

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 9

УДК 541.64:547(345+313.2)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛТРИМЕТИЛ- ИЛИ ВИНИЛТРИЭТИЛСИЛАНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, М. Ш. Ягфаров,
В. Н. Монастырский*

Радикальная сополимеризация этилена с винилтритиометил- и винилтриэтилсиланами происходит по двойным связям винилсиланов с бимолекулярным обрывом цепей. С ростом содержания силанов в реакционной смеси скорость реакции и молекулярная масса продуктов быстро понижаются, а ММР и композиционный состав сополимеров принимают унимодальный характер. Кривые состава не соответствуют уравнению Майо-Льюиса, причем это несоответствие не связано с фазовым состоянием системы. Во всем диапазоне состава $r_{\text{спир}} \rightarrow 0$. Плотность и температурные интервалы α - и β -релаксационных переходов при введении в полиэтилен звеньев винилсиланов с ростом содержания последних поникаются. Рассмотрены особенности температурной зависимости теплоемкости сополимеров. Установлено, что при умеренных температурах сополимеры не спиваются. Найдены коэффициенты для приближенного вычисления молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

Сополимеры этилена M_1 с кремнийорганическими мономерами (ниже везде — M_2) — относительно новый класс полимеров, изученный только на примере сополимеров с винилтриэтоксисиланом [1—4]. Сведения о сополимерах этилена с другими кремнийорганическими мономерами [5—9], в том числе с винилтриалкилсиланами [10—12], ограничены патентными данными; лишь в обзоре [13] дано значение $r_1=0,6-0,8$ для сополимеризации этилена с винилтритиометилсиланом.

Все названные продукты получали радикальной сополимеризацией этилена с ненасыщенными кремнийорганическими мономерами под давлением. Эта реакция заслуживает серьезного внимания, так как таким путем можно существенно модифицировать структуру и соответственно некоторые актуальные свойства полиэтилена низкой плотности — например, повысить тепло- и термостойкость, водоотталкивающие, механические, антистатические свойства и стойкость к растрескиванию. Кроме того, радикальная сополимеризация кремнийорганических соединений в целом представляет собой мало изученный вопрос; в частности, для винилалкилсиланов исследовали только реакцию винилтритиометилсилана (ВТМС) или винилфенилдиметилсилана со стиролом, метилметакрилатом [14, 15] и акрилонитрилом [16]. Поэтому реакция с этиленом — самым простым с точки зрения стерических и полярных факторов сомономером — удобна для выяснения особенностей реакционной способности ненасыщенных кремнийорганических мономеров.

В данной работе изучали радикальную сополимеризацию этилена с ВТМС и винилтриэтилсиланом (ВТЭС) [17]. В соответствии со сказанным, представляло интерес исследовать кинетику и механизм процесса. При этом особое внимание следовало обратить на кривую состава и ее соответствие схеме Майо-Льюиса, а также на фазовое состояние реакционной сме-

си [18]. Другая задача состояла в выяснении свойств сополимеров. Здесь важно было изучить закономерности в изменении структурно-механических показателей с ростом содержания звеньев M_2 в сополимерах.

ВТМС и ВТЭС получали магнийорганическим синтезом из винилтрихлорсилана и супшили CaCl_2 и Na ; ВТМС — т. кип. $54.6^\circ/744 \text{ tor}$, $n_{D^{20}} 1,3910$, $d_4^{20} 0,690 \text{ g/cm}^3$; ВТЭС — т. кип. $144^\circ/740 \text{ tor}$, $n_{D^{20}} 1,4330$, $d_4^{20} 0,782 \text{ g/cm}^3$. Этилен использовали нефтяного происхождения с незначительной примесью воды [2]. Методики сополимеризации (в массе, в качающемся автоклаве при 1400 atm и 160° с промышенной дигидротиокетоновой кислотой), очистки (переосаждением из бензола или ксилола в ацетон или спирт) и элементного анализа сополимеров, а также расчета состава исходной реакционной смеси описаны в работе [2, 3]. Для реакции брали 3—70 мл ВТМС, 3—80 мл ВТЭС, $5.6 \cdot 10^{-6}$ — $4.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л перекиси; исходная реакционная смесь содержала до ~60 мол. % ВТМС и ~75 мол. % ВТЭС, время t реакции 7—45 мин., выход сополимеров 1—60 г, содержание в сополимерах ВТМС до 30 вес. %, ВТЭС —

