

УДК 541.64:547.1'128:536.58

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А.,
Слонимский Г. Л.*

Исследовано влияние степени кристалличности на величину температуры стеклования T_c различных ненаполненных и наполненных кремнийорганических каучуков. Показано, что основной сдвиг T_c аморфной фазы кремнийорганических каучуков происходит в процессе вторичной кристаллизации. Для некоторых наполненных каучуков вторичная кристаллизация сопровождается изменением релаксационных характеристик аморфной фазы. Установлена экстремальная зависимость сдвига \bar{T}_c от частоты пространственной сетки.

Влияние термической предыстории кристаллических полимеров на T_c не однозначно. Известно, что при повышении степени кристалличности α , температура стеклования полимеров либо увеличивается, либо остается неизменной. В ряде случаев повышение α сопровождается понижением T_c . Исходя из общих соображений, увеличение степени кристалличности полимеров должно сопровождаться повышением T_c вследствие того, что кристаллиты препятствуют подвижности молекулярных цепей аморфных областей или уменьшают конфигурационную энтропию аморфных областей полимера. Повышение T_c при увеличении α наблюдали у изотактического ПС [1], поли- ϵ -капролактона [2], ПЭТФ [3] и др. В то же время T_c ПХТФЭ не зависит от того, находится ли этот полимер в аморфном или кристаллическом состоянии [4]. В ряде случаев наблюдали понижение T_c при увеличении степени кристалличности, что объясняли либо выталкиванием в аморфную фазу низкомолекулярных фракций или примесей, играющих роль пластификаторов, либо распределением участков цепи с различной тактичностью по фазам [5]. В работе [6] обращено внимание на более резкое повышение T_c при увеличении степени кристалличности ПЭТФ в случае мелких кристаллитов по сравнению с крупными. Следует отметить, что количество работ, описывающих связь \bar{T}_c с количественно определенной степенью кристалличности, в литературе весьма ограничено.

В перечисленных случаях повышение T_c при увеличении степени кристалличности можно отнести к нормальным; сами величины T_c сравнительно высоки. Например, для ПЭТФ увеличение степени кристалличности от 2 до 65% сопровождается повышением T_c от 81 до 125° [3], в случае изотактического ПС T_c аморфного образца составляет 89° [1], а для образца со степенью кристалличности 30% — 94°. В определенной мере довольно высокие значения T_c связаны с достаточно высокой жесткостью цепей этих полимеров. Помимо этого, очевидно отсутствие корреляции степени кристалличности и сдвига T_c : изменение степени кристалличности на ~30% сопровождается в случае ПЭТФ сдвигом T_c на 20°, а для ПС — на ~5°. Таким образом, величина $\partial T_c / \partial \alpha$ является характеристичной для каждого полимера.

Исходя из высказанного в работе [1] соображения о том, что существенную роль в повышении T_c при увеличении степени кристалличности

играет соотношение гибкости цепей и расстояния между кристаллитами, а также из рассмотренных выше соображений о гибкости цепей полимеров, для которых экспериментально наблюдалось повышение T_c при увеличении степени кристалличности, можно предположить, что в случае наиболее гибкоцепных полимеров, повышение степени кристалличности в широких пределах не должно сопровождаться увеличением T_c .

Поскольку T_c гибкоцепных полимеров, таких как полидиметилсилоксан (ПДМС) ($T_c = -123^\circ$) [7], полибутидиен ($T_c = -85^\circ$) [8], полизизопрен ($T_c = -73^\circ$) [9], натуральный каучук ($T_c = -72^\circ$) [8], и др., лежат в области довольно низких температур, рассмотрение корреляций между T_c и степенью кристалличности требует преодоления ряда методических трудностей, что, вероятно, и является причиной отсутствия такого рода исследований, описанных в литературе.

В данной работе поставлена задача рассмотреть влияние степени кристалличности на величину T_c полимера, обладающего наиболее низкой температурой стеклования, т. е. полидиметилсилоксана и различных его модификаций.

