

УДК 541(64+15):547.1'128

**ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
СИЛАОКСАДИГИДРОФЕНАНТРЕНИЛЬНЫЕ ЗВЕНЬЯ**

Ляшевич В. В., Трофимова Н. И., Алексашина О. Ф.,
Шигорин В. Г., Сунеканц Т. И., Олейник Н. В.,
Северный В. В.

Исследовано влияние γ -излучения на воздухе и в вакууме при температуре $\sim 30^\circ$ на ряд полиорганосилоксанов, содержащих силаоксадигидрофенантренильные звенья, и лаковые покрытия на их основе. Найдено, что исследованные полимеры структурируются при облучении в вакууме. При облучении в условиях воздушной атмосферы наряду со сплавлением имеет место частичная деструкция основной цепи. Установлен ряд радиационной стойкости и рассмотрены причины различной радиационной стабильности полиорганосилоксанов в этом ряду. Показано изменение ряда радиационной стойкости при облучении лаковых покрытий на основе изученных полиорганосилоксанов.

Олигомерные полиметилфенилсилоксаны — основные связующие ряды композиционных и лакокрасочных материалов, отличающихся повышенной стойкостью в условиях воздействия высоких температур [1]. Введение в структуру полиметилфенилсилоксанов силаоксадигидрофенантренильных (ФА) звеньев повышает их термическую стабильность [2]. Вместе с тем имеются сведения [3] о том, что полифенилметилфенилсилаоксадигидрофенантренилсилоксан, содержащий 50 мол. % ФА-звеньев, обладает более высокой радиационной стойкостью по отношению к действию γ -излучения в вакууме по сравнению с полиметилфенилсилоксаном. В связи с этим представляло интерес рассмотреть поведение под действием γ -излучения некоторых полиорганосилоксанов (ПОС), содержащих ФА-звенья, сопоставить их радиационную стабильность и оценить радиационную стабильность покрытий на их основе.

Исследовали кремнийорганические олигомеры, синтезированные методом гидролитической поликонденсации в толуоле. Формулы исходных мономеров, использованных для синтеза, их мольные соотношения и значения среднечисленной ММ синтезированных олигомеров приведены в табл. 1.

Для облучения использовали образцы в виде порошка с размером частиц 0,31–0,63 мкм. Порошок изготавливали из пленок, полученных из толуольных растворов методом полива на стеклянную подложку. Удаление растворителя осуществляли на воздухе при 200° в течение 2 ч. При этом в случае ПМФС и ПМФС-2,5 в полученных

Таблица 1

Соотношения исходных компонентов N при синтезе исследованных ПОС и ММ полученных олигомеров

ПОС	Величина N , мол. %				M_n
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{Si}-\text{R}^* \\ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
ПМФС	50	25	25	—	3000
ПМФС-2,5	50	22,5	25	2,5	1600
ПМФС-30	35	35	—	30	1400
ПМФС-50	35	17	—	50	1400

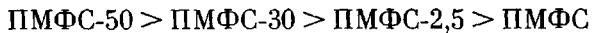
* $\text{R}=\text{Cl}$ для ПМФС-2,5, $\text{R}=\text{OC}_2\text{H}_5$ для ПМФС-30 и ПМФС-50.

пленках наблюдалось образование гель-фракции (12,4 и 5,4% соответственно). Облучение γ -квантами проводили в запаянных стеклянных ампулах объемом $\sim 100 \text{ см}^3$ на установке с радиоактивным изотопом ^{60}Co в среде воздуха и в вакууме при температуре $\sim 30^\circ$. Интенсивность излучения 510 Р/с. Остаточное давление в вакуумированных ампулах перед облучением составляло $133 \cdot 10^{-6}$ Па. Навеска образцов в ампулах 0,4–0,5 г.