Таблица 1

Сополимеризация этилена с кремнийорганическими мономерами

M_2 , мол. %	Исходная смесь [инициатор] $\cdot 10^4$, моль/л	Конверсия M_2 , %	Сополимер	
			выход, г	M_n , мол. %
Этилен + ВТМС				
0	1,25	26,6 (для M_1)	55,2	0
0,4	1,25	14,7	53,2	0,6
1,0	1,25	23,7	41,0	1,5
2,9	1,25	10,6	19,7	3,8
4,0	1,25	7,3	14,1	5,6
6,0	1,25	5,3	10,6	8,3
23	8,2	2,9	3,3	8,1
32	11,0	1,0	1,1	10,6
~60	27,2	0,6	1,6	6,1
Этилен + ВТЭС				
0,2	1,25	55,0	59,1	0,5
0,8	1,25	20,0	33,4	1,5
2,7	1,25	6,6	12,1	3,5
3,2	1,25	5,8	9,3	4,6
5,1	1,25	3,7	7,3	5,6
7,1	1,25	2,7	6,5	6,0
19	11,0	4,6	4,1	9,5
38	13,7	3,4	3,9	11,8
~53	33,2	14,0	14,7	17,7
~75	20,3	5,4	6,6	16,6

до 52 вес. %. Мольное содержание кремнийорганического мономера в исходной реакционной смеси и в сополимере обозначено ниже M_2 и m_2 соответственно. При $M_2 < 10$ мол. % сополимеризацию вели в автоклаве объемом 437 cm^3 , остальные опыты — в автоклаве объемом 100 cm^3 . Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1 и 2 ($t=30$ мин.). Влияние на процесс сополимеризации состава исходной смеси ($t=30$ мин., исходная концентрация перекиси $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л), продолжительности реакции ($1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л перекиси, $M_2 = 1,4$ мол. % ВТМС или 1,6 мол. % ВТЭС) и концентрации инициатора (1,6 мол. % ВТЭС, $t=30$ мин.) изучали при прочих равных условиях в реакционном объеме 437 cm^3 ; при синтезе контрольного ПЭ-перекись вводили в смеси с 4 мл *n*-гептана (табл. 1).

Можно считать, что для большинства опытов состав смеси мономеров мало изменился в процессе реакции, так как этилен добавляли в реакционную смесь (для поддержания давления после понижения последнего до 1350 atm) не более 5—8 раз *, а конверсия кремнийорганических мономеров не превышала 10—15% (табл. 1, 2). Это заключение подтверждается тем, что по мере увеличения t (в указанной выше серии опытов) конверсия мономеров возрастала приблизительно в одинаковой степени, а m_2 и M_n изменялись незначительно (табл. 2).

Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа и контролировали по ИК-спектрам. Полимеры фракционировали (1,5 г — на 10—15 фракций)

* При 160° плотность этилена меняется в диапазоне 1350 — 1400 atm на ~1%.

дробным растворением в смесях ксиол — этилцеллозольв на колонке с кварцевой насадкой при 128°. Фракционированию подвергали сополимеры $m_2=0,7-7,5$ мол. % (6–30 вес. %) и $\bar{M}_n=4000-10\,000$, а также контрольный ПЭ $\bar{M}_n=18\,000$. Для построения кривых фракционного состава суммарное содержание P_n фракций рассчитывали как $\sum_{i=1}^{n-1} P_i + \frac{1}{2}P_n$. Среднечисленную молекулярную массу определяли эбулиоскопически (в бензole), в частности, этот метод использовали при изучении фракционного состава; для некоторых низкомолекулярных сополимеров пользовались также криоскопическим методом (в нафталине). Для выяснения зависимости между $[\eta]$ (в декалине при 100°) и M_n использовали полученные указанным выше способом фракции сополимеров и контрольного ПЭ с практическим одинаковым m_2 и M_n в диапазоне 3000–26 000. Значения $[\eta]$ находили по линейным участкам концентрационной зависимости приведенной вязкости в диапазоне концентраций 0,3–2 г/дл. Относительная погрешность определения M_n не превышала $\pm 15\%$, $[\eta] = \pm 5\%$.

Таблица 2

Конверсия, состав сополимеров и \bar{M}_n при сополимеризации этилена с винилсиланами

Время, мин.	Конверсия, %		m_2 , мол. %	\bar{M}_n	Время, мин.	Конверсия, %		m_1 , мол. %	\bar{M}_n
	этилена	винилсирана				этилена	винилсирана		
Этилен + ВТМС									
7	2,7	3,6	1,9	—	7	1,1	1,4	2,0	7000
15	10,2	8,9	1,2	—	15	5,9	6,4	1,7	8000
30	19,7	19,3	1,4	12 900	30	9,2	9,6	1,6	8000
45	23,1	17,4	1,1	—	45	11,8	13,4	1,7	9700

В ИК-спектрах сополимеров (спрессованные при 130–170° пленки, прибор UR-10) обнаружили следующие полосы поглощения: для сополимеров с ВТМС около 610, 685 (с-сильная), 722 (с), 732 (с), 755 (с), 835 (с), 860 (с), 1250 (с), 1262 (пл-плечо), 1305, 1355 (пл), 1375, 1410, 1470 (с) см^{-1} ; с ВТЭС около 575, 722 (с), 732 (с), 975 (с), 1017 (с), 1080 (с), 1145, 1180, 1242 (с), 1308, 1355 (пл), 1380 (с), 1420 (с) и 1468 (с) см^{-1} .

