

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1976

УДК 541.64 : 547 (313.2+345)

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ МОНОМЕРАМИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*С. М. Самойлов, Б. Р. Ратнер, С. Д. Янкова,  
Г. В. Замбровская, В. И. Иванов, В. Н. Монастырский*

Скорость сополимеризации этилена с кремнийорганическими мономерами  $\text{CH}_2=\text{CHSiR}_3$  ( $m$ ), где R: алcoxси- и  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -группы, в широком диапазоне состава смеси мономеров находится на уровне скорости гомополимеризации этилена. При небольшом содержании  $m$  в реакционной смеси конверсия  $m$  в случае, где R: алкил-, алcoxси- и  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -группы, близка к этилену, а для  $m$ , где R: фенил-, феноксигруппы и Cl, значительно больше чем для этилена. С ростом содержания  $m$  плотность сополимеров увеличивается при R: фенил- и алcoxсигруппы и уменьшается при R: алкил- и  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -группы. Способность к спиванию сополимеров с винилалcoxисиланами снижается с увеличением длины алкильной группы. Термоокислительная деструкция высокомолекулярных спивающихся сополимеров происходит с меньшей скоростью по сравнению с полиэтиленом.

Радикальная сополимеризация этилена с кремнийорганическими мономерами под давлением интересна как для изучения реакционной способности этих мономеров, так и для модификации ПЭ низкой плотности [1, 2]. Ранее исследована сополимеризация винилтриэтокси-, винилтриметил- и винилтриэтилсилана [3–6]. В настоящей работе проведено сравнительное изучение сополимеризации этилена с различными кремнийорганическими мономерами, которые различались заместителями у атома кремния и характером Si–C-связи. Основное внимание уделено сополимеризации с мономерами I–VI; мономеры VII–XII исследованы менее подробно.

I получали конденсацией II и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , содержание основного вещества в I > 98 мас.% (хроматография); II, VII и VIII – этерификацией  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ , содержание остаточного Cl в II 0,008 мас.% (потенциометрическое титрование); III и IV синтезировали переэтерификацией II  $n$ -спиртами; V, VI и IX – магнийорганическим синтезом из  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ ; X получали этерификацией  $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3\text{Cl}_2$ ; XI – этерификацией XII, а последний синтезировали по методике [7]. Константы кремнийорганических мономеров приведены в табл. 1; этилен был нефтяного происхождения ( $\text{H}_2\text{O} < 0,01 \text{ г/мл}^3$ ). Содержание кремнийорганических мономеров в исходной смеси мономеров обозначено [M], в сополимере – [m]; суммарная конверсия мономеров – K. Реакцию вели в автоклаве с ди-трет.бутилперекисью ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$  моль/л) в массе при 1400 ат, 160° и продолжительности реакции до 2 час. [4, 5]; с VI – в растворе в бензоле (0,1–5,5 моль/л). Продукты переносили из бензола, толуола или ксиола в ацетон или спирт и вакуумировали (спивающиеся – при комнатной температуре, остальные – не выше 70°) до постоянной массы; сополимеры фракционировали на колонке с насадкой при 128° смесями ксиол – этилцелозольв. Состав продуктов, рассчитанный по содержанию углерода, совпадал с составом, рассчитанным по кремнию (например, 35,0 и 35,9 мас.% I), а также по содержанию фтора (например, 24,5 и 22,5 мас.% XI).

При проведении реакции этилена с  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (перегнанный промышленный продукт) в условиях, приведенных в табл. 2, получили следующие результаты (приведены значения  $[M] - K - [m]$ , мол.-%: 0,3–28,2–0; 0,62–24,3–0,18; 1,3–21,7–0,30; 2,3–30,9–1,0; 3,4–35,0–1,3. При реакции кремнийорганических мономеров в автоклаве объемом 100 см<sup>3</sup> за 30 мин. получили  $[(M)]$ , мол.-% – [перекись]·10<sup>3</sup>, моль/л – K, мол.-% для II: 6,7–1,9–38,1; IX: 5,2–2,0–21,8; XI: 3,6–0,3–20,7; XII: 3,9–1,9–1,3.

