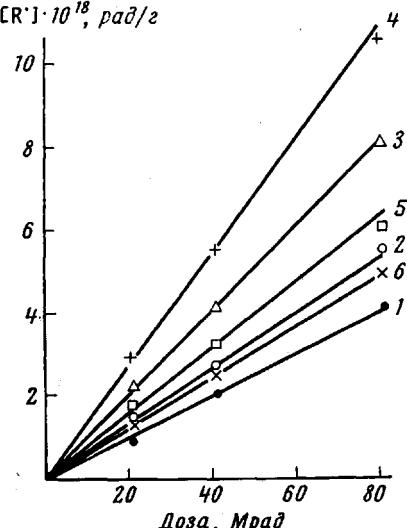


**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МОЛЕКУЛ
АРИЛЕНСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

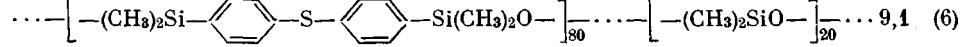
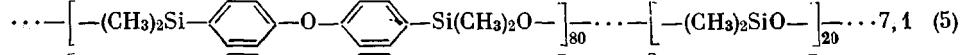
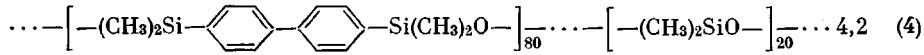
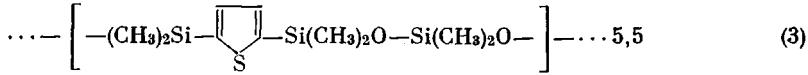
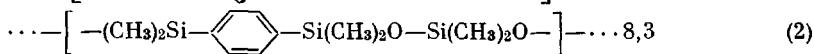
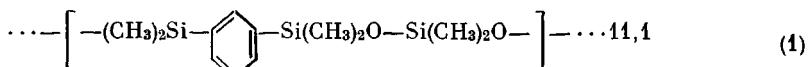
B. T. Козлов, Н. Г. Кашевская

Методом ЭПР исследовали влияние строения полидиметилсилооксанивых полимеров, содержащих в основной цепи различные ариленовые группы, на радиационную стойкость полимерных молекул к распаду при 77° К. Мерой такой радиационной стойкости служит величина $1/G_R$, где G_R — радиационный выход радикалов, определенный по линейным участкам $[R'] \cdot 10^{18}$, рад/г кривых накопления радикалов в интервале доз 1—80 Мрад (рис. 1). Все образцы исследовали в одной серии, облучали в одной связке, положение которой строго фиксировали в зоне излучения источника Co^{60} . Отклонения от линейности на участке кривой накопления радикалов в интервале доз облучения от 20—80 Мрад не превышали $\pm 10\%$. При малых дозах облучения

Рис. 1. Накопление свободных радикалов при низкотемпературном (77° К) радиолизе различных ариленсилооксановых полимеров. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых — номера полимеров



(~ 1 Мрад) наблюдается значительное отклонение от линейности в сторону увеличения концентраций парамагнитных частиц*. Величины $1/G_R$ в ряду исследованных ариленсилооксановых полимеров 1—6, соответствующие формулы мономерных звеньев для которых приводятся, составляют



Отметим, что радиационная стойкость полисилооксанов возрастает, если ариленовые группы замещаются в *мета*-положении (по сравнению с *пара*-положением) и если между ариленовыми группами вводятся атомы кислорода или серы. При этом эффект радиационной стойкости возрастает при переходе от O к S.

* На рис. 1 эти точки не приведены.

Спектры ЭПР (рис. 2) полимерных образцов, облученных при дозе 1 $Mrad$, заметно отличаются от спектров соответствующих образцов, облученных при дозах $> 20 Mrad$. На рис. 2, б спектры даны при дозе 41 $Mrad$. Парамагнитные частицы при дозе 1 $Mrad$ обладают значительной фоточувствительностью: при $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ отбеливаются на 2/3—3/4; при дозах в интервале 20—80 $Mrad$ они устойчивы к действию света, что соответствует результатам работы [1], хотя в некоторых из этих случаев

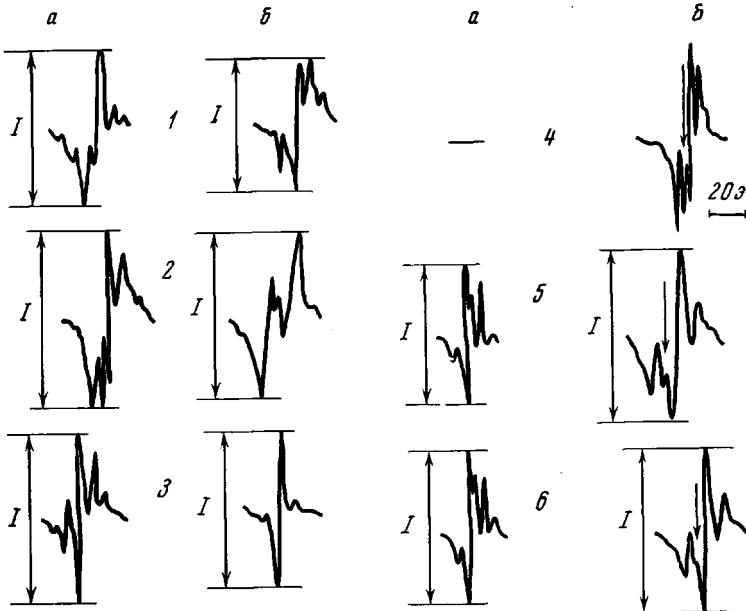


Рис. 2. Спектры ЭПР облученных при дозах 1 (а) и 41 $Mrad$ (б) (при 77° К) ариленсилоксановых полимеров (стрелками обозначены фоточувствительные компоненты в спектрах при 41 $Mrad$)

имеют место узкие ($\sim 10 \text{ э}$) фоточувствительные компоненты (указанны стрелками на рис. 2). Наличие узких фоточувствительных компонент в спектре ЭПР может служить указанием [1] на образование парамагнитных ионов, стабилизированных на молекулярных ловушках, например на атомах O или S, обладающих сродством к электрону. В целом с увеличением дозы облучения и в результате отбеливания (фоточувствительная компонента исчезает) вид спектров ЭПР приближается к известному из работы [2] виду спектра полидиметилсилоксана (например, в случае полимеров 3—6).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории А. Л. Клебанского за предоставленные образцы полимеров.

Выводы

Радиационная стойкость полиариленсилоксанов к процессам распада на свободные радикалы возрастает, если ариленовые группы замещаются в *мета*-положении (по сравнению с *пара*-положением) и если между ариленовыми группами вводятся атомы кислорода или серы. При этом эффект радиационной стойкости возрастает при переходе от O к S.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Козлов, А. Г. Евсеев, А. В. Карлин, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 2223, 1969.
2. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.