

УДК 541(64+15) : 547(313.2+345)

СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛСИЛАНАМИ
И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ*Чебанюк С. А., Лещенко С. С., Карпов В. Л.*

На примере статистических сополимеров этилена с 0,2–7 мол.% *tris*-(trimетилсилокси) винилсилана, винилтристринооксисилана, винилтриэтилсилана, винилтристиметилсилана изучена возможность улучшения свойства ПЭ путем сочетания двух способов модифицирования: сополимеризации этилена с кремнийорганическими мономерами и радиационного облучения. Установлена взаимосвязь между составом, химическим строением и свойствами этих сополимеров, а также их изменение после облучения. Выявлены некоторые особенности радиационно-химического сплавления ПЭ в присутствии кремнийсодержащих звеньев. Найдено, что термическая устойчивость необлученных сополимеров этилена с винилсиланами в присутствии кислорода воздуха выше, чем в среде азота и чем у ПЭ.

Получение материалов с улучшенными свойствами на основе модифицированного ПЭ является одной из основных задач химии полиолефинов. Одним из эффективных методов модифицирования ПЭ и сополимеров на его основе является облучение ионизирующими излучениями. Известно, что для радиационного модифицирования целесообразно использовать сополимеры этилена с элементоорганическими мономерами, выполняющими функции защитных добавок [1, 2].

В настоящей статье рассмотрена возможность модифицирования ПЭ путем сополимеризации этилена с кремнийорганическими мономерами различного строения и последующего облучения этих сополимеров. Были исследованы статистические сополимеры этилена с *tris*-(trimетилсилокси)-винилсиланом (I), винилтристринооксисиланом (II), винилтристиметилсиланом (III) и винилтриэтилсиланом (IV) [3–5], которые содержали кремнийорганические звенья в боковой цепи и различались по характеру химической связи между атомом кремния и его заместителями.

Проведенные исследования показали, что при введении кремнийорганических групп в боковую цепь ПЭ наблюдается изменение ряда свойств, обусловленное как составом, так и химическим строением кремнийорганических сополимеров.

Для всех исследованных сополимеров этилена по мере увеличения количества винилсилана наблюдается постепенное уменьшение степени кристалличности. Значения разрывного напряжения и относительного удлинения при разрыве сополимеров возрастают по сравнению с ПЭ и проходят через максимум при небольшом содержании звеньев винилсилана (рис. 1).

Термогравиметрические исследования сополимеров этилена с винилсиланами, проведенные в среде азота, показали, что введение кремнийорганических групп в ПЭ смешает кривые ТГА в область более низких температур (рис. 2, a). Эти данные согласуются с общим положением о том, что боковые группы и разветвления, как правило, понижают термическую устойчивость полимеров. При этом установлено, что характер кривых ТГА для всех сополимеров идентичен, и к 600° происходит полное разрушение полимера.

В среде воздуха распад сополимеров происходит при более высоких температурах, чем в среде азота (рис. 2, б). Температура начала разрушения основной части сополимеров повышается на 40–80° по сравнению с ПЭ и становится близкой к температуре распада ПЭ в среде азота, а к 600° у большинства образцов образуется твердый нелетучий остаток.

Для объяснения несколько необычного для полиолефинов повышения термической устойчивости в среде воздуха были сняты кинетические кри-

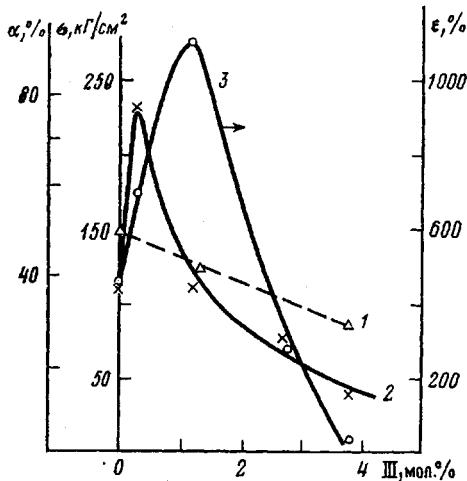


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени кристалличности α (1), прочности (2) и относительного удлинения при разрыве (3) от состава сополимера этилена с винилтриметилсиланом

