутый эластомер

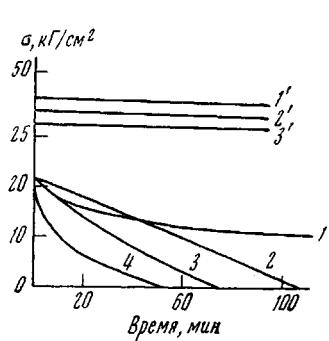


Рис. 2. Зависимость σ от времени при -40° для полиоргансилоксанового образца 6 ($1' - 3'$) и вулканизированного натурального каучука ($1 - 4$) при $\alpha = 4$ ($1'$); $3,5$ ($2'$); 3 ($3'$); 0 (1); -10 (2); -20 (3) и -30° (4)

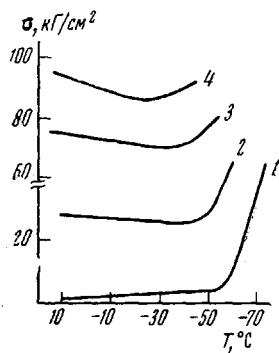


Рис. 3. Зависимость σ деформированного полиоргансилоксанового эластомера от температуры (линейное охлаждение) при $\alpha = 1,5$ (1); 3 (2); 5 (3) и 7 (4)

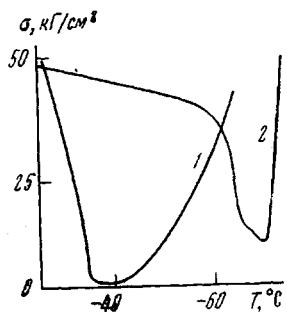


Рис. 4. Зависимость σ вулканизированных натурального (1) и бутилкаучуков (2) от температуры (линейное охлаждение)

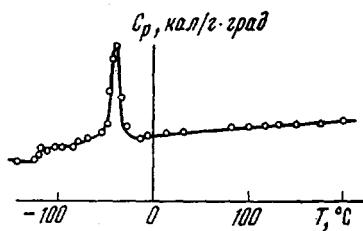


Рис. 5. Температурная зависимость теплопемкости C_p недеформированного образца полиоргансилоксанового эластомера

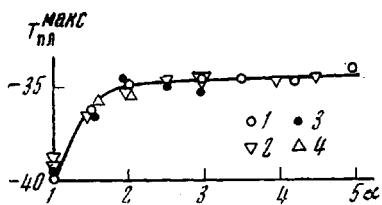


Рис. 6. Зависимость $T_{\text{пл}}^{\text{макс}}$ полиоргансилоксановых эластомеров от степени растяжения для образцов 2 (1); 3 (2); 4 (3) и 5 (4)

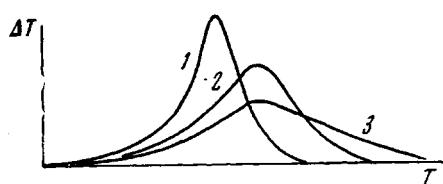


Рис. 7. Зависимость ΔT от T для различных степеней растяжения полиоргансилоксанового эластомера при $\alpha = 1$ (1); 2 (2) и 3 (3)

в высокоэластическом состоянии играет роль мягкой пружины в жесткой системе зажимов и тяг, компенсирующей их сокращение. Но, как только происходит кристаллизация или стеклование, величина модуля упругости резко возрастает и вся система становится жесткой. Незначительное сокращение тяг при охлаждении приводит к резкому возрастанию напряжения, что и фиксируется в экспериментах по исследованию кристаллизации в неизотермических условиях. Заметим, что если между зажимами поместить какой-либо стеклообразный или кристаллический полимер, то сразу после начала охлаждения наблюдается рост напряжения. Таким

образом, результаты, полученные в [10], следует отнести за счет методической погрешности, заключающейся в отсутствие термической компенсации.

