

полимерных пленок в полях ионизирующего излучения возможно лишь в том случае, если эти свойства обусловлены ориентационной поляризацией дипольных групп.

Институт электрохимии АН СССР  
Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
10 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Физика твердого тела, 17, 1784, 1975.
2. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., А18, 2058, 1976.
3. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., А20, 71, 1978.
4. С. Э. Вайсберг, Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973, стр. 376.
5. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., Б20, 210, 1978.

УДК 541.64:547.1'128

### СИНТЕЗ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛ-( $\gamma$ -МЕТОКСИПРОПИЛ)МЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Южелевский Ю. А., Тимофеева Н. П., Новикова Г. Е.

Известно, что замена в полидиметилсилоксане метильных групп на этильные [1] или на пропильные [2] соответственно или не влияет на температуру стеклования полимера, или несколько повышает ее. В обоих случаях уменьшается кристаллизуемость полимера, в результате чего улучшается его морозостойкость.

Представляло интерес изучить, как влияет введение атома кислорода в боковую алкильную группу полисилоксана на его свойства при низких температурах.

С этой целью нами были синтезированы диметил-( $\gamma$ -метоксипропил)-метилполисилоксаны с различным содержанием метил-( $\gamma$ -метоксипропил)-силоксановых звеньев (I).

Исходный мономер — метил-( $\gamma$ -метоксипропил)дихлорсилан (II) получен с 43%ным выходом взаимодействием эквимолярных количеств метилаллилового эфира с метилдихлорсиланом при 80—90° в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ; т. кип. соединения I 29.5°/2 тор;  $d_{4}^{20}$  1,0877,  $n_{D}^{20}$  1,4370,  $MR_D$  45,05 (вычислено — 45,04).

Гидролизом мономера II или его согидролизом с диметилдихлорсиланом в щелочной среде с последующей конденсацией продуктов согидролиза получены полидиметил-( $\gamma$ -метоксипропил)метилсилоксаны, содержащие 100, 75, 50 и 25 мол.% метил-( $\gamma$ -метоксипропил)силоксановых звеньев. Полимеры с 1,5, 2,5, 4,5, 6 и 8 мол.% звеньев I получены нагреванием полимера с 75 мол.% метил-( $\gamma$ -метоксипропил)силоксановых звеньев с соответствующим количеством октаметилциклотетрасилоксана при 150° в течение 6 час. в присутствии 0,2 мол.% KOH. Фактическое содержание модифицирующих звеньев в полимерах определялось методом ПМР на спектрометре «ХХ-90» фирмы «Брукнер» при частоте 90  $MHz$ .

Свойства синтезированных полимеров — кинетику кристаллизации, стеклование и фазовые переходы — изучены с помощью дилатометрического метода [3] и ДТА.

В термографических опытах переохлажденные в жидким азоте ампулы с полимером помещали в блок установки ДТА, предварительно термостатированный при температуре —150°, и нагревали со скоростью 1 град/мин. Из полученных термограмм определяли температуру стеклования полимеров  $T_c$ , их температурный интервал кристаллизации  $\Delta T_{kp}$  и плавления  $\Delta T_{pl}$ .

На рис. 1 приведена зависимость температуры стеклования исследуемых полимеров от содержания модифицирующих звеньев I; с увеличением их количества от 1,5 до 100 мол.% температура стеклования полимера повышается от  $-127$  до  $-105^{\circ}$ . Особенно резкое повышение  $T_c$  наблюдается при введении от 1,5 до 20% звеньев I.

Образцы, содержащие 25% и более звеньев I, не кристаллизуются, в то время как сополимеры с меньшим содержанием модифицирующих

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования сополимеров от содержания звеньев I

Рис. 2. Зависимость температурных интервалов  $\Delta T_{kp}$  и  $\Delta T_{pl}$ , а также температур, соответствующих энзетермическому (1) и эндотермическому (2) пикам, от состава сополимеров