Основным методом определения T_c выбран метод измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (мост переменного тока Р589, частота 1 кГц), позволяющий получать температурную зависимость $\tan \delta$ в широком интервале температур. Выбор этого метода обусловлен следующими причинами: поскольку было желательно как можно точнее определять даже не T_c , а возможный сдвиг T_c (ΔT_c), предпочтительнее было определять этот сдвиг по сдвигу максимума пика, характеризующего стеклование, а не по сдвигу излома кривой, получаемого, например, методами дифференциальной сканирующей калориметрии или ЯМР.

Исследовали спицевые перекисью кумиля каучуки СКТ, СКТВ-1 и СКТВФ (СКТВ-1 содержит 0,5% метилвинилсилоксановых звеньев, СКТВФ – 0,3% метилвинилсилоксановых и 8% метилфенилсилоксановых звеньев) и наполненные композиции на основе этих каучуков, содержащие разное количество аэросила-300. Концентрацию спицок определяли по набуханию в бензole с использованием соотношения Флори – Ренера [10]. Образцы исследуемых каучуков в виде пленок (диаметр 40 мм, толщина 0,2–0,7 мм), помещенные в измерительную ячейку, опускали в термокамеру, заполненную жидким азотом. По мере испарения азота записывали зависимость $\tan \delta$ от температуры. С целью варьирования степени кристалличности образцы предварительно выдерживали различное время при -80° , т. е. при температуре максимальной скорости кристаллизации [11]. После такой выдержки образцы охлаждали жидким азотом и повторяли процедуру определения температурной зависимости $\tan \delta$.

На рис. 1 представлена температурная зависимость $\tan \delta$ каучука СКТВ-1 с расстоянием между узлами сетки (n) 1200 звеньев – $\left| \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right|$

Интенсивный пик в области -100° характеризует релаксационный переход, отвечающий стеклованию образца. Начало пика лежит в области -125° , что отвечает температуре стеклования ПДМС. Поскольку, как указывалось выше, нас интересует не абсолютное значение T_c , а величина ΔT_c , за точку отсчета выбирали температуру максимума пика $\tan \delta$ диэлектрических потерь T_c^m . Как видно из рис. 1, образец СКТВ-1 с $n=1200$, охлажденный погружением в жидкий азот, характеризуется величиной $T_c^m = -105^\circ$. Величина T_c^m образца, выдержанного в течение 4 ч при -80° , составляет -102° . Таким образом, длительная выдержка при -80° сопровождается весьма незначительным сдвигом T_c^m ¹. Разумеется, встает вопрос о вкладе кристалличности в общую степень кристалличности, достигаемой в течение 4 ч выдержки при -80° . Дело в том, что, как показано ранее [12], каучук СКТВ-1 с $n=1200$ кристаллизуется чрезвычайно быстро: величина $\tau_{0,5}$ (время половинной завершенности процесса первичной кристаллизации) при -80° меньше 1 мин. Следовательно, при резком охлаждении образца с указанными выше размерами первичная кристаллизация может протекать практически полностью в процессе охлаждения. Достигаемая при этом степень кристалличности, определенная в работе

¹ Аналогичная картина наблюдается для каучука СКТ.

[13] рентгенографическим методом, т. е. степень кристалличности, получаемая при первичной кристаллизации, составляет $\sim 40\%$. Степень кристалличности, достигаемая при длительно протекающей вторичной кристаллизации, составляет $\sim 17\%$. Поскольку начало пика лежит в области -125° , можно считать, что кристалличность, достигаемая при первичной кристаллизации, не сдвигает T_c^m или сдвигает на очень малую величину (подтверждением этому служат и приведенные ниже результаты), в то время как существенно меньшее повышение степени кристалличности;

Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь каучука СКТВ-1 ($n=1200$): 1 — резкое охлаждение в жидким азоте, 2 — выдержка при -80° в течение 4 ч

Рис. 2. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ каучука СКТВФ ($n=1000$) с различным временем выдержки при -80° : 1 — резкое охлаждение в жидким азоте, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30 мин, 5 — 4 ч