Таблица 1

## Константы кремнийорганических мономеров

Формула	Обозначение	Т. кип., °C/т/or	$n_D^{20*}$	$d_4^{20*}$ , g/cm³
$\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	I	39,5–40/1	1,3943	0,8567
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	II	76/36	1,3970	0,9045
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	III	106–107/4	1,4180	0,8816
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_3$	IV	195–197/0,5	1,4439	0,8720
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	V	144/740	1,4330	0,7820
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	VI	190–210/3 **	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	VII	128/2	1,4273	0,9922
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	VIII	187/1	—	1,1247
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	IX	56,4/744	1,3910	0,690
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	X	130/760	1,4010	0,8580
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	XI	162/760	1,3630	1,0257
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHSiCl}_3$	XII	100/760	1,3895	1,4276

\* Для I–IV приведены значения  $n_D^{25}$  и  $d_4^{25}$ ; \*\* т. пл. 58–59°.

Таблица 2

## Сополимеризация этилена с винилсиланами \*

( $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л перекиси, 30 мин., реакционный объем 437 см³)

[M]	K	[m]												
I			II			III			IV			X		
0,18	23,5	0,20	0,30	25,2	0,85	0,22	26,7	0,29	0	26,6	0	2,2	19,1	4,4
0,37	22,6	0,65	0,61	17,6	0,93	0,44	18,3	0,95	0,12	23,4	0,19	7,3	17,6	10,5
0,56	18,9	0,52	0,92	23,0	1,6	0,67	16,0	1,5	0,12	20,4	0,25			
0,75	20,3	0,94	1,2	23,9	2,4	0,90	19,3	2,3	0,25	21,5	0,33			
0,95	17,8	1,4	1,6	15,5	2,6	1,1	19,5	2,4	0,37	22,2	0,53	0,20	31,2	0,48
1,2	17,9	1,7	1,9	28,3	3,1	1,4	21,5	2,5	0,51	23,3	0,89	0,43	23,8	0,67
1,4	16,7	1,7	2,2	22,5	3,8	1,6	22,0	3,0	0,65	20,5	1,3	0,64	17,2	1,2
1,6	23,7	1,9	2,6	25,9	5,6	1,9	23,0	4,0	0,78	20,4	1,8	1,1	9,8	2,2
1,8	21,2	1,9	3,0	23,9	6,1	2,4	24,7	4,8	1,1	28,2	1,6	1,6	24,0	3,3
2,0	23,8	2,1	3,3	21,6	6,3	3,0	23,5	4,9	1,4	28,7	2,3			
2,5	25,9	3,2	4,1	22,5	6,9	3,6	16,5	7,2	1,7	26,9	2,8			
3,5	26,8	3,9	4,8	23,0	8,2	4,2	24,6	7,5	2,4	17,5	3,6	0,23	7,5	1,5
21	34,6	13,7	21	16,8	27,8	9,7	13,1	9,9				0,47	3,0	3,4
~60	~40	25,2				16	21	16,5				0,71	0,6	9,9
						~30	~18	28,2						

\* [M], K и [m] выражены в мол. %.

В аналогичных условиях при гомополимеризации этилена с перекисью ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л)  $K=35,4$  мол. %.

С ростом [m] сополимеры становились мягкими воскоподобными веществами, а при  $[m]>40–60$  мас. % низкомолекулярные образцы представляли собой прозрачные бесцветные липкие вязкотекущие смолы. При одинаковых условиях синтеза характеристическая вязкость сополимеров этилена с IV понижалась с ростом [m] значительно быстрее, чем с I. Гель-фракция полностью отсутствовала во всех сополимерах с I, IV–VI и IX (кроме образца с 1,2 мол. % VI). Большинство сополимеров с другими мономерами (в том числе образцы, взятые непосредственно после синтеза) содержали гель-фракцию (до 50–70 мас. % для высокомолекулярных образцов), причем ее состав совпадал с составом растворимой части (например, содержание винилсилана составляло 6,1 и 6,4 мол. % для II, 3,5 и 3,1 мол. % – для VII и 3,4 и 2,2 мол. % – для VIII). При одинаковом [m] и близких условиях синтеза сополимеры ориентировано следующим образом различались по содержанию гель-фракции: II≈XI>X>III≈VII>VIII. При одинаковых условиях синтеза предел текучести, сопротивление разрыву и относительное удлинение сополимеров с кремнийорганическими мономерами I, IX и V были значительно выше чем с кремнийорганическими