Продукты радиолиза анализировали на хроматографе «Цвет-4». Доля гель-фракции в облученных образцах определяли по результатам экстракции растворимой части толуолом на стеклянных фильтрах ПС-2 при комнатной температуре в течение 24 ч. ДТА и ТГА осуществляли в среде воздуха при скорости подъема температуры 9 град/мин. Измерение вязкости исходных и облученных образцов проводили в толуоле при температуре $20 \pm 0,1^\circ$ для четырех-пяти концентраций. Характеристическую вязкость находили графической экстраполяцией на нулевую концентрацию по уравнению Хаггинаса [4]; величины $[\eta]$ для исходных образцов ПМФС-30 и ПМФС-50 2,96 и $2,60 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

В табл. 2 представлен состав продуктов радиолиза, идентифицированный в газовой фазе облученного объема и величины радиационного выхода G каждого компонента при дозе 1 МГр. Рассмотрение этих результатов показывает, что для исследованных ПОС суммарная величина G продуктов распада незначительна — в 20–100 раз (в зависимости от вида ПОС) ниже выхода газов, образующихся при облучении полидиметилсилоксана [5, 6]. Состав продуктов радиолиза образцов ПОС, облученных в вакууме, свидетельствует о том, что действие излучения приводит к распаду связей боковых фрагментов $\text{Si} - \text{CH}_3$, $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$, связи $\text{C} - \text{H}$ в метильной группе, затрагивает фенильное кольцо, а также ФА-фрагмент. О распаде бокового цикла в ФА-фрагменте под действием излучения свидетельствует выход окиси углерода [3] и данные ДТА. Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), в случае необлученного ПМФС-50 на кривых ДТА появляется дополнительный экзотермический пик при 760° , который с учетом различий в химической структуре ПМФС и ПМФС-50 может быть отнесен к термическим превращениям ФА-фрагмента. На кривой ДТА ПМФС-50, облученного до дозы 50 МГр, экзотермический эффект, связанный с превращением ФА-фрагмента, отсутствует.

Используя в качестве критерия радиационной стойкости величину суммарного радиационного выхода идентифицированных продуктов радиолиза, исследованные ПОС можно расположить в следующий ряд по мере убывания радиационной стойкости:



Установленный ряд свидетельствует о различной радиационной стойкости исследованных ПОС, однако не вскрывает причин подобной зависимости. В связи с этим было интересно рассмотреть причины различной радиационной стойкости исследованных ПОС.

Таблица 2
Радиационный выход продуктов радиолиза α при облучении ПОС

ПОС	$\alpha \cdot 10^{-2}$, молекула/100 эВ								
	H_2	CO	CH_4	бензол	CO_2	ацетон	метанол	этанол	общий
Вакуум									
ПМФС	6,33	0,12	2,16	2,46		Не обнаружено		11,07	
ПМФС-2,5	4,21	0,33	2,10	1,48		»		7,56	
ПМФС-30	1,52	0,68	0,24	0,98		»		3,41	
ПМФС-50	0,96	0,82	0,13	0,49		»		2,40	
Воздух									
ПМФС	3,36	3,70	1,38	0,03	48,00	0,06	0,06	0,02	56,60
ПМФС-2,5	2,30	1,64	0,84	0,03	45,45	0,01	0,01	0,01	50,29
ПМФС-30	0,96	2,20	0,90	0,01	35,78	1,64	0,03	0,05	47,57
ПМФС-50	0,61	1,85	0,14	0,01	31,64	2,00	0,03	0,06	36,34