Рис. 2. Термогравиметрические кривые ПЭ (1) и сополимеров этилена с винилсиланами (2–4), полученные при нагревании в среде азота (а) и в воздухе (б)

а: 2 — сополимер с 3,6 мол.% звеньев II; 3 — 2,6 мол.% I; 4 — 2,4 мол.% III; б: 2 — 3,6 мол.% II; 3 — сополимер с 2,6 мол.% IV

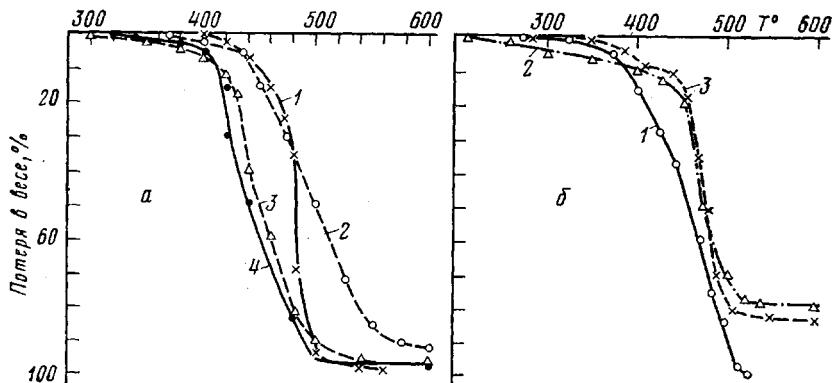


Рис. 2

ые поглощения кислорода сополимерами при 160°, ИК-спектры образовавшегося остатка и исследованы термомеханические свойства.

Как показали результаты исследования механических и термомеханических свойств, прочностные характеристики сополимеров, прогретых на воздухе до 350°, практически сохраняются неизменными. Установлено, что за исключением сополимеров этилена с винилтриметилсиланом и небольшим количеством винилтриэтилсилана, все исследованные образцы образуют пространственно-спиральную структуру.

Из данных ИК-спектроскопических исследований и ТГА следует, что нелетучий остаток, образовавшийся в результате термического разложения, является продуктом окисления кремнийорганической части молекулы (наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1100 cm^{-1} , характерные для колебаний связей Si—O).

Установлено, что способность к образованию остатка определяется химическим строением сополимеров, количеством и длиной алкильных за-

местителей у атома кремния. Для сополимеров с винилсиланом I и II с ростом мольного содержания кремнийорганических групп величина остатка увеличивается. У сополимеров на основе III остаток не образуется, а в сополимерах IV он наблюдается только при высоком содержании кремнийорганических групп. Важно отметить, что по данным термомеханических исследований, образцы, образующие в результате деструкции твердый нелетучий остаток, сшиваются при нагревании до 200–300° с образованием силоксановых связей.

Поскольку остаток после термоокислительной деструкции является продуктом окисления кремнийорганической части полимера, анализ результатов по величине остатка позволил рассмотреть взаимосвязь между

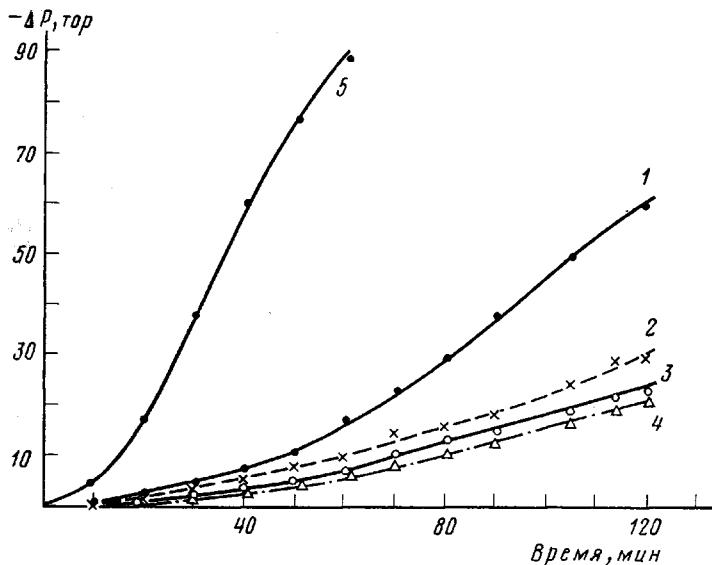


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода в замкнутой системе при 160° для ПЭ (1) и сополимеров этилена с 1,5 мол.% IV (2), I (3), III (4) и II (5)