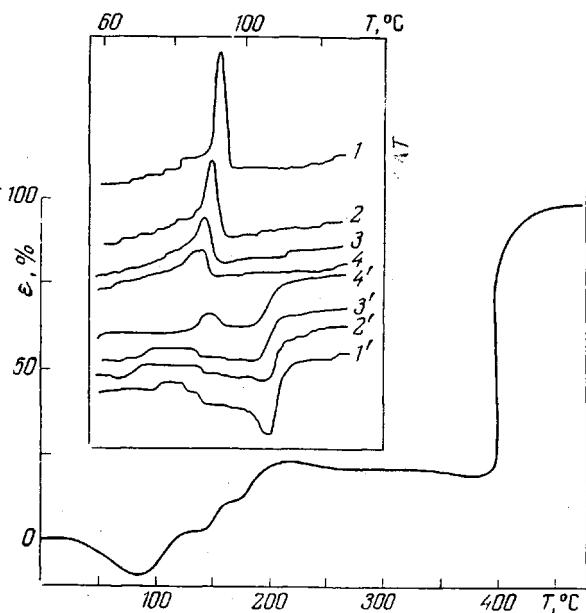


Рис. 1. Термомеханическая кривая и кривые ДТА сополимера с содержанием 2,2 мол.% мономера VII. Кривые ДТА получены при последовательных циклах охлаждение (1—4) — нагревание (1'—4') одного образца

мономерами II, IV и VII (испытания пленок толщиной 0,2 мм). По данным термомеханического метода (пенетрация стержня весом 100 г в прессованные образцы при скорости нагревания 1,3 град/мин) плавление сравнительно высокомолекулярных сшивящихся сополимеров сопровождается ограниченной деформацией. При дальнейшем нагревании выше 200°, когда такие полимеры сшиты полностью, они не размягчаются вплоть до температуры деструкции (~400°) (рис. 1). Остальные сополимеры при плавлении переходят в вязкотекучее состояние.

В ИК-спектрах сополимеров (пленки, спрессованные при 120–180°) с мономерами I и IX есть характерные полосы группы  $\text{SiCH}_3$  (750, 840, 1250  $\text{cm}^{-1}$ ), с V —  $\text{SiC}_2\text{H}_5$ , (970, 1015  $\text{cm}^{-1}$ ), с I, VIII и алcoxисилианами — поглощение  $\text{Si—O—C}$ - и  $\text{Si—O—Si}$ -связей (1000–1150  $\text{cm}^{-1}$ ) [8] (рис. 2). Плотность сополимеров определяли при 20° для спрессованных образцов. Для сополимеров, содержащих 1,4, 6,4, 13,2 и 19,9 мол.% мономера VI  $\rho=0,947$ , 0,977, 0,985 и 0,989  $\text{g/cm}^3$ ; сополимеров, содержащих 10,0 и 14,9 мол.% II  $\rho=0,951$  и 0,964  $\text{g/cm}^3$ ; сополимеров, содержащих 4,2 и 10,5 мол.% X  $\rho=0,924$  и 0,926  $\text{g/cm}^3$  соответственно; сополимер, содержащий 3,7 мол.% XI, имеет  $\rho=0,946 \text{ g/cm}^3$ . Для проведения ДТА термошкии помещали при 190° в образцы массой 0,1 г (образец сравнения — вазелиновое масло), после чего со скоростью 2 град/мин проводили охлаждение до комнатной температуры и последующее нагревание. Для ТГА использовали измельченные сополимеры массой ~10 мг; нагревание проводили со скоростью 100–400 град/час; энергию активации при деструкции рассчитывали по методике [9]. Изотермический ТГА проводили при 340°.