Термомеханические кривые определяли* в диапазоне температур – 100° — температура плавления при скорости нагрева 4 град/мин и постоянной нагрузке на образец 16 кГ/см². Тепловой эффект плавления Q , α - и β -релаксационные переходы находили методом дифференциальной калориметрии в атмосфере азота. Удельную теплоемкость C_p полимеров, предварительно закаленных в жидком азоте, измеряли по описанной в работе [19] методике (вес образца 0,03–0,1 г, скорость нагрева 2,3 град/мин, погрешность измерений $\pm 0,5\%$). Принимали, что температура плавления соответствует максимальному значению C_p . Степень кристалличности χ , % рассчитывали, принимая, что содержание кристаллической фазы пропорционально Q , а аморфной — увеличению C_p при переходе в область стеклования, по формуле

$$\chi = \left[(Q_1/Q_2) \left(1 - \frac{\Delta C_p^1}{\Delta C_p^2} \right) \right] / [(Q_1/Q_2) - (\Delta C_p^1/\Delta C_p^2)],$$

в которую подставляли данные измерений двух образцов одного полимера, из которых первый был полностью, а второй — частично закристаллизован [19].

Плотность сополимеров определяли гидростатическим методом (в растворе вода — этанол); деструкцию сополимеров — методом ТГА на воздухе (кварцевые пружинные весы чувствительностью 2 мг/мм с катетометром КМ-6, навеска измельченного сополимера ~20 мг) в изотермическом режиме при 300 и 350°, а также при подъеме температуры с постоянной скоростью 200, 300 и 400 град/час.

При радикальной сополимеризации с этиленом винилсиланы реагируют как типичные ненасыщенные мономеры по двойным связям без изменения химического состава. Это видно из совпадения значений состава сополимеров, независимо рассчитанных при таком допущении по содержанию Si или C, например 13,8 и 14,2 вес. % ВТМС или 40,3 и 38,2 вес. % ВТЭС соответственно. В ИК-спектрах сополимеров нет характерных полос поглощения группы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ около 950 (с) ** и 1590 см^{-1} [20], отсутствуют новые

* Определения выполнены в ИОФХ АН СССР Э. Ф. Губановым, которому авторы выражают благодарность.

** Полосы около 953 (с) и 975 (пл) см^{-1} в спектре ВТЭС четко различаются.

полосы поглощения по сравнению с мономерными винилсиланами и ПЭ. Для сополимеров с ВТМС и ВТЭС есть характерные полосы для группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (около 755 (с), 840 (с), 1250 (с) cm^{-1}) и связи $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ (около 970 (с), 1010 (с), 1240 (с), 1410 (с) cm^{-1}) соответственно [21, 22], а также полиэтилена (около 722 (с), 732 (с), 1370 (с), 1470 (с) cm^{-1}), причем с увеличением значений M_2 интенсивность полос, относящихся к группам SiR_3 , закономерно возрастает.

Передача цепи играет, по-видимому, второстепенную роль. Об этом свидетельствует закономерное повышение среднего числа звеньев винилсиланов в одной макромолекуле при увеличении M_2 (до ~5 мол. % при прочих равных условиях, рис. 1, а). Кроме того, при радикальной полимеризации этилена (130° , 1360 atm) в присутствии тетраметилсилана (насыщенного аналога ВТМС) передачи цепи не происходит [13].

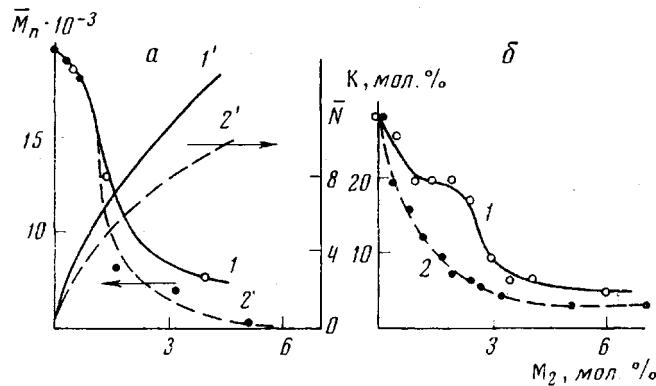


Рис. 1. Зависимость от состава исходной смеси:
а — молекулярной массы M_n (1, 2) и количества звеньев винилсиланов в макромолекулах N (1', 2'); б — суммарной конверсии мономеров К для ВТМС (1) и ВТЭС (2)