Сопоставление представленных выше результатов дает основание считать, что при изотермической кристаллизации растянутых полиорганосилоксановых эластомеров, в отличие от органических полимеров, не происходит изменения напряжения, необходимого для поддержания заданной деформации. Это объясняется [13] тем, что при кристаллизации растянутых полиорганосилоксановых эластомеров образующиеся кристаллы располагаются примерно равновероятно по углам относительно оси растяжения. Последнее определяется, на наш взгляд, спецификой кристаллизации полиорганосилоксанов, отмеченной нами ранее

Рис. 8. Зависимость $T_{пл}^*$ от α для полиорганосилоксановых эластомеров. Здесь и на рис. 9 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

[5] и обусловленной высокой сегментальной подвижностью полисилоксановых макромолекул.

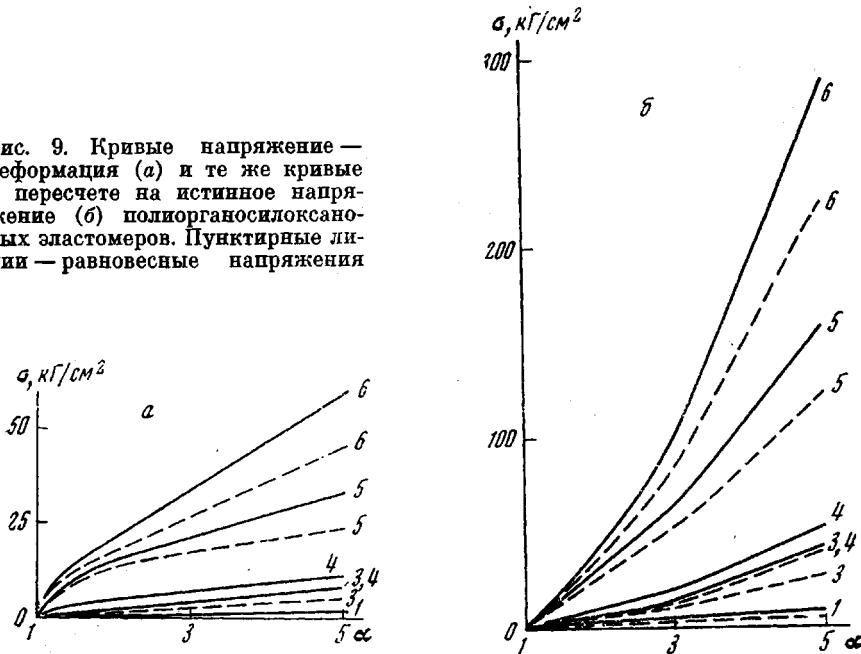
Влияние степени растяжения на температуру плавления закристаллизованных в растянутом состоянии полиорганосилоксановых эластомеров. Известно, что при плавлении закристаллизованных в растянутом состоянии эластомеров температура плавления повышается с увеличением степени растяжения [10]. Увеличение температуры плавления должно сопровождаться смещением максимума пика на кривой температурной зависимости теплоемкости. На рис. 5 приведена температурная зависимость теплоемкости C_p недеформированного образца полиорганосилоксанового эластомера, изотермически закристаллизованного и помещенного затем в предварительно охлажденный до -150° микрокалориметр.

Как видно, при -126° наблюдается более резкое увеличение теплоемкости, что отвечает переходу аморфной части этого образца из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Затем до температуры -70° теплоемкость возрастает практически линейно, а в температурном интервале $-70 - -35^\circ$ наблюдается пик, соответствующий плавлению образца. Максимум пика на кривой теплоемкости соответствует температуре, которую принято считать температурой плавления закристаллизованного полимера.

При рассмотрении температурной зависимости C_p растянутых полиорганосилоксанов оказалось, что с увеличением степени растяжения происходит незначительное смещение максимума пика теплоемкости, достигающее 5° при $\alpha = 2$ для всех исследованных полиорганосилоксановых эластомеров. При дальнейшем увеличении степени растяжения температура, отвечающая максимуму пика плавления на кривой теплоемкости ($T_{пл}^{max}$), остается постоянной, равной примерно -35° (рис. 6). Однако, как видно из рис. 7, при увеличении степени растяжения меняется форма пика, отвечающего плавлению растянутого образца (положение мак-

симума пика не меняется, но температура, ограничивающая конец пика ($T_{\text{пп}}^*$), повышается). Как показали рентгенографические исследования, эта температура отвечает исчезновению последних следов кристалличности. Естественно предположить, что температура конца пика отвечает плавлению кристаллитов, расположенных параллельно оси растяжения. Анализ кривых температурной зависимости C_p растянутых полиоргансилоксановых эластомеров позволил установить, что величина $T_{\text{пп}}^*$ линейно повышается с ростом степени растяжения (рис. 8). При этом для каждого эластомера характер роста $T_{\text{пп}}^*$ от степени растяжения различен.