Когда в винильных мономерах заместителями у атома кремния являются  $\text{OR}$ -группы ( $\text{R}$ : алкил- или  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -группа), скорость сополимеризации в широком диапазоне состава реакционной смеси с содержанием кремнийорганических мономеров от 0 до 20–60 мол.% близка при прочих равных условиях к скорости гомополимеризации этилена (мономеры I, II, III, табл. 2). Замена названных заместителей на алкильные группы (IX, V, табл. 3) приводит к понижению скорости сополимеризации при увеличении  $[M]$ . Меньше, по-видимому, сказывается введение с другой стороны двойной связи  $\text{CF}_3$ -группы (XI). Особенно быстро скорость сополимеризации уменьшается с повышением  $[M]$ , когда с атомом кремния связаны  $\text{OC}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы и атомы Cl (VI, VIII, XII, табл. 2 и 3).

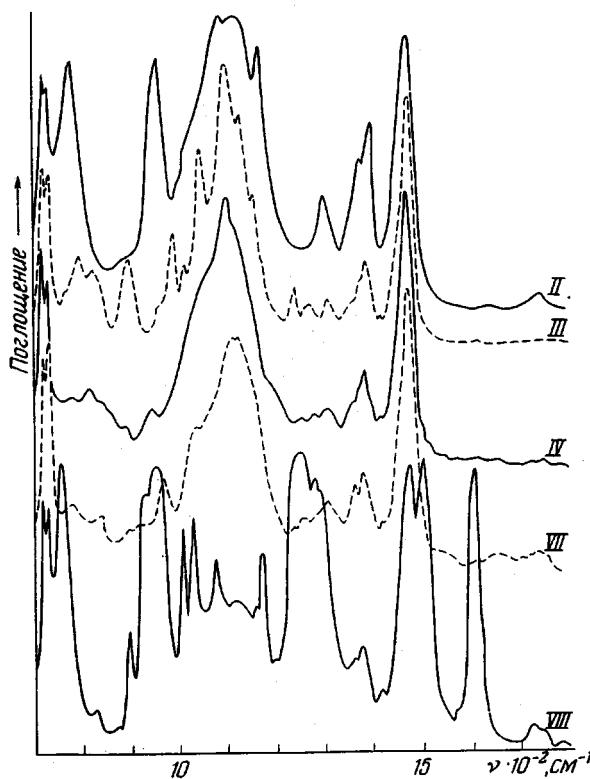
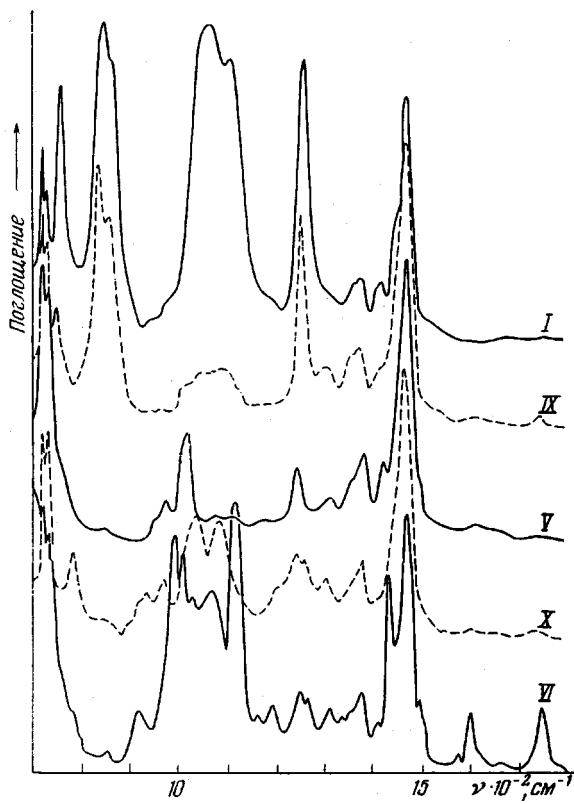


Рис. 2. ИК-спектры сополимеров этилена с кремнийорганическими мономерами,  $[m]=2-4$  мол. %