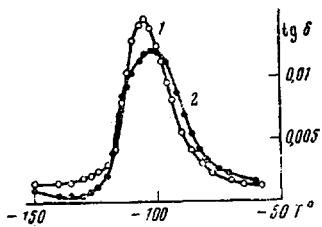


Рис. 1

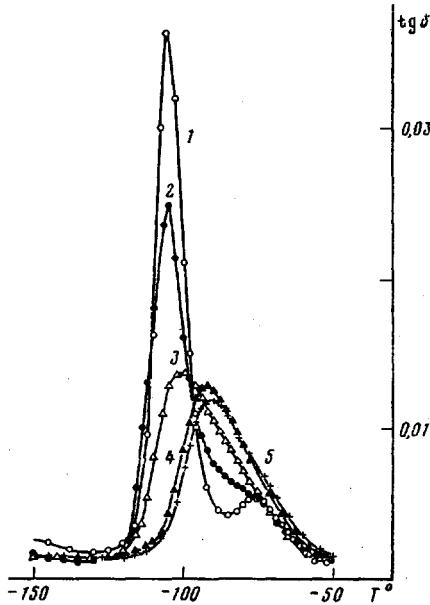


Рис. 2

достигаемой в результате вторичной кристаллизации, сопровождается небольшим, но четко воспроизводимым сдвигом T_c^m .

Аналогичный по величине сдвиг T_c^m при вторичной кристаллизации наблюдается у каучуков СКТВ-1 с различными значениями n . Заметим, что (как видно из рис. 1) интенсивность пика $\operatorname{tg} \delta$ после 4 ч выдержки при -80° уменьшается незначительно, что свидетельствует о небольшом приросте степени кристалличности при вторичной кристаллизации.

Существенно больший сдвиг T_c^m при кристаллизации наблюдается для каучука СКТВФ. Как видно из рис. 2, максимум пика $\operatorname{tg} \delta$ каучука СКТВФ с $n=1000$ (так же, как и для каучуков СКТВФ с $n=500$ и 3000) отвечает температуре -105° , а начало лежит в области -125° . Предварительная выдержка в течение 10 мин при -80° , как видно, не приводит к смещению пика $\operatorname{tg} \delta$. Дальнейшая выдержка при -80° до 60 мин сопровождается смещением T_c^m на 15° . Последующая выдержка до 4 ч не сопровождается заметным изменением T_c^m .

Основное отличие процесса кристаллизации каучуков СКТ, СКТВ-1 и СКТВФ заключается в том, что в первых двух основной прирост степени кристалличности $\sim 35\%$ достигается в процессе первичной кристаллизации и на долю вторичной кристаллизации приходится $\sim 15\%$, в то время как в каучуке СКТВФ основной прирост степени кристалличности $\sim 30\%$ достигается при вторичной кристаллизации и на долю первичной приходится $\sim 10\%$. Заметим, что суммарные степени кристалличности у исследованных каучуков примерно одинаковы [13]. Таким образом, оказывается, что заметное смещение T_c^m происходит у каучука СКТВФ именно в про-

цессе вторичной кристаллизации, доля которой в общей степени кристалличности преобладает.

Однако из рис. 3 видно, что смещение T_c^* на 15° у каучука СКТВФ происходит в области изменения степени кристалличности от 10% до 20% и дальнейшее изменение степени кристалличности не сопровождается смещением T_c^* . Но примерно такое же изменение степени кристалличности происходит и в процессе вторичной кристаллизации каучуков СКТ и СКТВ-1, для которых ΔT_c^* не превышает 3° . Причина этого различия может заключаться в следующем: как показано ранее [14], вторичная кристаллизация каучука СКТ, составляющая незначительную часть по сравнению с первичной кристаллизацией, происходит в значительной мере за счет улучшения порядка внутри кристаллитов, образовавшихся при первичной кристаллизации. Этот вывод сделан на основании сопоставления доли теплового эффекта вторичной кристаллизации относительно теплового эффекта первичной (калориметрия) с долей прироста степени кристалличности при вторичной кристаллизации относительно степени кристалличности, достигаемой в результате первичной кристаллизации (рентгенография).

Из рассмотрения этих данных следует, что при вторичной кристаллизации затрагивается весьма незначительная часть аморфной фазы каучуков СКТ и СКТВ-1, а это не должно, по-видимому, сопровождаться существенным сдвигом T_c . Иная ситуация характеризует кристаллизацию каучука СКТВФ, где, как указывалось выше, основной прирост степени кристалличности происходит именно при вторичной кристаллизации, сопряженной вследствие этого со значительными изменениями структуры аморфной фазы. Как раз эти изменения, приводящие к уменьшению конформационной энтропии аморфной фазы, сопровождаются существенным сдвигом T_c .