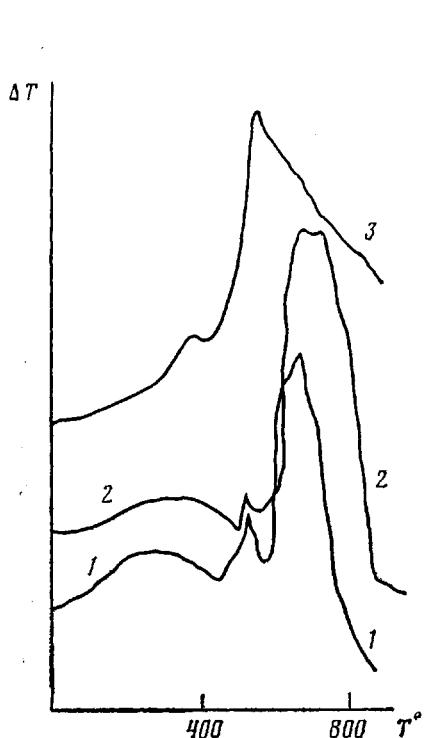


Рис. 1

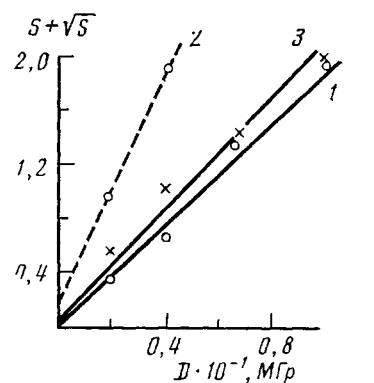


Рис. 2

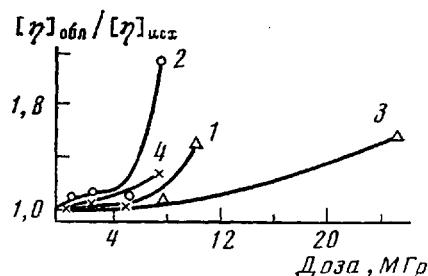


Рис. 3

Рис. 1. Кривые ДТА исходных образцов ПМФС (1), ПМФС-50 (2) и ПМФС-50, облученного в вакууме до дозы 50 МГр (3)

Рис. 2. Зависимость $S + \sqrt{S}$ от обратной величины дозы облучения для ПМФС-30 (1, 2) и ПМФС-50 (3) при облучении на воздухе (2) и в вакууме (1, 3)

Рис. 3. Зависимость изменения относительной величины характеристической вязкости от дозы облучения для образцов ПМФС-30 (1, 2) и ПМФС-50 (3, 4), облученных на воздухе (1, 3) и в вакууме (2, 4)

Одной из причин в различии величин G ПОС могло явиться изменение степени ароматизации кремнийорганических молекул в случае выбранных олигомеров. Например, известно [7], что введение ароматических групп в структуру алифатических молекул в большинстве случаев увеличивает их радиационную стойкость. При этом рост радиационной стойкости связан с появлением в структуре макромолекул ароматических групп, которые вследствие своего химического строения имеют низколежащие уровни возбуждения и в силу этого способны рассеивать значительную часть поглощенной энергии без разрыва химических связей [8]. Вместе с тем эффект увеличения радиационной стойкости в ряде случаев связан также с возможностью внутримолекулярного переноса энергии от менее стойких в радиационном отношении фрагментов молекул на фенильные ядра с ее последующим рассеянием [9]. Кроме того, снижение выхода газообразных продуктов радиолиза могло быть обусловлено уменьшением концентрации в структуре исходных молекул менее стойких боковых группировок, радиолиз которых вносит основной вклад в выход продуктов радиолиза.

В табл. 3 представлены результаты расчета снижения выхода продуктов радиолиза (по отношению к ПМФС), полученные на основе экспериментальных данных, а также рассчитанные, исходя из следующих допущений: источником метана и водорода являются только CH_3 -группы, а источником бензола — боковые фенильные группировки, за исключением ароматических ядер в ФА-фрагменте; радиационная стабильность боковых связей эквивалентных групп у атома кремния одинакова и не зависит от вида других заместителей у этого атома. При расчете учтено

Таблица 3

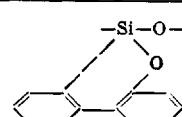
Изменение теоретического и экспериментального выхода продуктов радиолиза ПОС в вакууме по мере роста концентрации фрагментов

ПОС	$G_{\text{ПМФС}}/G_{\text{ПОС}}$					
	H ₂		CH ₄		C ₆ H ₆	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
ПМФС-2,5	1,03	1,50	1,03	1,03	1,29	1,66
ПМФС-30	3,32	4,16	3,32	9,42	1,13	2,51
ПМФС-50	6,64	6,60	6,64	16,63	1,50	5,03
ПМФС-50 *	2,00	1,58	2,00	1,84	1,35	2,00

* Для этого образца представлены величины $G_{\text{ПМФС-30}}/G_{\text{ПМФС-50}}$.