Для значений  $[M] \leq 5$  мол. % можно сопоставить относительную реакционную способность (степень превращения в сравнении с этиленом) изученных силанов. Сравнивая зависимость  $[m] - f[M]$  для одинаковых условий синтеза (рис. 3, а), можно видеть, что для винилалкоксисиланов (монаомеры II—IV, VII, X) данные по составу ложатся на одну кривую, сравни-

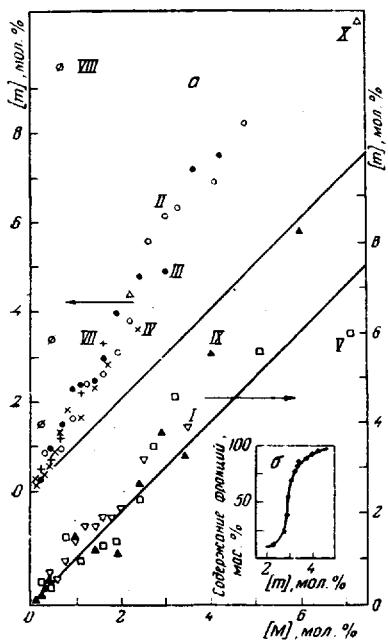
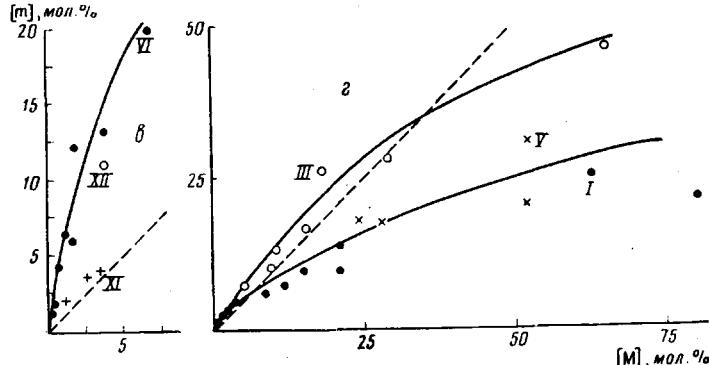


Рис. 3. Зависимость содержания звеньев винилсиланов в сополимерах от содержания их в исходной смеси (а, в, г) и композиционный состав сополимера, содержащего 3,2 мол. % мономера I (б). Сополимеры, приведенные на (а), синтезированы в одинаковых условиях; пунктиром показана линия эквимольного состава



тельно близкую к азеотропной линии независимо от величины алкильного радикала в алкоксигруппах. На близкую к винилалкоксисиланам кривую ложится также состав сополимеров с мономерами I, IX и V. Существенно другая зависимость  $[m] - f[M]$  наблюдается для VIII: эти сополимеры значительно обогащены кремнийорганическим мономером по сравнению с исходной смесью. Среди остальных сополимеров (рис. 3, в)  $[m] \gg [M]$  для VI и XII, а для XI  $[m] \approx [M]$ . Кроме того, для систем, где  $[m] \approx [M]$ , положение кривой состава мало меняется при значительном изменении глубины реакции (мономер I, табл. 2 и 4).

Таким образом, по относительной реакционной способности в области небольших значений  $[M]$  исследованные мономеры в целом можно разделить на две группы, различающиеся характером заместителей R у атома Si, расположенного рядом с двойной связью. Одна группа мономеров отличается наличием алкильных заместителей в составе R (R: алкил-, алкок-

си- и алкилсилоксигруппы), другая — фенильными ( $R$  : фенил- и феноксигруппы) или Cl-заместителями. Реакционная способность мономеров первой группы близка к этилену (I, IX и V несколько менее активны, чем винилаллоксисиланы), второй группы — значительно больше.

