

**РАДИАЦИОННЫЙ ВЫХОД ПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ
В ЗАСТЕКЛОВАННЫХ ПОЛИСИЛЮКСАНАХ
С ГЕТЕРОАТОМАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Козлов В. Т., Пашинин В. И.

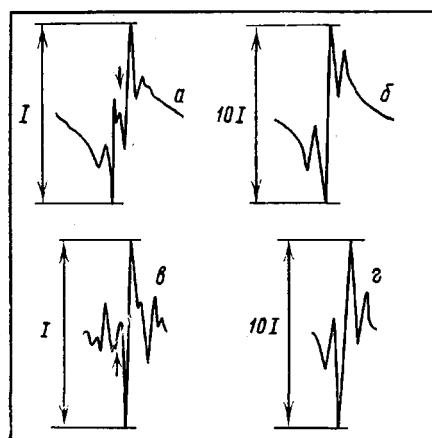
Молекулярное строение влияет на процессы образования парамагнитных частиц (ПМЧ) при радиолизе углеводородов [1] и силоксанов [2, 3]. Исследование влияния положения и количества ароматических заместителей, их строения и состава как в обрамляющих звеньях [4], так и в основной полисилоксановой цепи [5] на радиационный выход свободных радикалов G_R позволяет оценить зависимость вероятности процессов свободно-радикального распада от молекулярного строения полисилоксанов. В связи с этим представляет интерес определить, в какой мере влияют гетероатомы B, P, Mo, Al и Cr в основной полисилоксановой цепи на величину G_R .

Условия эксперимента не отличались от условий в работах [4, 5]: все образцы исследовали в одной серии опытов, облучали при 77 К в одной связке, положение которой фиксировали в поле излучения источника ^{60}Co .

Величины G_R вычисляли из линейных участков кривых накопления ПМЧ в интервале доз облучения 20–80 Мрад. Отклонения от линейности на участке кривой накопления радикалов в этом интервале доз облучения не превышают $\pm 10\%$.

При меньших дозах облучения (~ 1 Мрад) наблюдали заметное отклонение от линейности в сторону увеличения концентрации ПМЧ, связанное, по-видимому, с наличием фоточувствительных ПМЧ, несущих заряды, стабилизированные на молекулярных ловушках [3, 6]. Полигетеросилоксаны синтезированы на лабораторных установках, их структурные формулы и состав, определенный по методикам [7], представлены в таблице. Все полигетеросилоксаны, кроме II и X, гидролитически нестойки.

Спектры ЭПР полигетеросилоксанов VI (a, б) и VIII (в, г), облученных при низкотемпературном (77 К) радиолизе с дозами облучения 1 (a, в) и 41 Мрад (б, г)



Спектры ЭПР всех полигетеросилоксанов, за исключением полимера VI, аналогичны друг другу (рисунок) и спектру полидиметилсилоксана [8]. При дозах ~ 1 Мрад и выше 10 Мрад (в частности, при 41 Мрад) спектры ЭПР заметно различаются, что отмечалось ранее [3] для других полисилоксанов. В спектрах всех полимеров при дозе 1 Мрад имеется фоточувствительная (при $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$) компонента (указанная стрелкой на рисунке). С увеличением дозы > 10 Мрад фоточувствительная компонента исчезает (на рисунке показано при дозе 41 Мрад). Отличие спектра полимера VI от спектров других полигетеросилоксанов связано с наличием в полимере VI фторуглеводородных групп. В частности, общее уширение спектра, вероятно, обусловлено наложением спектров свободных радикалов $-(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiO}-$ и $-(\text{CH}_3)\text{SiO}-$, типичных для полидиметилсилоксана [8], и свободных радикалов, возникающих при отщеплении атомов во фторуглеводородных группах [3].

Радиационный выход парамагнитных частиц при радиолизе полигетеросилоксанов

Полимер	Формула звена полисилоксановой цепи	Гетероатомная группировка	Гетероатом, вес. %	Отношение гетероатом : Si	G_R
I	$-(CH_3)_2SiO-$	—	—	—	1,5
II	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{8,1}$	$\begin{array}{c} \text{—B—O—B—} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,8	1/8,1	1,2
III	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{8,8}$	$\begin{array}{c} \text{—B} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	1,66	1/8,8	1,9
IV	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{6,7}$	$\begin{array}{c} \text{—B} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	2,15	1/6,7	2,0
V	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{2,2}$	$\begin{array}{c} \text{—B} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	6,3	1/2,2	2,9
VI	$-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SiO} \\ \\ (\text{CH}_2)_2\text{CF}_3 \end{array} \right]_3$	$\begin{array}{c} \text{—B} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	2,35	1/3	1,9
VII	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{300}$	$\begin{array}{c} \text{—Al} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Al—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	0,12	1/300	1,3
VIII	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{300}$	$\begin{array}{c} \text{—Cr} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Cr—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	0,23	1/300	2,0
IX	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{40}$	$\begin{array}{c} \text{—Mo} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	—	1/40	1,9
X	$-[-(CH_3)_2SiO-]_{200}$	$\begin{array}{c} \text{—} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \end{array} \right] \text{—} \dots \text{—B—O—} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	—	1/200	1,3