Рис. 9. Кривые напряжение — деформация (a) и те же кривые в пересчете на истинное напряжение (б) полиоргансилоксановых эластомеров. Пунктирные линии — равновесные напряжения



чен. Сопоставление свойств исследуемых эластомеров однозначно указывает, что причиной такого различия являются разные значения модулей высокоеэластичности. С увеличением значения модуля усиливается зависимость $T_{\text{пп}}^*$ от степени растяжения. Так, для эластомера с модулем, равным $\sim 4 \text{ кГ/см}^2$, $T_{\text{пп}}^*$ практически не зависит от степени растяжения, в то время как для эластомера с модулем, равным 40 кГ/см^2 , при $\alpha = 2$ $T_{\text{пп}}^*$ повышается на 15° . С целью более подробного анализа зависимости $T_{\text{пп}}^*$ от механических свойств полиоргансилоксановых эластомеров были получены кривые напряжение — деформация для всех исследуемых эластомеров (рис. 9).

Поскольку представляет интерес сопоставление равновесных параметров, эти кривые были перестроены на основании полученных зависимостей релаксации напряжения (рис. 10). Сопоставление зависимостей $T_{\text{пп}}^*$ и величины равновесного напряжения $\sigma_{\text{ист}}^0$ (в пересчете на истинную площадь поперечного сечения) от α позволило получить зависимость $T_{\text{пп}}^*$ от $\sigma_{\text{ист}}^0$ (рис. 11), которая для всех исследованных полиоргансилоксановых эластомеров независимо от того, являются ли они сплошными, или наполненными, описывается одной прямой линией (сопоставление проводили в области, ограниченной значением $\sigma_{\text{ист}}^0 = 100 \text{ кГ/см}^2$, так как большие значения напряжений в экспериментах по определению температуры плавления не достигались из-за методических трудностей). Исходя

из того, что исследованные полиорганосилоксановые эластомеры (таблица) весьма различны по своим свойствам, но кристаллизуются с образованием одной и той же кристаллической решетки, можно предположить, что для всех полиорганосилоксановых эластомеров, построенных на основе линейного полидиметилсилоксана, зависимость $T_{\text{пл}}^k$ от величины растягивающего равновесного напряжения описывается простым аналитическим выражением

$$T_{\text{пл}}^k = 246 + 0,25\sigma, \quad (1)$$

где 246 — температура исчезновения следов кристалличности недеформированного образца, $^{\circ}\text{K}$; σ — равновесное напряжение, необходимое для поддержания заданной деформации, kG/cm^2 .

Эта зависимость позволяет предсказывать температурную область, в которой напряженные полиорганосилоксановые эластомеры могут находиться в высокоэластическом состоянии. Естественно предположить, что аналогичные выражения можно получить для различных классов эластомеров, кристаллизующихся с образованием идентичных кристаллических

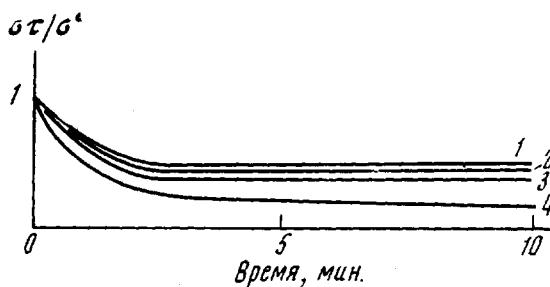


Рис. 10

Рис. 10. Кривые релаксации напряжения полиорганосилоксановых эластомеров при деформациях 100 (1); 200 (2); 300 (3) и 400% (4)

Рис. 11. Зависимость $T_{\text{пл}}^k$ от истинного равновесного напряжения

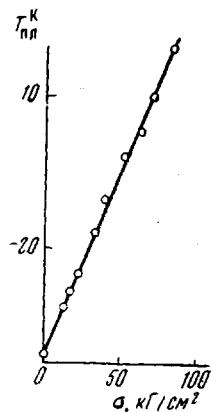


Рис. 11

решеток. Такой подход является, на наш взгляд, плодотворным, так как позволяет получить связь термодинамически важной величины $\partial T_{\text{пл}}^k / \partial \sigma$ с конкретными морфологическими особенностями кристаллических эластомеров.