С ростом содержания винилсиланов в исходной смеси скорость реакции и молекулярная масса сополимеров быстро понижаются (рис. 1), и в этом отношении винилсиланы реагируют с этиленом так же, как с другими сополимерами [14–16]. Однако ВТМС и ВТЭС не являются ингибиторами реакции в строгом смысле этого термина, так как на примере ВТЭС установлено, что обрыв цепей носит бимолекулярный характер: скорость реакции пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 (рис. 2). Сопоставляя реакционную способность ВТМС и ВТЭС в одинаковых условиях можно заключить, что при незначительном содержании в исходной смеси (до ~10 мол. %) ВТМС несколько более активен: для этого силана большие конверсия и суммарная скорость реакции; с ростом M_2 медленнее уменьшается M_n продуктов и быстрее возрастает число звеньев M_2 в одной макромолекуле. При больших значениях M_2 (>10 мол. %) конверсия и скорость сополимеризации ВТМС меньше (табл. 1, рис. 3).

Общий вид кривых состава этилена с ВТМС или ВТЭС (рис. 3) типичен [23] для случая сополимеризации мономеров, из которых один (этилен) активен, а другой (винилсилан) неактивен в реакции гомополимеризации, что согласуется с невозможностью осуществить радикальную гомополимеризацию винилсиланов [24]. Далее существенно, что как для ВТМС, так и для ВТЭС кривая состава не соответствует уравнению Майо-Льюиса. Действительно, формальный расчет констант сополимеризации (например, по Файнемену – Россу (рис. 3) $r_s = \frac{dy}{dx}$, r_m – отрезок, отсекаемый на оси ординат, показывает, что значения r_1 и r_2 непрерывно меняются, причем во всем диапазоне состава реакционной смеси константы сополимеризации каждого винилсилана имеют отрицательные значения. Для условной характеристи-

стики относительной активности винилсиланов в реакции с этиленом можно принять, что $r_{\text{ВТМС}} \rightarrow 0$ и $r_{\text{ВТЭС}} \rightarrow 0$. Рассматриваемые кривые состава отличаются также тем, что при незначительном содержании M_2 (<10 мол. %) имеет место соотношение $m_2 > M_2$ (табл. 1), соответствующее значению $r_s < 1$. С увеличением M_2 значение r_s быстро повышается, и при остальных значениях M_2 , охватывающих основную часть диапазона состава реакционной смеси, $r_s > 1$ (рис. 3).

Несоответствие кривых состава уравнению Майо-Льюиса («особый» характер сополимеризации, следуя терминологии [18]) свидетельствует о существенных особенностях механизма сополимеризации. При этом данный случай представляет тем больший интерес, что другие, неспособные к

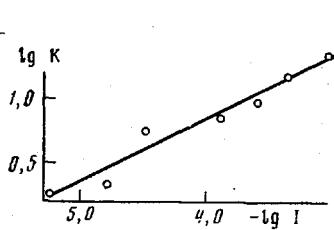


Рис. 2

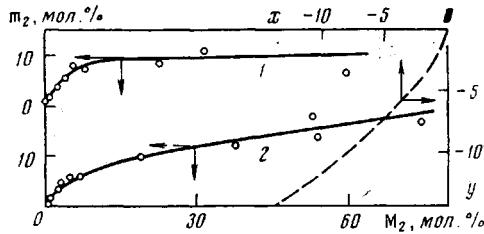


Рис. 3

Рис. 2. Логарифмическая зависимость суммарной конверсии этилена K (моль/л) от концентрации инициатора I (моль/л) в исходной смеси

Рис. 3. Кривые состава сополимеризации этилена с ВТМС (1) и ВТЭС (2). Пунктиром обе кривые показаны в координатах Файнемена – Росса: $x = -(m_2/m_1)(M_1/M_2)^2$, $y = [(m_2/m_1)-1](M_1/M_2)$

радикальной гомополимеризации элементоорганические мономеры винилового ряда: $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$, изопропенилкарборан и винилдиалкилфосфонаты [17], дают с этиленом «особые» кривые состава с такими же, как указано выше, характерными особенностями.

Одной из первостепенных причин особого характера сополимеризации является гетерофазность процесса [18, 25]. Однако, хотя о фазовом состоянии рассматриваемых систем можно судить только косвенным образом, сополимеризация этилена под давлением как с ВТМС, так и с ВТЭС является, по-видимому, гомофазной практически во всем диапазоне составов исходных смесей. В пользу такого заключения свидетельствует совокупность данных.