Таблица 4

Количество звеньев n , входящих в структуру молекул ПОС в 1 г олигомера

ПОС	Величина $n \cdot 10^{-20}$			
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{CH}_3$	$-\overset{\text{O}_{1,5}}{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$	
ПМФС	11,2			
ПМФС-2,5	9,80	20,2	24,8	-
ПМФС-30	15,54	20,3	18,2	0,71
ПМФС-50	7,75	-	17,2 16,3	8,60 14,22

тывали концентрацию звеньев ПОС в 1 г соответствующих олигомеров (табл. 4).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что одной из причин снижения G_{CH_4} в установленном ряду ПОС является различная стабильность связи $\text{Si}-\text{CH}_3$ в структуре диметил- и метилфенилсилоксановых звеньев. При этом в последнем случае радиационная стойкость связи $\text{Si}-\text{CH}_3$ оказывается выше, что обусловлено, на наш взгляд, эффектом внутренней защиты бензольного кольца, расположенного у этого же атома кремния. Действительно, исходя из химического строения звеньев ПОС, можно считать, что образование метана в процессе облучения ПОС связано в основном только с расщеплением связей $\text{Si}-\text{CH}_3$. В этом случае, при одинаковой стойкости $\text{Si}-\text{CH}_3$ в структуре

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ звеньев при переходе от ПМФС к ПМФС-30 следовало ожидать (за счет полного замещения в молекуле ПМФС-30 диметилсилоксановых звеньев) снижения выхода метана в ~3,3 раза, тогда как экспериментально этого не наблюдается, а величина G_{CH_4} при этом снижается в ~9,4 раза (табл. 3). В то же время присутствие боковых фенильных ядер, замкнутых в единый цикл через атом кислорода на атом кремния основной цепи в структуре молекул ПОС, не влияет на радиационную стойкость связей $\text{Si}-\text{CH}_3$ в диметил- и метилфенилсилоксановых звеньях полимерной молекулы. Об этом, в частности свидетельствует тот факт, что при замещении части метилфенилсилоксановых звеньев на ФА-фрагменты в ПМФС-2,5 и при переходе от ПМФС-30 к

девало ожидать (за счет полного замещения в молекуле ПМФС-30 диметилсилоксановых звеньев) снижения выхода метана в ~3,3 раза, тогда как экспериментально этого не наблюдается, а величина G_{CH_4} при этом снижается в ~9,4 раза (табл. 3). В то же время присутствие боковых фенильных ядер, замкнутых в единый цикл через атом кислорода на атом кремния основной цепи в структуре молекул ПОС, не влияет на радиационную стойкость связей $\text{Si}-\text{CH}_3$ в диметил- и метилфенилсилоксановых звеньях полимерной молекулы. Об этом, в частности свидетельствует тот факт, что при замещении части метилфенилсилоксановых звеньев на ФА-фрагменты в ПМФС-2,5 и при переходе от ПМФС-30 к

ПМФС-50 снижение радиационного выхода метана практически подчиняется правилу аддитивности.

Выявление эффекта внутренней защиты фенильных заместителей в структуре метилфенилсилоксановых звеньев на выход водорода при расщеплении метильной группы осложняется тем, что появление водорода в продуктах радиолиза может происходить также за счет радиолиза самих фенильных групп. В этом случае по мере снижения в структуре молекул ПОС содержания диметилсилоксановых звеньев и роста степени ароматизации системы за счет введения ФА-фрагментов (табл. 4) вклад в величину общего G_{H_2} , за счет радиолиза фенильных заместителей должен возрастать и на определенной стадии станет преобладающим. Действительно, в случае радиолиза ПМФС-50 величина G_{H_2} близка по своему значению G_{H_2} при радиолизе ароматического сложного полизэфира на основе фенолфталеина и терефталевой кислоты [10], т. е. полимера, не содержащего в своем составе иных источников водорода, кроме фенильных групп. Это явление, по всей видимости, приводит к тому, что при переходе от ПМФС-30 к ПМФС-50 G_{H_2} становится даже на ~40% выше, чем это должно следовать, исходя из предпосылок, использованных в расчете (табл. 3, 4), и также не позволяет однозначно отнести различие между экспериментальным и расчетным снижением G_{H_2} при переходе от ПМФС к ПМФС-2,5 и ПМФС-30 за счет эффекта внутренней защиты.