С целью более подробного анализа полученных результатов целесообразно сопоставить их с существующими теориями. Флори установил следующее соотношение [14]:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \left[\left(\frac{6}{\pi m} \right)^{1/2} \alpha - \frac{\alpha^2}{2m} - \frac{1}{am} \right], \quad (2)$$

где $T_{\text{пл}}^0$ — равновесная температура недеформированной сетки; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления деформированной сетки; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления на моль статистических сегментов; m — число статистических сегментов между узлами сетки; α — степень одноосного растяжения.

При выводе уравнения (2) предполагалось, что кристаллиты росли лишь в направлении растяжения, и было указано, что вряд ли можно ожидать, что это уравнение будет давать правильные значения равновесной температуры плавления при небольших удлинениях и тем более при удлинениях, равных нулю. Значения $T_{пл}$, рассчитанные по уравнению Флори, должны быть слишком велики при небольших удлинениях.

Аналогичное соотношение, описывающее связь деформации с температурой, предложено Кригбаумом и Роэ [15]

$$\frac{1}{T_{пл}^{\circ}} - \frac{1}{T_{пл}} = \left(\frac{R}{2\Delta H_{пл}} \right) \frac{1}{m} \left(a^2 + \frac{2}{a} - 3 \right) \quad (3)$$

На основании этих соотношений был проведен анализ экспериментальных результатов, полученных в данной работе. Учитывая то, что уравнения (2) и (3) получены, исходя из предпосылки прецессии ориентации кристаллитов в направлении оси растяжения, вместо $T_{пл}$ подставляли $T_{пл}^{\circ}$, которая, по нашим соображениям, отвечает плавлению именно таких кристаллитов в ориентированных полиорганосилоксанах. Для эластомеров, построенных на основе линейного полидиметилсилоксана (образцы 3–5, таблица), можно определить величину m , исходя из известной величины M_c и основываясь на данных работы [16], по которым статистический сегмент полидиметилсилоксановой цепи равен 4,2 повторяющегося звена. Определенная таким образом величина m для образца 4 равна 65, для образца 5 – 26 (таблица). Ранее калориметрическим методом была определена теплота плавления изотермически застекаллизованных эластомеров и рентгенографическим – степень их кристалличности. Сопоставление этих данных позволило рассчитать теплоту плавления эластомеров со 100%-ной кристалличностью на моль статистических сегментов ($\Delta H_{пл}$). Для обоих эластомеров эта величина составляет примерно 6,2 ккал/моль статистических сегментов. Из полученных таким образом параметров были рассчитаны теоретические зависимости разности $1/T_{пл}^{\circ} - 1/T_{пл}$ от величины a , исходя из уравнений (2) и (3). Как видно из рис. 12, экспериментальная зависимость $1/T_{пл}^{\circ} - 1/T_{пл}$ от a хорошо описывается соотношением Флори; как и следовало ожидать, в области малых растяжений теоретические значения $T_{пл}$ сильно повышены. Соотношение (3) дает сильно пониженные величины $T_{пл}$. Таким образом, хотя это уравнение позволяет получить значения $T_{пл}$ для нерастянутых образцов, оно малопригодно для описания изменения температуры плавления с растяжением. Отметим, что в аналогичной оценке уравнения (3) пришел ряд авторов [17].

