

Исследовали высокоориентированные волокна. Фоторентгенограммы снимали на плоскую и цилиндрическую пленки в камерах РКУ-114М и РКВ-86А. Положение меридиональных рефлексов определяли на дифрактометре ДРОН-1,5. Рассмотрим результаты исследования.

ПМ-4. Положение 24 независимых рефлексов согласуется с ромбической ячейкой: $a = 5,65 \text{ \AA}$, $b = 8,35 \text{ \AA}$, c (ось текстуры) = $53,2 \text{ \AA}$; $z = 2$ (число макромолекул, проходящих через ячейку); период вдоль оси c равен длине повторяющихся звеньев; плотность $\rho_k = 1,53 \text{ g/cm}^3$; $E_k \approx 7 \cdot 10^3 \text{ kG/mm}^2$ (модуль упругости решетки вдоль оси c).

ПМБ. Положение 25 независимых рефлексов согласуется с ромбической элементарной ячейкой: $a = 5,65 \text{ \AA}$; $b = 8,35 \text{ \AA}$; $c = 16,59 \text{ \AA}$ (ось текстуры); $z = 2$; период вдоль оси c равен длине одного повторяющегося звена; $\rho_k = 1,56 \text{ g/cm}^3$; $E_k = 23 \cdot 10^3 \text{ kG/mm}^2$.

Точность измерений a и b составляла $\pm 0,05 \text{ \AA}$, $c - \pm 0,05 \text{ \AA}$ для ПМ-4 и $\pm 0,01 \text{ \AA}$ — для ПМБ; $\rho_k - \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$; $E_k - \pm 2 \cdot 10^3 \text{ kG/mm}^2$.

Авторы признательны Л. Н. Коржавину и Н. Р. Прокопчуку за предоставление волокон.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
9 IX 1974

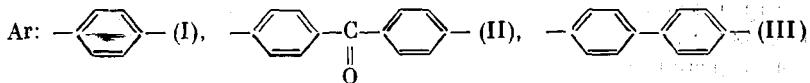
УДК 541.64 : 541.1'128

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИАРИЛЕНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ, И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Д. Я. Жинкин, В. Э. Михлин, М. М. Моргунова,
А. Н. Михайлова, Г. Д. Маркова*

Имеется ряд сообщений о синтезе и свойствах кремнийорганических сополимеров с чередующимися силоксановыми и силфениленовыми фрагментами. Наличие ариленовых группировок в главной цепи полимера повышает их термическую устойчивость, а также улучшает физико-механические свойства резин, полученных на их основе [1—3].

Цель настоящей работы — изучение некоторых свойств кремнийорганических сополимеров, включающих в главную цепь оксиариленовые фрагменты



$$x = 1, \quad n = 3 - 18, \quad y = 1 - 4, \quad m = 0 - 3, \quad p = 10 - 100$$

Сополимеры смешивали на лабораторных вальцах с наполнителем и инициатором вулканизации. Полученные смеси вулканизовали в электропрессе при 155° в течение 35—45 мин., после чего вулканизаты термостатировали на воздухе при $200 - 250^\circ$ (12 час.). Состав смесей (вес. ч.): 100 сополимера, 0,5—1,0 перекиси дикумила, 30 аэрозила марки «300». Физико-механические свойства вулканизатов, а также сопротивление тепловому старению определяли по стандартным методикам [4].

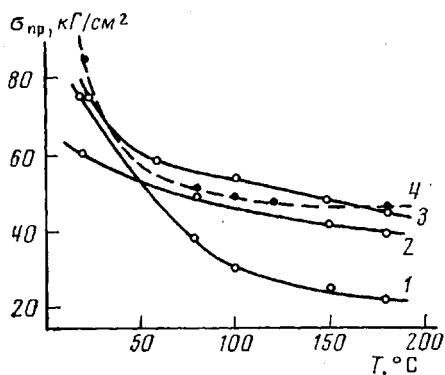
Свойства кремнийорганических сополимеров с оксиариленовыми звеньями в главной цепи зависят от содержания последних, природы оксиариленового радикала и соотношения метильных и фенильных радикалов:

Свойства силоксановых эластомеров, содержащих оксиариленовые группы, и их вулканизатов

Полимер *	Содержание звеньев $-OArO-$, вес. %	Мольное отношение Ph : Me	T_c , °C	Сопротивление разрыву, $\kappa\Gamma/cm^2$	Коэффициенты теплового старения при 300° за 72 часа	
					по прочности	по удлинению
I	3,5	50	-20	75	1,45	0,50
	1,3	50	-26	60	1,25	0,55
	1,3	33	-30	60	0,80	0,50
	1,3	25	-50	50	0,40	0,15
	II	1,3	-	85	1,35	0,55
III	1,3	50	-10	80	1,20	0,50
	0	31,6	-	45	0,85	0,75

* Полимеры содержат 0,2–0,9 вес.% винильных групп.

в силоксановом участке цепи. С увеличением количества оксиариленовых групп от 1,3 до 3,50 вес.% температура стеклования изменяется незначительно (таблица). Постепенная замена части фенильных радикалов метильными при постоянном содержании оксифениленовых групп приводит к снижению температуры стеклования от -25 до -50°. Большинство вулканизатов имеет высокие значения сопротивления разрыву при относительном удлинении 100–250% (таблица). С увеличением содержания



Температурные зависимости разрывной прочности σ_{pr} вулканизатов на основе сopolимеров:

1 — диметилдифенилсилоксановый полимер без оксиариленовых звеньев, 2, 3 — I с 1,3 и 3,5 вес.% оксиариленовых звеньев соответственно, 4 — II с 1,3% OArO-групп

оксиариленовых звеньев от 1,3 до 3,5% в сopolимерах эластичность вулканизатов на их основе уменьшается, а теплостойкость возрастает (рисунок, таблица), что указывает на ингибирующее действие оксиариленовых групп в процессе окисления.

Полагают [2], что природа ингибирующего действия ариленовых групп в кремнийорганических полимерах аналогична карбоцепным соединениям с большей системой сопряжения, которые обрывают кинетическую цепь окисления в результате образования π-комплекса со свободными радикалами.

Поступила в редакцию
31 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Merker, M. J. Scott, G. C. Haberland, J. Polymer Sci., A2, 31, 1964.
2. Е. А. Голдовский, Л. А. Коротких, А. С. Кузьминский, Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. Г. Каган, Высокомолек. соед., B15, 571, 1973.
3. Л. К. Еремина, Т. Ф. Дунлякина, С. Б. Долгоплоск, Н. Г. Свиридова, Каучук и резина, 1974, № 4, 9.
4. Государственные стандарты СССР, Резина, Методы испытаний, Изд-во стандартов, 1964.
5. Т. В. Курлова, Диссертация, 1972.