Следует отметить существенное уменьшение выхода бензола в исследованных ПОС по сравнению с расчетными данными. Возможно, что это в определенной мере связано с изменением конформационного строения молекул олигомеров по мере введения в структуру ПМФС ФА-звеньев, содержащих жесткие объемные боковые заместители, что приводит к росту жесткости системы и увеличивает вероятность рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом расщеплении связей Si— C_6H_5 .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что снижение общего радиационного выхода газообразных продуктов в установленном ряду радиационной стойкости обусловлено химическим строением исследованных ПОС, в частности, замещением в структуре ПМФС наименее стойких в радиационном отношении диметилсилоксановых звеньев, радиационно-химические превращения которых вносят основной вклад в общий выход продуктов радиолиза, а также увеличения степени ароматизации молекул вследствие появления в системе ФА-звеньев.

Состав продуктов радиолиза (табл. 2), свидетельствующий о превращениях, затрагивающих связи между атомом кремния основной цепи и боковыми заместителями, не позволяет судить о возможных процессах деструкции основной цепи олигомеров под действием γ -излучения. Поэтому

Таблица 5

Изменение гель-фракции исследованных образцов ПОС от дозы облучения и условий окружающей среды

Доза, МГр	Гель-фракция, %				Доза, МГр	Гель-фракция, %			
	ПМФС	ПМФС-2,5	ПМФС-30	ПМФС-50		ПМФС	ПМФС-2,5	ПМФС-30	ПМФС-50
0	12,4	5,6	0	0	Вакуум				
	Воздух				1,0	75,3	17,0	0	0
1,0	30,2	13,1	0	0	2,5	91,2	48,3	0	0
2,5	49,0	19,6	0	0	5,0	94,0	90,2	0	0
5,0	64,2	42,5	0	0	7,5	—	94,1	0	0
7,5	76,6	63,0	0	0	10	98,3	95,0	2,3	1,1
10	78,0	69,6	0	0	15	—	—	39,0	37,1
15	—	—	0	0	25	96,2	95,3	78,9	59,7
25	89,4	87,1	2,3	0	50	—	—	91,0	83,0
50	98	97,0	62	6,1					

Таблица 6

Температура, при которой происходит снижение веса образцов на 25% (по данным динамического ТГА)

ПОС	Температура, °С	
	исходные	после облучения дозой 50 МГр в вакууме
ПМФС	500	625
ПМФС-2,5	510	630
ПМФС-30	522	625
ПМФС-50	575	650

му с целью выяснения характера превращений основных цепей ПОС нами проведена оценка возможности образования спиртого продукта в облученных образцах.

Как показал эксперимент (табл. 5), увеличение дозы облучения в вакууме образцов ПОС приводит к увеличению гель-фракции в ПМФС и ПМФС-2,5 и к появлению и росту гель-фракции в образцах ПМФС-30 и ПМФС-50. Из представленных данных видно, что склонность к структурированию рассмотренных ПОС определяется их химической природой. Частичная замена в основной цепи ПМФС метилфенилсилоксановых звеньев (2,5 мол.%) на ФА-фрагменты снижает склонность системы к структурированию. Еще в большей степени образованию пространственной сетки в процессе облучения препятствует полное замещение в ПМФС диметилсилоксановых фрагментов. Так, образцы ПМФС-30 и ПМФС-50 остаются еще полностью растворимыми при дозе 7,5 МГр, и только при дозе 10 МГр наблюдается появление незначительных количеств геля. Как видно из рис. 2 (кривые 1, 3), зависимость изменения содержания золь-фракции S от дозы облучения D в координатах $S + \sqrt{S} - f(1/D)$ имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат. Согласно теории [7, с. 169], подобная зависимость характерна для полимеров, процессы сшивания которых не осложнены процессами деструкции. Этот вывод подтверждается данными рис. 3 (кривые 2, 4), откуда следует, что процессу формирования гель-фракции предшествует рост ММ облученных образцов. При этом в первую очередь процесс образования поперечных связей связан с радиационно-химическими превращениями, затрагивающими метильные группы в диметилсилоксановом звене.