Таблица 3  
Сополимеризация этилена с мономерами III, V и VI

[M], мол.%	[Перекись] $\cdot 10^4$ , моль/л	Время, часы	K, мол.%	[m], мол.%	[M], мол.%	[Перекись] $\cdot 10^4$ , моль/л	Время, часы	Бен- зол, моль/л	K, мол.%	[m], мол.%
III										
5,1	2,0	0,5	34,1	7,3	0,39 *	3,2	0,5	0,26	3,8	1,2
10,2	2,0	0,5	15,4	13,3	0,46	2,0	0,5	0,40	1,9	1,9
18	2,0	0,5	9,1	26,4	0,80 *	3,2	0,5	0,52	2,2	4,3
~65 *	8,2	0,5	~32	46,3	1,3 *	3,2	0,5	0,78	0,9	6,4
					4,7	15,0	1	1,10	3,9	5,9
V										
					4,9 *	4,6	0,5	1,00	0,8	12,2
					3,8	24,0	1	2,00	3,1	13,2
24	24,0	1	16,4	18,0	6,8	34,0	1	3,00	1,5	20,0
28 *	4,6	1	21,6	17,8						
~52 *	6,3	1,5	~6	21,0						
~52 *	20,0	1	~21	31,2						
VI										

\* Реакционный объем 437 см<sup>3</sup>, в остальных опытах — 140 см<sup>3</sup>.

Таблица 4  
Сополимеризация этилена с мономером I \*

[M], мол.%	[Перекись] $\cdot 10^4$ , моль/л	Время, мин.	K, мол.%	[m], мол.%	[M], мол.%	K, мол.%	[m], мол.%
0,18	3,2	9	8,5	0,32	2,6	15,6	1,6
0,37	6,4	36	2,9	0,86	2,6	25,2	1,7
0,56	7,9	21	4,4	0,94	2,6**	34,8	1,5
0,75	9,4	15	4,3	1,0	4,2	38,1	3,1
0,95	9,4	12	9,2	1,4	6,2	33,7	4,4
1,2	9,4	21	12,2	1,5	8,6	19,8	5,9
1,4	9,4	11	7,4	1,9	11,6	35,0	7,0
1,6	9,4	25	6,5	2,4	15	27,2	8,9
2,0	9,4	22	10,4	2,6	15	40,5	9,7
2,5	9,4	12	4,5	2,2	21	37,1	9,5
3,5	9,4	29	8,1	4,5	~80	11,8***	21,5

\* Слева опыты в реакционном объеме 437 см<sup>3</sup>; справа — в 140 см<sup>3</sup> (3,9·10<sup>-4</sup> моль/л перекиси, 0,5 часа).

\*\* 2 часа.

\*\*\* Конверсия мономера I.

Для мономеров I, III и V можно наметить кривые состава в области высоких значений [M] (рис. 3, 2). По-видимому, здесь, так же как и при небольших [M], кривая III совпадает с кривой состава II [5], и в сравнении с этими мономерами относительная реакционная способность I и V несколько меньше.

В основном винилсиланы реагируют по двойным связям без изменения химического состава (совпадение состава сополимеров по содержанию C, Si или F). В ИК-спектрах сополимеров пропадает интенсивное поглощение двойной связи при 1600—1620 см<sup>-1</sup>\* и группы SiCH=CH<sub>2</sub> при 950—970 см<sup>-1</sup>.

\* Для сополимеров с мономерами VI и VIII около 1600 см<sup>-1</sup> поглощает ароматическое кольцо.

(последнее остается для сополимеров с кремнийорганическим мономером II, что согласуется с отнесением этой полосы к  $\text{SiOC}_2\text{H}_5$ -группе [5]; эта полоса присутствует и в сополимерах с мономером VIII). О передаче цепи через винилаллоксисилианы свидетельствует включение в полимер кремнийорганических звеньев при реакции этилена с  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (насыщенный аналог мономера II). Однако таким путем реагирует небольшая часть