строением заместителей у атома кремния и способностью сополимеров к окислению и последующему сшиванию.

Обнаружено, что кинетика поглощения кислорода существенно зависит от содержания и строения кремнийорганических звеньев. Как видно из рис. 3, небольшое количество метильных и этильных заместителей у атома кремния оказывает ингибирующее действие на процесс окисления ПЭ. Для сополимеров с винилсиланом II, содержащих громоздкие ионоксигруппы, наоборот, наблюдается значительно большая скорость поглощения кислорода по сравнению с ПЭ и другими образцами. Но общим для всех сополимеров является повышение скорости поглощения кислорода по мере увеличения содержания кремнийорганических заместителей.

Известно, что процесс термического окисления происходит преимущественно по боковым цепям разветвленных полиолефинов. Отличительной чертой процесса окисления кремнийсодержащих полимеров является то, что устойчивость алкильных заместителей к действию кислорода несколько выше по сравнению с углеводородными цепями, и определяется их энергией связи с атомом кремния [6]. Видимо, поэтому и наблюдается четко выраженная зависимость скорости окисления сополимеров от строения заместителей у атома кремния.

Совместное рассмотрение кривых окисления и результатов ТГА показывает, что, чем прочнее заместители связаны с атомами кремния, напри-

мер СН₃ в сополимерах с винилсиланом III, тем эффективнее защита от окисления и тем меньший остаток образуется в результате термического разложения. При нагревании таких сополимеров образуется поверхностный окисленный слой [5], ограничивающий доступ кислорода в глубь образца, что, вероятно, и приводит к сдвигу кривых ТГА, снятых в среде воздуха, в область более высоких температур.

В этом случае роль кремнийорганических групп заключается не в повышении термостойкости, что невозможно для данных сополимеров, а в повышении устойчивости к термическому окислению, происходящему при более низких температурах.

Когда же происходит интенсивное окисление кремнийорганических групп, например в сополимерах, содержащих винилсилан II, в области 200–250° образуется пространственная сетка, а к 600° появляется нелетучий остаток. Но в этом случае процесс окисления имеет положительное значение в том смысле, что при окислении кремнийорганических групп защищается основная цепь ПЭ и образуются энергетически устойчивые силоксановые связи. И особенно важно то, что продукты окисления способны образовывать единую сетчатую структуру, приводящую к повышению термической устойчивости полимерной системы в целом.

Таким образом, действие кремнийорганических заместителей оказывается различным — метильные заместители оказывают ингибирующее действие на процессы окисления, нонокси-группы, наоборот, их интенсифицируют. Но в обоих случаях термическая устойчивость повышается, и распад основной полиэтиленовой цепи происходит при температурах, близких к распаду ПЭ в среде азота.

Исходя из этого, может представить интерес введение более объемистых заместителей, способных к окислению и спшиванию, причем, наличие RO-заместителей у атома кремния способствует более быстрому спшиванию по сравнению с сополимерами, содержащими менее реакционноспособные связи Si—C и Si—O—Si. В данном случае можно полагать, что кремнийорганические группы выполняют роль, подобную «внутримолекулярному антиоксиданту» — в процессе окисления претерпевают изменения, защищая тем самым полиэтиленовую цепь от разрушения.

Что касается чистого ПЭ, то он в процессе термического окисления также спшивается посредством эфирных связей, но они термически неустойчивы и разрушаются в процессе повышения температуры.

Из приведенных результатов следует, что кремнийорганические звенья в боковой цепи способствуют повышению термической устойчивости ПЭ, хотя роль кремнийорганических заместителей в процессе термического окисления различна — в одном случае происходит замедление процессов окисления, в другом, наоборот, их интенсификация.