О гомогенности смеси мономеров можно судить по полной растворимости (при обычных условиях) ВТМС и ВТЭС в π -гептане, моделирующем сжатый этилен. Для продуктов реакции проведем аналогию с фазовой диаграммой системы этилен – ПЭ [13], согласно которой точка с координатами 1400 атм и 160° находится на критической кривой для фракции ПЭ $\bar{M}_n \sim 20000$. В указанных условиях более низкомолекулярные фракции образуют с этиленом гомофазную систему во всем диапазоне концентраций. Для фракций с более высокой \bar{M}_n при концентрации фракций более ~2 вес. % система этилен – ПЭ состоит из двух фаз: раствора ПЭ в сжатом этилене с концентрацией ПЭ до ~2 вес. % и раствора этилена в расплавленном ПЭ. Учитывая, что \bar{M}_n сополимеров, полученных при содержании $M_2 \geq 1$ мол. %, менее 15 000 и быстро понижалась по мере дальнейшего повышения M_2 (рис. 1, a) и что по сравнению с ПЭ сополимеры (одинаковой \bar{M}_n) имеют повышенную растворимость в углеводородах и в исходных винилсиланах, можно заключить, что продукты реакции оставались растворенными в смеси мономеров.

Характерным признаком гетерофазного процесса является мультимодальный фракционный состав сополимеров [18, 26]. В то же время на примере сополимеров с ВТЭС видно, что ММР сополимеров практически имеет унимодальный характер (рис. 4). С увеличением продолжительности реак-

ции (7–45 мин. при прочих равных условиях) ММР сополимеров закономерно изменяется в направлении повышения содержания фракций с $M_n \sim 10\,000$ за счет понижения содержания более низкомолекулярных фракций. Причем заметного образования фракций $M_n > 15\,000$ не наблюдается. Обратим внимание, что с ростом содержания винилсиланов в реакционной смеси однородность ММР сополимеров возрастает, а M_n преобладающих фракций понижается (кривая 5, рис. 4). Полиэтилен, полученный в точно таких же условиях и при приблизительно средней по отношению к сополимерам продолжительности реакции имеет ММР с четко выраженным бимо-

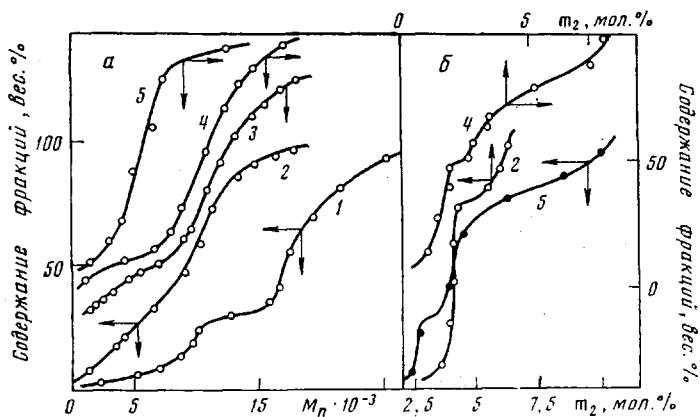


Рис. 4. ММР (а) и композиционный состав (б) полимеров, полученных при содержании ВТЭС в исходной смеси 0 (1), 1,6 (2, 3, 4), 7,1 мол% (5)

Продолжительность реакции: 7 (2), 15 (3), 45 (4) и 30 мин. (5); $K=t_1/t_2$: 1,1 (2); 6,3 (3); 11,0 (4) и 6,7 мол.% (5)

дальным характером. Из фракций, которые преобладают в ПЭ, относительно низкомолекулярные, тождественны по значению молекулярной массы фракциям, преобладающим в сополимерах, а более высокомолекулярные имеют M_n , начиная с 17 000 и выше.

Указанные особенности ММР сополимеров и контрольного ПЭ, которые свидетельствуют соответственно о гомо- и гетерофазном процессе, можно объяснить следующим образом. При гомополимеризации этилена макромолекулы $M_n > 17\,000$ выделяются в отдельную обогащенную полимером фазу. При этом они, вероятно, обрываются и накапливаются в суммарном продукте реакции. Полимеризация происходит в обеих фазах, но, по-видимому, в растворе значительную роль играет обрыв цепей $M_n \sim 10\,000$, а продукты с $M_n > 20\,000$ образуются главным образом в полимерной фазе. Винилсиланы активно препятствуют развитию цепей, и уже при незначительном их содержании в исходной смеси цепи $M_n > 15\,000$ и соответственно полимерная фаза практически не образуются. По мере протекания реакции в растворе накапливаются продукты $M_n = 10\,000 - 15\,000$.

Диапазон значений m_2 во фракциях сополимеров с ВТМС и ВТЭС, использованных для выяснения кривой состава, не превышал нескольких мольных процентов (рис. 4, 5), и такие сополимеры можно считать унимодальными также по композиционному составу. С ростом конверсии мономеров диапазон композиционного состава несколько увеличивается*, но распределение фракций по составу становится более равномерным. Наконец, предложение о гомофазном характере процесса проще всего объясняет обычную зависимость скорости реакции от концентрации инициатора.

* В ряду сополимеров, соответствующих кривым 2–4 рис. 4, m_2 повышалось преимущественно в высокомолекулярных фракциях.