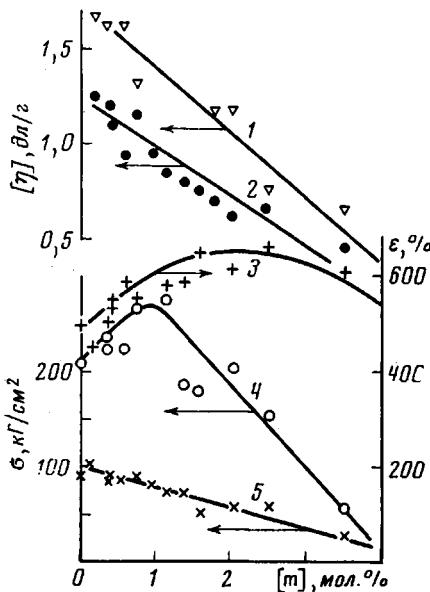


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости и механических свойств сополимеров с мономером I от состава:

1 —  $[\eta]$  в тетралине при  $130^\circ$ , 2 —  $[\eta]$  в декалине при  $100^\circ$ , 3 — относительное удлинение, 4 — сопротивление разрыву, 5 — предел текучести пленок

Рис. 5. Деструкция на воздухе сополимеров этилена с 2,2 мол.-% мономера VII и 9,9 мол.-% VIII (сплошная линия) и ПЭ (пунктир):  
а — кривые ТГА в изотермическом режиме при  $340^\circ$  (1) и при повышении температуры со скоростью 400 град/час (2); б — энергия активации термоокислительной деструкции

Рис. 6. Зависимость плотности от состава сополимера этилена с винилсиликанами

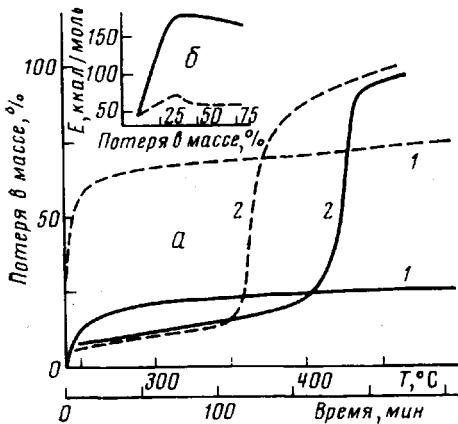


Рис. 5

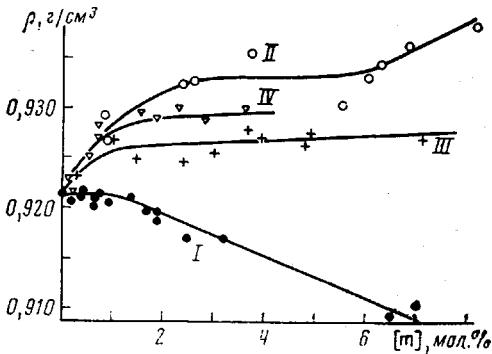


Рис. 6

звеньев винилаллоксисилианов, так как при одинаковых условиях реакции продукты содержат значительно меньше  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , чем II.

Для всех исследованных систем с увеличением  $[M]$  молекулярная масса (ММ) сополимеров понижается, о чем свидетельствует уменьшение вязкости растворов, а также предела текучести, сопротивления разрыву и относительного удлинения при растяжении (рис. 4). Последние два показателя при незначительном  $[m]$  (0,5–3 мол.-%) проходят, как правило, через небольшой максимум. Сополимеры с мономерами I и IX (несколько

меньше с V) отличаются повышенными показателями механических свойств. Значительное понижение ММ имеет место для галоидозамещенных винилсиланов (XI, XII).

Сополимеры с RO- ( $R$ : алкил и фенил) и Cl-заместителями у атома кремния отличаются повышенной способностью к спиванию (через Si—O—Si-мостики). С увеличением размера заместителей  $R$  в SiOR-группах способность сополимеров к спиванию закономерно понижается. В этом же направлении влияет замена реакционноспособных Si—O—C-связей на значительно более инертные Si—C- или Si—O—Si-связи.

При небольшом значении  $[M]$  в условиях реакции все винилсиланы, по всей вероятности, образуют с этиленом гомогенную смесь (растворимость их в  $n$ -гептане, моделирующем сжатый этилен; мономер VI — при температуре  $\geq 50^\circ$ ). При образовании неспивающихся сополимеров с относительно невысокой ММ гомогенность среды, вероятно, сохраняется (аналогия с системой этилен — ПЭ). В остальных случаях, особенно при образовании спивающихся сополимеров, возможна гетерофазность реакционной системы. Тем не менее как неспивающиеся (мономеры I, рис. 3, б; IX и V [3]), так и спивающиеся (II [5]) сополимеры, полученные в приведенных в табл. 2 условиях, имели унимодальный композиционный состав. Кроме того, гель-фракция всегда близка по составу к растворимой части сополимеров.