Следует отметить, что радиационно-химические процессы, развивающиеся в ПОС, и связанные с ними процессы структурирования, находят свое отражение в изменении термической стабильности облученных образцов. Облучение в вакууме образцов ПОС до дозы 50 МГр приводит к росту их термической стабильности на 100–120° (табл. 6). Исходя из полученных результатов, можно предположить, что рост термостойкости облученных образцов обусловлен как удалением в процессе облучения части боковых заместителей, отщепление которых в процессе нагревания исходных образцов должно вносить вклад в потерю веса, так и появлением в процессе сшивания связей $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ [6].

В связи с тем что радиационная стабильность полимеров в значительной мере зависит от окружающей среды, нами рассмотрено поведение ПОС при облучении в присутствии кислорода воздуха. Из табл. 2 видно, что при облучении ПОС в среде воздуха резко увеличивается общий выход продуктов радиолиза и изменяется их качественный состав. Однако сохраняется общая тенденция, выявленная при облучении в вакууме — снижение выхода продукта радиационного распада по мере замены в структуре молекул ПМФС диметил- и метилфенилсилоксановых фрагментов на силоксановые звенья, содержащие у атома кремния боковой ароматический гетероцикл. В общем выходе продуктов радиолиза подавляющее количество составляет двуокись углерода (75–90%); в незначительных количествах появляются ацетон, метанол, этанол. На-

Таблица 7

Обобщенный показатель защитных свойств (АЗ) исходных и облученных образцов покрытий до и после 96-часовой выдержки в гидростате при 50°

Пленкообразователь	Доза облучения, МГр	АЗ, отн. ед.	
		до испытаний в гидростате	после 96 ч испытаний в гидростате
ПМФС	0	1,0	0,58
	1	1,0	0,58
ПМФС-2,5	0	1,0	0,95
	1	1,0	0,80
ПМФС-30	0	1,0	0,94
	1	0,53	0,50
ПМФС-50	0	(отсутствие сплошности) Отсутствие сплошности	(отсутствие сплошности)

личие органических кислородсодержащих соединений наряду с резким ростом общего радиационного выхода продуктов распада свидетельствует о том, что кислород воздуха принимает участие в радиационно-окислительных процессах полимерных цепей, инициированных действием излучения. При этом, как видно из рис. 2 (кривая 2), кислород воздуха не только интенсифицирует радиационно-химические реакции, но и приводит к деструкции основных цепей полимерных молекул. Однако при этом скорость радиационного структурирования все еще превосходит скорость деструкционных превращений, что в случае ПМФС-30 и ПМФС-50 проявляется в конечном итоге в появлении нерастворимой фракции при более высоких дозах облучения.

Полученные результаты свидетельствуют об отрицательном влиянии кислорода воздуха на радиационную стойкость исследованных полимеров.

Одним из путей использования ПОС может быть применение их в качестве пленкообразователей для кремнийорганических лакокрасочных покрытий с повышенной термо- и радиационной стойкостью.

Лаковые покрытия на основе исследованных ПОС готовили по следующей технологии. Растворы олигомеров в толуоле (с вязкостью 20 с по ВЗ-4) наносили кистью на предварительно защищенные, обезжиренные пластины из стали З размером 90×120×2 мм и сушили в течение 2 ч при 200°. Толщина лаковых покрытий составляла 100–120 мкм. В качестве критерия радиационной стойкости покрытий выбрана величина показателя защитных свойств покрытия (АЗ) по ГОСТ 6992-68. Величину АЗ определяли после облучения и после выдержки облученных образцов в гидростате со 100%-ной влажностью при 50°. Облучение покрытий проводили в среде воздуха.