Возможно, однако, проведение альтернативного рассуждения, базирующегося на различии химического строения каучуков СКТ, СКТВ-1 и СКТВФ. Поскольку в кристаллическую решетку при кристаллизации этих каучуков входят только линейные фрагменты полидиметилсилоксановой цепи и органические группы, отличные от метильной, вытесняются в аморфную фазу, можно предположить, что вытеснение фенильных групп при кристаллизации каучука СКТВФ приводит к повышению T_c . Однако, как показано в работе [15], 8 мол.% фенилметилсилоксановых звеньев изменяют подвижность цепи очень незначительно. Кроме этого, величина T_c каучука СКТВФ, охлажденного погружением в жидкий азот, составляет -123° (термомеханический метод) [13]. Простой расчет показывает, что при достижении 20% кристалличности в аморфной фазе каучука СКТВФ будет 10 мол.% фенилметилсилоксановых звеньев. Естественно, что увеличение содержания фенилметилсилоксановых звеньев на 2% не может привести к изменению T_c на 15° , поскольку даже в случае дифенилсилоксановых звеньев (влияние которых на T_c значительно сильнее) [16] $\partial T_c / \partial M = 2,2$ град/мол.% дифенилсилоксановых звеньев (зависимость линейная). Кроме этого, очевидно, что вытесненные фенильные группы должны находиться на поверхности кристаллитов, не влияя или влияя незначительно на состояние аморфной фазы.

Таким образом, предпочтительным, на наш взгляд, является высказанное выше соображение о влиянии вторичной кристаллизации на величину T_c аморфной фазы кремнийорганических полимеров. Причина преимущественного влияния вторичной кристаллизации может состоять в следующем: при первичной кристаллизации в построении кристаллической фазы участвуют группы молекул с наибольшей подвижностью цепей и их фрагментов, в аморфной же фазе остаются группы молекул с наименьшей подвижностью цепей (это может объясняться как наличием в макромолекулах различных разновидных фрагментов, так и возможностью существования в аморфном полимере структурных образований, приводя-

щих к изменению подвижности цепей). Заметим, что изменение подвижности цепей, приводящее к резкому изменению скорости кристаллизации, может не сопровождаться изменением T_c , так как в процессе кристаллизации реализуется подвижность более длинных фрагментов цепей по сравнению с подвижностью, реализуемой в процессе стеклования. Так, например, полиорганосилоксаны с величиной n порядка 100 кристаллизуются существенно медленнее линейных ПДМС, а с n порядка 1000 существенно быстрее ПДМС, в то же время T_c в обоих случаях не отличается от T_c линейного ПДМС. Следовательно, повышение T_c требует большего ограничения подвижности цепей по сравнению с уменьшением подвижности, влекущим за собой уменьшение скорости кристаллизации. В оставшейся после кристаллизации аморфной фазе молекулы обладают меньшей, по сравнению с исходной, подвижностью цепей, и скорость их кристаллизации значительно ниже, что и определяет протекание вторичной кристаллизации. Но T_c таких аморфных областей может практически не меняться. При протекании вторичной кристаллизации происходит дальнейшее существенное уменьшение подвижности цепей в аморфной фазе полимера вследствие их натяжения, что и приводит к сдвигу T_c .

Разумеется, в настоящее время не представляется возможным на основании имеющихся экспериментальных данных утверждать, насколько развитые применительно к полиорганосилоксанам соображения распространяются на другие полимеры. Очевидно, большое значение играет величина исходной подвижности цепей аморфного полимера, однако рассмотрение поведения таких полимеров, как ПЭТФ и ПП, показывает, что для них реализуется предложенная схема. Для ПЭТФ характерна вторичная кристаллизация и наблюдается существенный сдвиг T_c [3], в ПП вторичная кристаллизация не наблюдается и сдвига T_c практически не происходит [1].