Таким образом, причина несоответствия кривых состава уравнению Майо-Льюиса при сополимеризации этилена с ВТМС и ВТЭС, по всей вероятности, заключается не в гетерофазности процесса. Добавим, что для рассматриваемых и других упомянутых выше «особых» систем следует, по-видимому, исключить также влияние предконцевых звеньев M_2 на ход кривой состава. Во всех этих случаях особый характер кривых состава обусловлен, в первую очередь, низкой относительной активностью M_2 при больших значениях содержания M_2 в реакционной смеси. При этом $m_2 \leq 18$ мол. %, т. е. элементоорганические группы разделены в среднем не менее чем 10

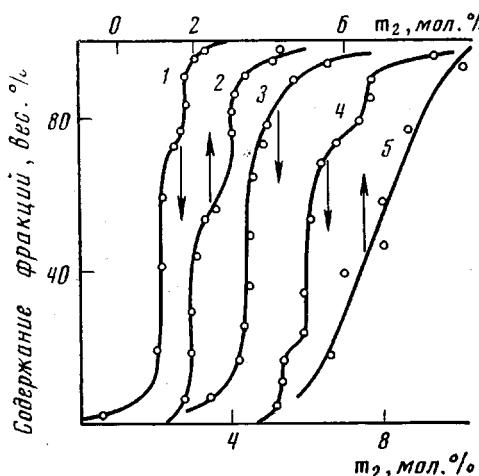


Рис. 5

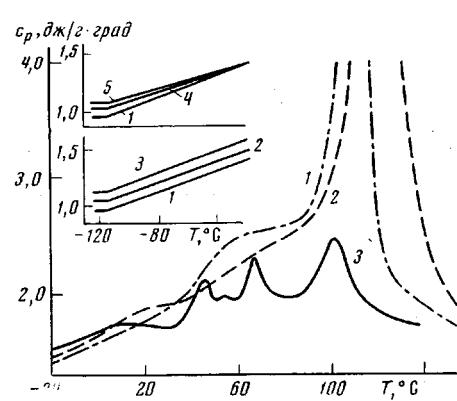


Рис. 6

Рис. 5. Композиционный состав сополимеров этилена со средним содержанием ВТЭС 1,8 (1), 3,0 (2) и 6,6 мол. % (5) и ВТМС 4,1 (3) и 6,9 мол. % (4) (для кривой 5 $M_2 = 7,1$ мол. %, $K = 2,9$ мол. %)

Рис. 6. Зависимость теплоемкости C_p от температуры для сополимеров этилена с ВТЭС (1-3) и ВТМС (4, 5) при m_2 , мол. %: 1 - 0; 2 - 0,4; 3 - 7,3; 4 - 0,5; 5 - 5,3

звеньями CH_2 . Мало вероятно, чтобы на таком значительном расстоянии от конца макрорадикала звенья M_2 могли препятствовать присоединению к цепи новой молекулы мономера M_2 , и действительно такой эффект предконцевых звеньев был зафиксирован только для сополимеров со значительно более высоким m_2 (>30 мол. %) [27]. Скорее можно допустить, что низкие значения m_2 обусловлены деполимеризацией элементоорганических звеньев.

С увеличением m_2 происходит типичное для сополимеров этилена понижение степени кристалличности и соответственно теплового эффекта и температуры плавления, а также температурных интервалов α - и β -релаксационных переходов рассматриваемых продуктов (табл. 3). Смещение β -перехода составляет, например, $10-15^\circ$ при $m_2=5$ мол. %.

Сравнивая при одинаковых температурах значения C_p (рис. 6), можно заметить, что в области ниже β -перехода C_p растет при увеличении m_2 , а выше β -перехода наблюдается прямо противоположная закономерность. По-видимому, эти эффекты свидетельствуют о том, что ниже β -перехода основной вклад в значение C_p вносит молекулярная подвижность в аморфных участках структуры, содержание которых повышается с ростом m_2 . Кроме того, в аморфных участках концентрируются звенья винилсиланов с повышенной по сравнению с этиленовыми звеньями C_p . Выше β -перехода, особенно в области α -перехода, C_p определяется в основном реорганизацией кристаллических областей, содержание которых с ростом m_2 понижается. О том, что α -переход обусловлен именно реорганизацией кристаллической структуры, а процессы плавления здесь отсутствуют, свидетельст-

вует полная обратимость деформаций в этом интервале температур по данному термомеханического метода (при периодическом нагружении 32 кГ/см^2 в течение 10 сек. с последующим двухминутным «отдыхом»); необратимые деформации появляются только при температурах выше α -перехода. Отметим, что с ростом m_2 , особенно BTЭС, на кривой зависимости C_p от температуры в области α -перехода появляются дополнительные максимумы C_p (рис. 6). Возникновение этих максимумов можно объяснить, как в работе [28], тем, что растет содержание объемных боковых заместителей, которые повышают время релаксации макромолекул.