Таким образом, гетероатомы В, Р, Mo, Al и Cr, внедренные в цепь полидиметилсилоксана, не меняют тип спектра ЭПР последнего и, по-видимому, не участвуют непосредственно в актах образования радикалов. Однако они влияют на радиационный выход свободных радикалов: при введении в цепь полидиметилсилоксана больших количеств атомов бора величина G_R существенно возрастает (ср. G_R полимеров I и V).

Гидролиз группировки $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—B} \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ приводит не только к гидролити-

ческой устойчивости полигетеросилоксанов, но и к устойчивости молекул к процессам распада на радикалы (ср. G_R полимеров II и III).

ЛИТЕРАТУРА

- Молин Ю. Н., Чхеидзе И. И., Каплан Е. П., Бубен Н. Я., Воеводский В. В. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 4, с. 674.
- Ormerod D., Charlesby A. Polymer, 1963, v. 4, № 3, p. 459.
- Козлов В. Т., Ессеев А. Г., Карлин А. В., Зубов П. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2223; Химия высоких энергий, 1969, т. 3, № 3, с. 268.

4. Козлов В. Т., Евсеев А. Г., Карлин А. В., Пономарев А. И., Севостьянова И. В., Кашевская Н. Г. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 3, с. 281; 1972, т. 7, № 2, с. 188.
5. Козлов В. Т., Кашевская Н. Г. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 315.
6. Никольский В. Г., Чхеидзе И. И., Алфимов М. В., Бубен Н. Я. Журн. физ. химии, 1963, т. 37, № 12, с. 2797; Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 1, с. 82.
7. Карлин А. В., Рейхсфельд В. О., Каган Е. Г., Лобков В. Д. Силоксановые каучуки. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1970.
8. Цветков Ю. Д., Молин Ю. Н., Воеводский В. В. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 8, с. 1805.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
6.VII.1984

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ОДНООСНЫМ РАСТЯЖЕНИЕМ МАТОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ

**Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. И.,
Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.**

В последние годы появилось несколько сообщений [1–3] о получении ПЭ-волокон с высокой кратностью вытяжки λ , достигающей значений 250, и с величиной модуля упругости, близкой к теоретической (~ 220 ГПа). Однако в цитируемых работах отсутствуют данные о структуре таких высокоориентированных образцов. Совершенно очевидно, что без детального изучения структуры нельзя сделать определенного заключения о природе высоких физико-механических свойств этих волокон. Поэтому настоящая работа была предпринята с целью изучения структуры волокна, имеющего высокие значения $\lambda \approx 250–400$.

В работе использовали линейный ПЭ высокой плотности $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^6$, синтезированный на титанмагниевой каталитической системе на носителе [4]. Маты монокристаллов получали из 0,1–0,25%-ных растворов ПЭ в тетрахлорэтилене, содержащих 1% от навески полимера антиоксиданта. Раствор, полученный при кипении растворителя, выдерживали при 351 К до выпадения суспензии, которую затем медленно фильтровали при той же температуре. Полученный мат монокристаллов высушивали при 323 К в течение нескольких суток под небольшим давлением (~ 800 Па), а затем в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Контроль за содержанием следов растворителя проводили по ИК-спектрам поглощения, снятым на спектрофотометре UR-20.

Полученные маты подвергали двухступенчатой одноосной ориентации на воздухе, скорость движения зажима составляла 0,13 мм/с. Кратность растяжения определяли по изменению расстояния между метками, нанесенными на образец. На первой стадии растягивали изотропные лопатки с рабочей частью 5×10 мм² при 353 К. Обычно первую стадию растяжения заканчивали при кратностях $\lambda_1 = 30–80$. На второй стадии растягивали образец длиной 10 мм при 373–383 К. Общую степень ориентации после двухступенчатой вытяжки определяли $\lambda = \lambda_1 \lambda_2$. Обычно она составляла 180–400. Макроскопическую плотность монокристалльных матов и ориентированных пленок определяли в градиентных трубах толуол – хлорбензол при 300 К (ошибка измерений $\pm 0,001$ г/см³).

Эффективные продольные l_{002} и поперечные l_{110} размеры кристаллитов определяли рентгенографически из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов, согласно работе [5]. Использовали схему съемки «на просвет» ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение). Функции распределения кристаллитов по размерам в продольном направлении определяли, используя модифицированный метод фурье-анализа профиля линии [6]. Малоугловые рентгенографические измерения проводили на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации пучка ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение, разрешение 100 нм).

Процесс плавления изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 при скорости нагревания 25 град/мин и навесках 0,6–1,5 мг.