Влияние исходной подвижности молекулярных цепей на величину ΔT_c^m при кристаллизации можно проследить на примере результатов, полученных при исследовании каучуков СКТВФ с различными значениями n . Как видно из рис. 4, величина ΔT_c^m существенно зависит не только от времени выдержки при температуре кристаллизации, т. е. от степени кристалличности, но и от частоты пространственной сетки (подвижности цепей). При этом, несмотря на то что увеличение n естественно сопровождается увеличением подвижности цепей, т. е. в рассматриваемой ситуации увеличением их способности к первичной кристаллизации, величина ΔT_c^m весьма сложно зависит от n . Выдержка каучуков СКТВФ с $n=500$, 1000 и 3000 при -80° в течение 10 мин не сопровождается сдвигом T_c^m , при выдержке 20 мин величина ΔT_c^m увеличивается при увеличении n ; выдержка в течение 30 и 60 мин приводит к экстремальной зависимости ΔT_c^m от n с максимальной величиной ΔT_c^m при $n=1000$; дальнейшая выдержка не сопровождается изменением характера экстремальной зависимости.

Увеличение n сопровождается увеличением скорости первичной кристаллизации и повышением ее доли в общей степени кристалличности. Согласно предложенной для рассматриваемых полимеров схеме, это должно сопровождаться уменьшением величины ΔT_c , однако, как показано ранее [17], лимитирующей стадией кристаллизации полидиметилсилоксновых каучуков (так же, как и у каучуков на основе ПДМС, содержащих различные модифицирующие группы) является процесс образования зародышей первичной кристаллизации. Повышенная скорость первичной кристаллизации обусловлена большим числом зародышей, что приводит к увеличению числа сферолитов. Следовательно, повышение n должно сопровождаться возрастанием числа сферолитных образований в единице объема. В работе [6] показано, что сдвиг T_c происходит в большей степени у образцов, содержащих большее количество мелких сферолитов, по сравнению с образцами, содержащими крупные сферолиты.

Рис. 3. Зависимость ΔT_c^m от степени кристалличности для каучука СКТВФ с различной частотой сетки: $n=3000$ (1), 1000 (2) и 500 (3)

Рис. 4. Зависимость ΔT_c^m от частоты сетки для каучука СКТВФ с различным временем выдержки при -80° : 1 - 10, 2 - 20, 3 - 30 мин, 4 - 1, 5 - 4 ч

Рис. 5. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ каучука СКТВФ, содержащего аэросил-300 в количестве 10 (а) и 35 вес.ч. (б) при различном времени выдержки при -80° : 1 - резкое охлаждение в жидком азоте, 2 - 10, 3 - 30 мин, 4 - 4 ч