Изменения структуры сопровождаются понижением молекулярной массы сopolимеров с ростом m_2 . В итоге, по мере повышения содержания ви-

Таблица 3

Структурные свойства сopolимеров этилена с винилсиланами

$m_2, \text{ мол. \%}$	Степень кристалличности, %	Тепловой эффект плавления, дж/г	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	α -переход, $^\circ\text{C}$	$m_2, \text{ мол. \%}$	Степень кристалличности, %	Тепловой эффект плавления, дж/г	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	α -переход, $^\circ\text{C}$
Этилен + BTMC									
0	55	126	122	27–64	0,4	56	129	124	28–68
0,2	55	126	114	25–54	0,5	54	125	120	28–67
0,3	57	130	118	20–65	1,3	51	118	120	27–65
1,1	55	128	115	15–51	1,5	50	116	118	27–66
1,4	51	117	109	10–48	2,7	40	92	115	—
4,5	39	91	93	13–—	3,5	31	72	111	26–67
					4,5	27	62	105	25–67
					7,3	21	49	102	15—
Этилен + BTES									

нилсиланов рассматриваемые продукты по своей консистенции изменяются, как большинство других сopolимеров этилена: от твердых белых пластических масс, легко прессующихся при 120 – 170° в прозрачные эластичные пленки, до светло-серых воскоподобных веществ и далее при $m_2 \geq 12$ мол. % – до бесцветных прозрачных смол. Предел текучести, сопротивление разрыву и относительное удлинение при растяжении проходят через небольшой максимум при содержании $\sim 0,5$ мол. % BTMC и ~ 1 мол. % BTES, после чего быстро поникаются (рис. 7). Термомеханические кривые (рис. 8) показывают, что при одинаковом значении m_2 сopolимеры с BTES размягчаются при более низких температурах, чем сopolимеры с BTMC. Плотность сopolимеров как с BTMC, так и с BTES понижается с ростом m_2 (рис. 7).

В отличие от спивающихся сopolимеров с боковыми группами Si(OR) сopolимеры с BTMC и BTES независимо от состава и молекулярной массы не содержат гель-фракции и растворимы в ароматических соединениях. Низкомолекулярные сopolимеры с большими m_2 сравнительно хорошо растворяются в мономерных винилсилинах (например, в BTES при $\sim 60^\circ$ – 30 вес. % сopolимера, содержащего 17,7 мол. % BTES). На примере сopolимеров с BTES было установлено, что коэффициенты уравнения $[\eta] = K \bar{M}_n^\alpha$ (декалин, 100° , m_2 до ~ 3 мол. %) мало изменяются по сравнению с ПЭ низкой плотности, причем α остается в пределах 0,5–0,8 [29], характерных для статистических клубков.

$m_2, \text{ мол. \%}$	0	0,3	1,9	2,7
$K \cdot 10^4$	9,8	7,9	7,4	9,4
α	0,75	0,74	0,72	0,66

Найденные коэффициенты близки к значениям $K = 10,5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,63 \pm 0,05$ [30] для M_n ПЭ (декалин, 100°), что свидетельствует об однородном характере использованных нами фракций. Учитывая также, что диапазон

изменения фракционного состава сополимеров относительно невелик, указанные коэффициенты можно использовать для приближенного определения молекулярной массы сополимеров с небольшим содержанием винилсилаанов.

Скорость термоокислительной деструкции на воздухе сополимеров с m_2 до ~5 мол. % меньше, чем ПЭ, причем при одинаковом m_2 сополимеры с BTMC несколько более термостабильны, чем с BTЭС (например, потеря

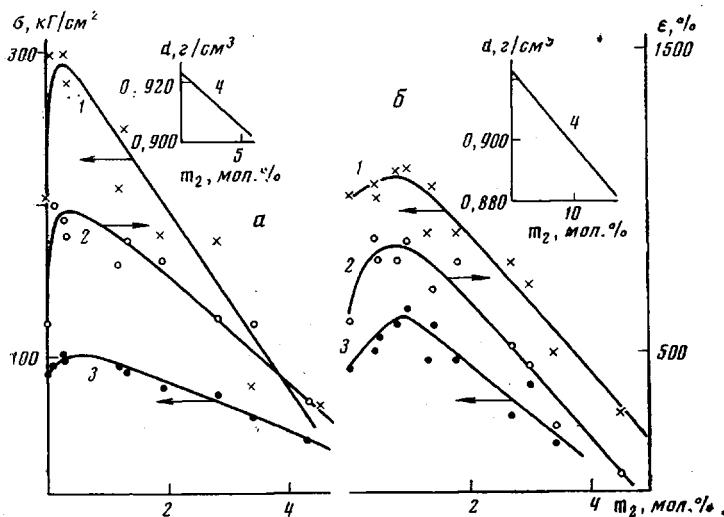


Рис. 7. Зависимость сопротивления разрыву (1), относительного удлинения (2) и предела текучести при растяжении (3), а также плотности (4) от состава сополимеров этилена с BTMC (а) и BTЭС (б)