Полученные данные свидетельствуют также о том, что кремнийорганические группы повышают термическую устойчивость ПЭ только при протекании процесса термического окисления, когда происходит образование силоксановых связей и пространственной структуры. При отсутствии этого процесса в инертной среде положительное влияние кремнийорганических звеньев не проявляется, и они оказывают действие, аналогичное боковым группам и ответвлениям, т. е. понижают термическую устойчивость ПЭ.

Рассматривая возможность использования исследуемых сополимеров для радиационного модифицирования, необходимо остановиться на некоторых особенностях радиационно-химических превращений, обусловленных наличием в полиэтиленовой цепи кремнийорганических групп.

Анализ ИК-спектров облученных сополимеров показал, что при действии ионизирующего излучения происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для колебаний SiR₃-связей: Si—CH₃ (755, 840, 1250 cm^{-1}), Si—C₂H₅ (1020, 1245, 1420 cm^{-1}), Si—O—Si и Si—O—C (1100 cm^{-1}) и возникают новые связи Si—C, Si—OR и Si(CH₂)_nSi (1060–

1100 см⁻¹) [7, 8]. Во всех образцах, так же как и в ПЭ, образуются транс-виниленовые и винилиденовые двойные связи (970, 880 см⁻¹).

Как следует из данных ИК-спектроскопических исследований сополимеров, подвергнутых после облучения экстракции кипящим толуолом, кремнийорганические группы не удаляются при экстракции и остаются неизменными в гель-фракции образца. О том, что основная часть кремнийорганических звеньев входит в состав образующейся при облучении трехмерной сетки, свидетельствуют также результаты анализа нелетучих кремнийсодержащих продуктов термической деструкции облученных сополимеров.

Состав газообразных продуктов радиолиза сополимеров этилена с винилсиланами по данным масс-спектрометрического анализа существенно отличается от продуктов радиолиза ПЭ. Если в процессе облучения в ПЭ образуется преимущественно водород (таблица), то для сополимеров этилена с винилсиланами I—IV его относительное количество уменьшается, выделяется больше углеводородов; в случае сополимеров этилена с винилсиланами I и III наблюдается образование некоторого количества кремнийорганических соединений.

Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов радиолиза сополимеров

Сополимеры на основе винилсиланов	Заместители у атома кремния	Содержание звеньев винилсилана в сополимере, мол. %	Интенсивность, % по отношению к общему ионному току		
			H ₂	Si-органические соединения	Другие соединения (углеводороды)
ПЭ * линейный разветвленный	—	—	99,7	—	0,3
			94,3	—	5,7
I	[OSi(CH ₃) ₃] ₃	1,2	46,6	13,3	40,1
II	(OC ₉ H ₁₉) ₃	1,8	77,2	—	22,8
		3,6	71,0	—	29,0
III	(CH ₃) ₃	1,5	60,4	22,0	17,6
		3,8	35,5	23,0	41,5
		9,2	19,6	30,0	50,4
IV	(C ₂ H ₅) ₃	1,5	62,2	1,0	36,8
		3,5	48,2	—	51,8

* Литературные данные.

Полученные результаты указывают на то, что если в ПЭ радиационное сшивание происходит преимущественно в результате дегидрирования, то в сополимерах этилена с винилсиланами I—IV одновременно со спицанием этиленовых участков по мере увеличения содержания звеньев винилсилана сшивание все в большей степени осуществляется за счет кремнийорганических заместителей, ответвлений и боковых групп. При этом основная часть кремнийорганических звеньев входит в состав трехмерной сетки. Очевидно, кремнийорганические группы в процессе облучения выполняют роль активных центров при образовании пространственно сплошной структуры. В этом заключается отличие радиационного спицивания исследованных сополимеров от радиационного спицивания ПЭ.