С ростом концентрации ФА-фрагментов в ПОС наблюдается снижение эластичности исходных образцов покрытий. Последнее приводит к тому, что лаковое покрытие, полученное на основе ПМФС-50, не имеет сплошности из-за образования на поверхности системы мелких трещин. Как следует из табл. 7 в случае исследованных ПОС, на основе которых формируются качественные исходные покрытия, замена в цепи ПМФС метилфенил- и диметилсиликсановых звеньев на ФА повышает стойкость исходных покрытий к действию влажной атмосферы. Однако при сопоставлении радиационной стойкости покрытий, не подвергшихся воздействию влажной атмосферы после облучения, видно, что максимальное снижение защитных свойств наблюдается у покрытий на основе ПМФС-30. В то же время величина АЗ покрытия на основе ПМФС-2,5, облученного до дозы 1 МГр, практически не отличается от величины АЗ для покрытия, содержащего ПМФС, и существенно превосходит последнее после выдержки облученных образцов в гидростате.

Меньшая радиационная стойкость покрытия, сформированного на основе более радиационностойкого олигомера ПМФС-30, вероятно, обусловлена большей жесткостью полимерных молекул ПМФС-30 и, как следствие, более высоким значением внутренних напряжений, развивающих-

ся в сформированном покрытии. При этом в условиях облучения величина внутренних напряжений оказывается достаточной для разрушения покрытия, несмотря на меньшую интенсивность изменений, вызванных действием γ -излучения. В этих условиях строение молекул олигомера ПМФС-2,5, содержащего незначительное количество ФА-звеньев, позволяет сочетать более высокую радиационную стойкость его молекул (по сравнению с ПМФС) с оптимальным изменением их жесткости, что обеспечивает получение на его основе лакокрасочных покрытий, обладающих большей радиационной стойкостью среди исследованных.

Полученные результаты свидетельствуют о сложности экстраполяции радиационной стойкости, связанной с радиационной стабильностью полимерных молекул, на радиационную стабильность изделий на их основе. Последнее обусловлено влиянием дополнительных технологических факторов, которые в основном не определяют радиационную стойкость макроцепей исследованных олигомеров, однако существенно влияют на радиационную стойкость сформированных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение/Под ред. Соболевского М. В. М., 1985.
2. Северный В. В., Варламова Н. В., Сунеканц Т. И., Краснова Т. Л. Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. по строению и реакционной способности кремнийорганических соединений. Иркутск, 1981. С. 165.
3. Ляшевич В. В., Трофимова Н. И., Алексашина О. Ф., Олейник Н. В., Сунеканц Т. И., Северный В. В. // Химия высоких энергий. 1986. № 5. С. 400.
4. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности полимеров. М., 1963. С. 303.
5. Белова В. В., Придачина Н. Н., Попова А. И., Серенков В. И. // Пласт. массы. 1971. № 3. С. 24.
6. Андронов Р. А., Пашиццев Г. И., Нанушян С. Р., Северный В. В. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1809.
7. Чарлби А. Ядерные излучения и полимеры/Под ред. Лазуркина Ю. С., Карпова В. Л. М., 1962.
8. Молин Ю. Н., Чхеидзе И. И., Коплан Е. П., Бубен Н. Я., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1963. № 3. С. 674.
9. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. С. 242.
10. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родэ В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.

Поступила в редакцию
9.IV.1987

INFLUENCE OF γ -IRRADIATION ON SOME POLYORGANOSILOXANES CONTAINING SILOXADIHYDROPHENANTRENYL UNITS

Lyashevich V. V., Trofimova N. I., Aleksashina O. F.,
Shigorin V. G., Sunekants T. I., Oleinik N. V.,
Severnyi V. V.

Summary

Influence of γ -irradiation in air and in vacuum at $\sim 30^\circ$ on some polyorganosiloxanes containing siloxadihydrophenantrenyl units and lacquer coatings on their basis has been studied. Irradiation in vacuum results in structurization of polymers, while in air besides crosslinking the degradation of the backbone is observed. The radiation resistance range is obtained and the reasons of various radiation stability of polyorganosiloxanes in this range are discussed. The change of the radiation resistance range for lacquer coatings on the basis of polymer under study is shown.