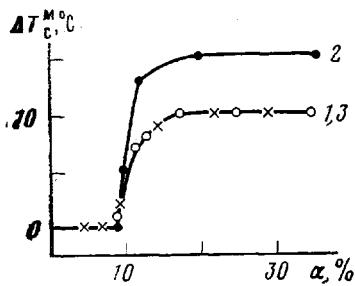


Рис. 3

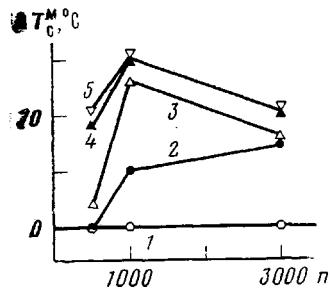


Рис. 4

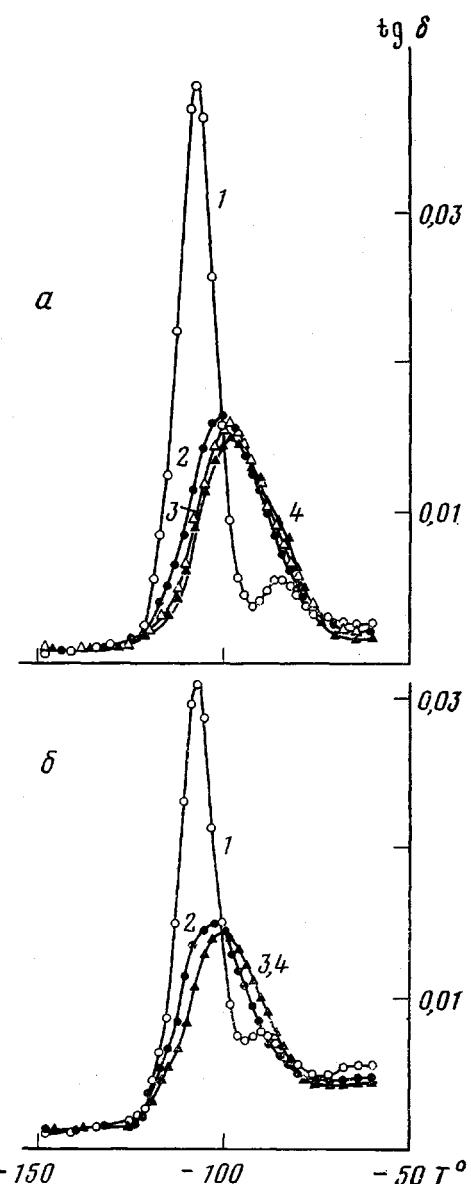


Рис. 5

Таким образом, при увеличении n возможны два конкурирующих процесса, противоположно влияющих на T_c , что и может привести к появлению экстремальных зависимостей ΔT_c^m от n .

Исследования, аналогичные описанным выше, были проведены с каучуками СКТ, СКТВ-1 и СКТВФ, содержащими различное количество наполнителя (аэросил-300). Для наполненных каучуков СКТ и СКТВ-1 заметного сдвига T_c^m при возрастании степени кристалличности не происходит. Для каучуков СКТВФ, содержащих 10 и 35 вес.ч. аэросила-300, максимальная величина ΔT_c^m составляет 9 и 7 $^\circ$ соответственно (рис. 5). Отметим, что для наполненных каучуков СКТ и СКТВ-1 основной прирост степени кристалличности, так же как и для ненаполненных, происходит при первичной кристаллизации, а для наполненного каучука СКТВФ степени кристалличности, достигаемые при первичной и вторичной кристаллизации, сопоставимы [18].

Весьма интересно, что вторичная кристаллизация наполненных каучуков СКТ и СКТВ-1 сопровождается изменением формы пика $\text{tg } \delta$ (рис. 6): пик расширяется, что свидетельствует об изменении релаксационных характеристик аморфной фазы. Расширение максимума указывает на появление более медленных и более быстрых релаксационных процессов. Наличие в кристаллических наполненных каучуках дополнительных связей, например между макромолекулами и частицами наполнителя, может как понижать, так и повышать скорость релаксационных процессов в зависимости от того, ограничивает ли частица наполнителя длину подвижного участка молекулы, или движется вместе с цепью, изменения массу движущейся системы. Кроме того, в кристаллических наполненных полимерах,

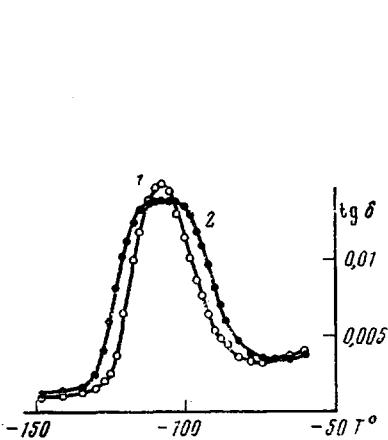


Рис. 6. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ каучука СКТ с наполнителем (15 вес. ч. аэросила-300): 1 – резкое охлаждение в жидком азоте, 2 – выдержка в течение 1 ч при -80°C

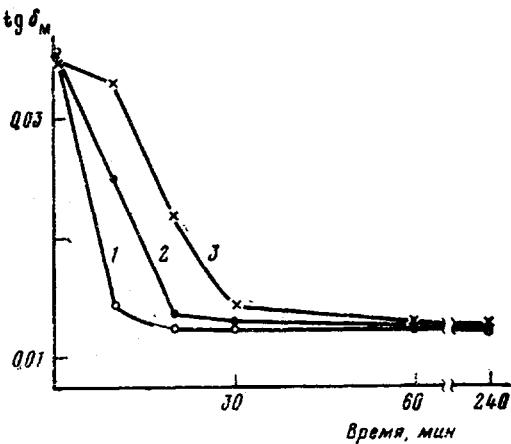


Рис. 7. Зависимость $\text{tg } \delta_m$ от времени выдержки при -80°C для каучука СКТВФ с частотой сетки: $n=3000$ (1), 1000 (2) и 500 (3)

естественно, могут возникать новые релаксационные системы с различной скоростью релаксации. Все это ведет к расширению максимума и может быть описано либо более широким спектром времен релаксации [19], либо изменением параметров неэкспоненциальных релаксационных процессов [20, 21].