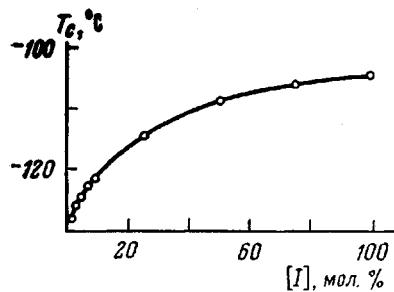


Рис. 1

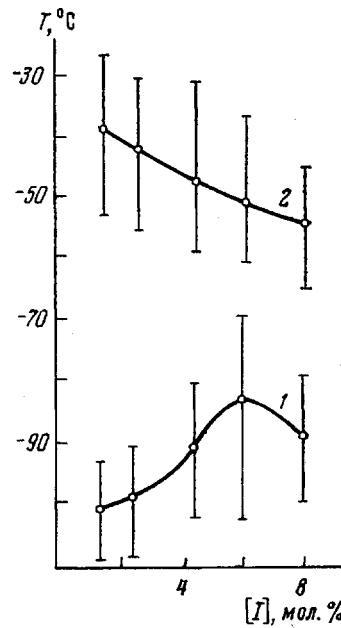


Рис. 2

звеньев способны кристаллизоваться. На рис. 2 показаны температурные интервалы кристаллизации и плавления сополимеров. Сополимеры, содержащие 1,5 и 2,5 мол.% звеньев I начинают кристаллизоваться почти сразу же после их расстекловывания. Этот процесс заканчивается до достижения температуры максимальной скорости кристаллизации ( $T_{max} = -88^{\circ}$ ) \*. Температурный интервал  $\Delta T_{kp}$  сополимеров при увеличении в них содержания звеньев I расширяется и сдвигается в сторону повышенных температур вследствие уменьшения скорости кристаллизации сополимера. Образец с 8 мол.% звеньев I кристаллизуется очень медленно и пик его кристаллизации практически совпадает с  $T_{max}$ . Температура плавления сополимеров закономерно понижается с нарушением их структуры. Фазовых переходов, связанных с кристаллизацией и плавлением, для образцов, содержащих  $>8$  мол.% звеньев I, не обнаружено.

Кинетика кристаллизации сополимеров, измеренная в изотермических условиях дилатометрически, резко изменяется в зависимости от состава. Процесс кристаллизации сополимеров с 1,5 или 2,5 мол.% звеньев I при  $-64^{\circ}$  заканчивается за 5 и 10 мин. соответственно. Сополимеры с большим содержанием звеньев I в этих условиях кристаллизуются медленно; с понижением температуры скорость кристаллизации сополимеров возрастает. При  $-78^{\circ}$  кристаллизация образцов с малым количеством звеньев I (1,5–2,5 мол.%) происходит за несколько минут, а образца с 8 мол.% – за несколько часов.

\* Значение  $T_{max} = -88^{\circ}$  было получено нами и для сополимера СКТФВ-803, содержащего 91,7 мол.% диметилсилоксановых, 8 мол.% метилфенилсилоксановых и 0,3 мол.% метилвинилилсилоксановых звеньев.

Таким образом, при замене в полидиметилсилоксане метильных групп небольшим количеством (до 8 мол. %)  $\gamma$ -метоксипропильных групп низкотемпературные свойства полимера меняются приблизительно так же, как и при модификации полидиметилсилоксана этильными [1], пропильными [2] или фенильными группами. Введение атома кислорода в алкильное обрамление полисилоксана мало влияет на его температуру стеклования.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
17 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Н. Г. Свиридова, Каучук и резина, 1964, № 12, 1.
2. Ю. А. Южелевский, Н. П. Тимофеева, И. Г. Гринцевич, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1974, № 7, 10.
3. А. Й. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.

---

УДК 541.64:678

### МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Варбанская Р. А., Генкина Л. Г., Ясина Л. Л.,  
Штукарева В. Б., Пудов В. С.*

Прогнозирование срока службы полимерных изделий — важная народно-хозяйственная задача. Теоретический расчет этой величины по целому ряду причин в настоящее время невозможен.

На практике в той или иной форме используют экстраполяционные методы. Суть их одинакова: полимер испытывают в модельных условиях и полученные данные экстраполируют на условия эксплуатации. Полученные таким путем сроки и действительные сроки службы полимеров могут сильно различаться. На наш взгляд, существуют две главные причины неудовлетворительного прогнозирования по данной методике. Одна из них — неточность экстраполяции, а вторая — невозможность точного моделирования условий эксплуатации. В связи с этим нашли распространение натурные методы определения срока службы полимеров, но они требуют больших затрат времени.

В настоящей работе мы предлагаем комбинированный метод, соединяющий в себе достоинства экстраполяционных и натурных методов. Суть его в том, что часть времени образец полимера выдерживают в условиях эксплуатации и потом испытывают в модельных условиях. Сравнением результатов модельных испытаний исходного образца и образца, некоторое время эксплуатированного, можно определить полный срок службы полимера в любых интересующих нас условиях. Были исследованы два варианта предлагаемого метода.

**I вариант.** Можно предполагать, что изменения, происходящие в полимере в периоде индукции термоокислительной (или любой другой) деструкции в одних условиях, имеют вполне определенный эквивалент для других условий. Поэтому если в одних условиях период индукции равен  $\tau_1$ , а в других  $\tau_2$ , то деструкция в течение времени  $t_1$  в первом комплексе условий эквивалентна деструкции при втором комплексе условий в течение времени, равного  $t_1(\tau_2/\tau_1)$ . Таким образом, если сначала полимер выдержать в течение времени  $t_1$  при одних условиях, а затем в других до