Сопоставляя рассмотренные выше результаты, можно заключить, что кристаллизация растянутых полиорганосилоксановых эластомеров протекает несколько отличным образом по сравнению с кристаллизацией растянутых органических эластомеров. Основная причина такого различия обусловливается, как и в случае кристаллизации недеформированных полиорганосилоксанов, высокой сегментальной подвижностью макромолекул, которая определяет глобулярную надмолекулярную структуру этих эластомеров и приводит к появлению ряда специфических свойств. Как следует из рассмотренных результатов, высокая сегментальная подвижность сохраняется и в растянутом состоянии, создавая условия для равно-

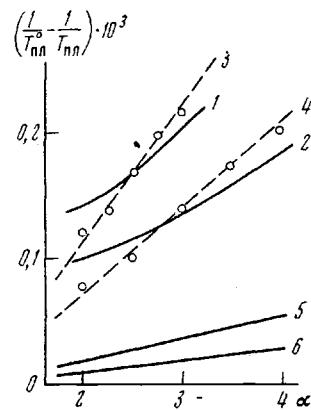


Рис. 12. Зависимость разности $1/T_{пл}^{\circ} - 1/T_{пл}$ от степени растяжения для образцов 4 (3) и 5 (4): 1, 2 – теоретические кривые по Флори; 3, 6 – по Кригбауму – Роэ

вероятного распределения кристаллитов по отношению к оси растяжения. Это, в свою очередь, определяет постоянство напряжения, необходимого для поддержания заданной деформации при кристаллизации. Отсутствие существенного смещения максимума пика плавления при увеличении степени растяжения также говорит о том, что расположение кристаллитов при кристаллизации как в нерастянутом, так и в растянутом состоянии практически одинаково.

Температура исчезновения последних следов кристалличности, отвечающая концу пика плавления растянутых эластомеров, соответствует плавлению кристаллитов, расположенных параллельно оси растяжения, и линейно повышается с увеличением степени растяжения. Эта температура однозначно связана с величиной модуля высокоэластичности растянутых эластомеров. Доля кристаллитов, расположенных параллельно оси растяжения, невелика, но играет существенную роль, повышая общую скорость кристаллизации.

Выводы

1. При кристаллизации растянутых до постоянной степени растяжения полиорганосилоксановых эластомеров величина напряжения не меняется.

2. При плавлении полиорганосилоксановых эластомеров, закристаллизованных в растянутом состоянии, с увеличением степени растяжения меняется форма пика, отвечающего плавлению на кривой температурной зависимости теплоемкости (максимум пика при этом практически не смещается).

3. Температура, отвечающая полному плавлению закристаллизованных в растянутом состоянии полиорганосилоксановых эластомеров, определяется величиной модуля высокоэластичности и линейно зависит от равновесного напряжения, необходимого для поддержания заданной деформации.

4. Растяжение существенно повышает скорость кристаллизации полиорганосилоксановых эластомеров, смещающая температурную область кристаллизации в сторону более высоких температур.

5. Полученные закономерности, отличающие полиорганосилоксановые эластомеры от других классов эластомеров, связаны с равновероятным распределением расположения кристаллитов по отношению к направлению растяжения, обусловленным высокой гибкостью макромолекул, которая сохраняется и в растянутом состоянии.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D a m a s h u n, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.
2. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1967.
3. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
4. J. F. Oth, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1297, 1958.
5. В. Ю. Левин, Диссертация, 1967.
6. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андреев, Высокомолек. соед., A11, 444, 1969.
7. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 2, 521, 1943; 18, 108, 1950.
8. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1966.
9. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
10. E. L. Warrick, J. Polymer Sci., 27, 19, 1958.
11. A. N. Gent, Trans. Faraday Soc., 50, 521, 1954.
12. W. H. Smith, C. P. Saylor, J. Res. Nat. Bur. Standards, 21, 257, 1938.
13. S. M. Ohlberg, L. E. Alexander, E. L. Warrick, J. Polymer Sci., 27, 1, 1958.

14. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **15**, 397, 1947.
15. W. R. Krigbaum, R. I. Roe, J. Polymer Sci., **A2**, 4391, 1964.
16. Г. Ф. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., **B11**, 693, 1969.
17. Hyo-Gun Kim, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., **6**, 181, 1968.

STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF EXTENDED POLYORGANOSILOXANE ELASTOMERS

*V. Yu. Levin, G. L. Slonimskii, K. A. Andrianov,
A. A. Zhdanov, Yu. K. Godovskii, V. S. Papkov,
E. A. Lyubavskaya*

Summary

The investigation of the crystallization process of extended polyorganosiloxane elastomers has shown it to occur in a somewhat different manner than for extended organic elastomers. The main reason of this difference is a high segmental mobility of polydimethylsiloxane macromolecules, which is retained in the extended state as well.