В заключение отметим, что исследование температурной зависимости $\text{tg } \delta$ различных полимеров представляется нам очень удобным методом для изучения кинетики длительной кристаллизации. Представленные на рис. 7 изотермы кристаллизации каучуков СКТВФ, полученные на основании данных, описывающих зависимость величин максимума пика $\text{tg } \delta_m$ от времени выдержки при температуре кристаллизации, позволяют судить о кинетике вторичной кристаллизации СКТВФ и о влиянии частоты сетки на скорость кристаллизации. Из рис. 7 видно, что основное уменьшение $\text{tg } \delta_m$ происходит при кристаллизации в течении 30 мин и после 1 ч кристаллизации величина $\text{tg } \delta_m$ изменяется пренебрежимо мало. Однако, как известно из рентгенографических исследований, рост степени кристалличности каучуков, изученных в данной работе, продолжается и после 1 ч выдержки [13]. Можно предположить, что, поскольку интенсивность пика $\text{tg } \delta_m$ в области стеклования непосредственно связана с долей аморфной фазы в частично-кристаллическом полимере, полученные изотермы описывают вторичную кристаллизацию, происходящую за счет вовлечения аморфных областей в кристаллическую фазу, а происходящая в дальнейшем кристаллизация может быть обусловлена улучшением порядка внутри кристаллитов, что, естественно, не сопровождается изменением $\text{tg } \delta_m$ в области стеклования.

Приведенные соображения полностью отвечают нашему заключению, что основной сдвиг T_g происходит именно в начальных стадиях вторичной кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Newman, W. P. Cox, J. Polymer Sci., 46, 29, 1960.
2. J. V. Koleske, R. D. Lundberg, J. Polymer Sci., 7, A-2, 795, 1969.
3. D. W. Woods, Nature, 174, 753, 1954.
4. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 465, 1958.
5. H. Griffith, B. G. Ranby, J. Polymer Sci., 44, 369, 1960.
6. Y. Uematsu, I. Uematsu, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 2, 27, 1959.
7. K. E. Polmanter, M. Y. Hunter, J. Appl. Polymer Sci., 1, 1, 1959.
8. L. A. Wood, J. Polymer Sci., 28, 319, 1958.
9. Л. Нильсен, Механические свойства полимеров и полимерных композиций, «Химия», 1978, стр. 296.
10. P. J. Flory, J. Rechner, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
11. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А11, 2444, 1969.
12. В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 1588, 1970.
13. В. Ю. Левин, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1978.
14. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Высокомолек. соед., Б12, 272, 1970.
15. И. И. Твердохлебова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1964.
16. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, И. К. Кузнецова, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Л. И. Кутейникова, Высокомолек. соед., А12, 1268, 1970.
17. В. Ю. Левин, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1967.
18. В. А. Москаленко, В. Ю. Левин, Д. Я. Цванкин, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А13, 2685, 1971.
19. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 63.
20. Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 140, 343, 1961.
21. Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А13, 450, 1971.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.II.1980

INFLUENCE OF THERMAL PREHISTORY ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF ORGANIC-SILICON POLYMERS

Martirosov V. A., Levin V. Yu., Zhdanov A. A.,
Slonimskii G. L.

Summary

The influence of the degree of crystallinity on the value of glass transition temperature of various unfilled and filled organic-silicon rubbers has been studied. It is shown that the main displacement of T_g of amorphous phase of organic-silicon rubbers proceeds during the secondary crystallization. For some filled rubbers the secondary crystallization is accompanied by the change of relaxational characteristics of amorphous phase. The extremal dependence of T_g displacement on the cross-link density of the space network is found.