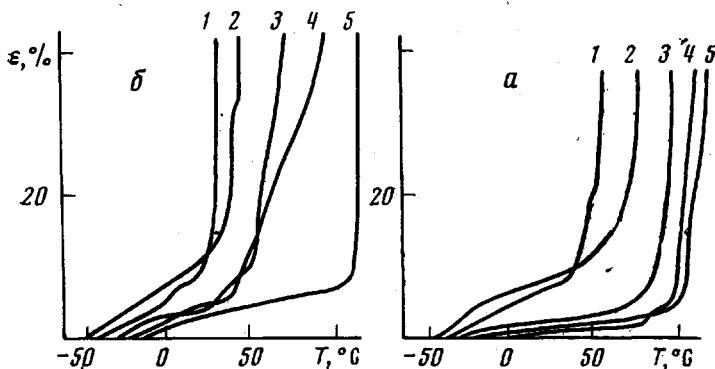


Рис. 8. Термомеханические кривые сополимеров этилена с BTMC (а) и BTЭС (б):

а: $m_2 = 6,9$ (1); 4,5 (2); 3,4 (3); 1,4 (4); 0,2 мол. % (5); б: $m_2 = 6,6$ (1); 7,3 (2); 4,5 (3); 1,3 (4); 0,5 мол. % (5)

веса в течение 3 час. при 350° составляет: полиэтилена — 55 вес. %; сополимера, содержащего 0,3 мол. % BTMC, — 27 вес. %; сополимера с 0,5 мол. % BTЭС — 34 вес. %). При температурах выше 200° поверхностьные слои рассматриваемых сополимеров свиваются на воздухе Si—O—Si-мостиками, о чем свидетельствует образование гель-фракции и появление в ИК-спектрах поверхностных слоев поглощения в области 1000–1150 cm^{-1} , характерного для этих связей. В результате, по-видимому, затрудняется доступ кислорода к внутренним слоям сополимеров, что и является причиной повы-

шенной термоокислительной стабильности [4]. По мере дальнейшего повышения m_2 термоокислительная стабильность сополимеров понижается, вероятно, вследствие значительного понижения молекулярной массы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
29 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Л. Н. Юдкина, Пласт. массы, 1967, № 6, 45.
2. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А14, 499, 1972.
3. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б14, 595, 1972.
4. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Пласт. массы, 1973, № 2, 23.
5. С. М. Самойлов, В. Б. Лосев, В. Н. Монастырский, А. П. Голосов, Авт. свид. 241006, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 13.
6. С. М. Самойлов, М. А. Кадина, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 304261, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 17.
7. С. М. Самойлов, С. Т. Герасименко, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Франц. пат. 7228752, 1974.
8. С. М. Самойлов, В. И. Иванов, Г. В. Замбровская, О. Н. Цветков, В. Н. Монастырский, Е. И. Беспалов, Б. В. Грязнов, Б. В. Молчанов, Пат. ГДР 102710, 1973; Пат. США 3828015, 1974; Пат. ЧССР 160921, 1974.
9. С. М. Самойлов, В. И. Иванов, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 404832, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 44.
10. С. М. Самойлов, С. Т. Герасименко, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 328 102, 1971; Бюлл. изобретений, 1973, № 35.
11. G. A. Mortimer, Пат. США 3577399, 1971.
12. F. Urban, H. Groppe, G. Beck, Пат. ФРГ, 1809948, 1970; Пат. Англии 127 9669, 1972.
13. P. Ehrlich, G. A. Mortimer, Advances. Polymer Sci., 7, 386, 1970.
14. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Докл. АН СССР, 177, 853, 1967.
15. C. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
16. Н. С. Наметкин, И. Н. Кожухова, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова. Высокомолек. соед., А11, 2523, 1969.
17. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, Л. С. Семенова, В. И. Иванов, Е. П. Саморокова, Б. Р. Пигур, В. Н. Монастырский, Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 196.
18. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827, 1973.
19. М. Ш. Ягфаров, Сб. Тепло- и массоперенос, т. 7 «Наука и техника», 1968, стр. 425; Высокомолек. соед., А11, 1195, 1969.
20. J. J. Eisch, J. T. Trainor, J. Organ. Chem., 28, 487, 1963.
21. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
22. C. W. Young, R. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
23. Дж. П. Хоган, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 90.
24. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
25. В. А. Мягченков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 2155, 1972.
26. V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov, S. Ya. Frenkel, Europ. Polymer J., 6, 1649, 1970.
27. Д. Хэм, Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 11.
28. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 186.
29. Л. Х. Тунг, Сб. Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока, т. 2 «Химия», 1970, стр. 111.
30. N. K. Ratan, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 35, 71, 1959.