При последовательных циклах охлаждение — нагревание ( $20$ — $190^\circ$ ) с одной и той же навеской спивающихся сополимеров максимумы плавления и кристаллизации ДТА закономерно расширяются и смещаются в сторону более низких температур (рис. 1), что обусловлено нарушением кристаллической структуры при спивании. Для устойчивых к спиванию сополимеров (мономеры I, IX, V) кривые ДТА, полученные в нескольких последовательных циклах, полностью воспроизводятся. Повышение  $[m]$  и для спивающихся, и для неспивающихся сополимеров приводит к снижению температуры плавления и кристаллизации и степени кристалличности.

Термоокислительная деструкция высокомолекулярных спивающихся сополимеров происходит с заметно меньшей скоростью, чем у ПЭ (рис. 5), причем скорость деструкции таких сополимеров с различными винилсиланами приблизительно одинакова. При увеличении степени деструкции энергия активации термоокислительной деструкции названных сополимеров быстро возрастает от 40 до 200 ккал/моль, в то время как для ПЭ она не превышает  $\sim 70$  ккал/моль (рис. 5 и [6]). Повышенная термоокислительная стабильность сополимеров, вероятно, обусловлена дополнительным их спиванием Si—O—Si-связями при высоких температурах на воздухе [3], пониженной скоростью диффузии кислорода в сплошной структуре и устойчивостью\* Si—O и Si—C-связей к окислительным и гидролитическим процессам.

При увеличении  $[m]$  плотность  $\rho$  сополимеров с винилалкоксисиланами (мономеры II—IV) повышается, с I и винилалкилсиланами (IX и V) уменьшается (рис. 6 и [3]), а с винилалкилалкоксисиланами (X) меняется незначительно. Особенно быстро растет плотность сополимеров с VI. Обратим внимание, что зависимость  $\rho - f[m]$  меняется при  $[m] = 1$ — $3$  мол. % (уменьшается  $\Delta\rho/\Delta[m]$ ). Ранее аналогичный эффект наблюдали при  $[m] \approx 3$  мол. % для сополимеров с V. По-видимому, при уменьшении расстояния между соседними звеньями винилсиланов до размера складки в ламеллях ( $\sim 100$   $\text{CH}_2$ -групп, что соответствует  $\sim 2$  мол. % винилсилана) кристаллическая структура нарушается, что и приводит к уменьшению  $\Delta\rho/\Delta[m]$ . Сравнивая значения  $\rho$  сополимеров с мономерами II и V и сопо-

\* Энергия ионных Si—C- и Si—O-связей, характеризующая их гидролитическую и отчасти химическую стабильность, составляет  $\sim 230$  ккал/моль [10].

лимеров с I, III и IV, можно предположить, что для более крупных силенов (последние три) кристаллическая структура сополимеров начинает нарушаться при меньшей величине [m].

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию  
27 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Самойлов, В. И. Иванов, Г. В. Замбровская, В. Н. Монастырский, Б. В. Грязнов, Е. И. Беспалов, О. Н. Цветков, Б. В. Молчанов, Пат. США 3828015, 1974; Пат. Англии 1406734, 1975.
  2. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Пат. США 3884891, 1975.
  3. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, М. Ш. Ягфаров, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., A17, 2035, 1975.
  4. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., A14, 499, 1972.
  5. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., B14, 595, 1972.
  6. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Пласт. массы, 1973, № 2, 23.
  7. М. А. Кадина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 654.
  8. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Curie, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
  9. J. H. Flynn, L. A. Wall, J. Polymer Sci., B4, 323, 1966.
  10. А. Барри, Х. Бек, Сб. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна, В. Грэхема, «Мир», 1965, стр. 152.
-