В связи с этим необходимо отметить некоторые особенности образовавшейся сетки. Во-первых, кремнийорганические группы, видимо, оказываются «блокированными» в узлах спицок и поэтому уже не влияют на процесс термического окисления, в результате чего термическая устойчивость облученных сополимеров этилена с винилсиланами становится близкой к ПЭ. Об этом свидетельствует уменьшение величин нелетучего остатка и температур переходов на кривых ТГА облученных сополимеров.

Специфические особенности строения образовавшейся при облучении

сетки сказываются также на механических кривых сополимеров в области температур выше T_g . У сополимеров этилена с винилсиланами при небольших дозах излучения более резко по сравнению с облученным ПЭ выражена температурная зависимость начала разрушения образца от величины приложенной нагрузки (химическое течение). Так, например, при увеличении нагрузки от 2 до 7% от разрывной наблюдается смещение температуры начала разрушения ΔT_r , облученного до 50 Мрад сополимера в область более низких температур на 100°. По мере повышения дозы излучения влияние нагрузки проявляется в значительно меньшей степени (для дозы 100 Мрад $\Delta T_r=40^\circ$, а для 200 Мрад $\Delta T_r=30^\circ$). Важно отметить, что при малых степенях сшивания и значительных нагрузках не наблюдается соответствия между характером кривых химического течения и содержанием гель-фракции: хотя образец сшит, но достаточно ма-

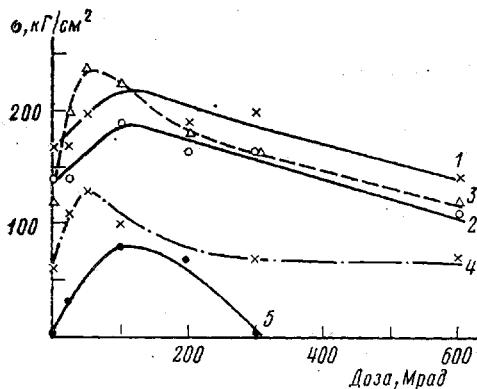


Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения от дозы облучения для сополимеров этилена с винилсиланом I. Содержание винилсилана, мол. %:
1 - 0,7; 2 - 1,7; 3 - 2,4;
4 - 4,5; 5 - 6,6

лых сдвиговых усилий, чтобы его разрушить. Поскольку при отсутствии растягивающей нагрузки T_r повышается, это прямо указывает на низкую прочность образованной сетки по крайней мере при малых дозах. По мере дальнейшего увеличения дозы излучения при неизменном содержании гель-фракции происходит увеличение плотности сшивок и влияние нагрузки становится незначительным.

При действии ионизирующего излучения происходит значительное увеличение прочности и способности к растяжению, которые достигают максимальных значений при дозах 50–100 Мрад. При этом абсолютные показатели могут превосходить соответствующие характеристики ПЭ в 2–3 раза (рис. 4). Приведенные зависимости являются общими для большинства сополимеров этилена и связаны с особенностями их структуры.

Характерной особенностью сополимеров этилена с винилсиланами I–IV является повышенная эффективность гелеобразования. Так например, при дозе излучения 10 Мрад ПЭ содержит 60% гель-фракции, а сополимер этилена с небольшим количеством винилсилана – 80–90%.

Проведенные исследования показали, что сополимеризация этилена с винилсиланами и последующее радиационное сшивание этих сополимеров являются эффективными методами структурно-химического модифицирования и способствуют повышению термической устойчивости и механических свойств ПЭ.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Соболева, С. С. Лещенко, С. М. Самойлов, С. Д. Янкова, Р. А. Тертерян, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., B17, 738, 1975.
- Н. С. Соболева, С. С. Лещенко, Н. В. Богомазова, Л. А. Корытко, Р. А. Тертерян, Высокомолек. соед., B17, 742, 1975.

3. С. М. Самойлов, Б. Р. Ратнер, С. Д. Янкова, Г. В. Замбровская, В. И. Иванов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А18, 314, 1976.
4. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, М. Ш. Ягфаров, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А17, 2035, 1975.
5. С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Л. Н. Юркина, Пласт. массы, 1967, № 6, 45.
6. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, «Мир», 1967.
8. Спектры и хроматограммы элементоорганических соединений, «Химия», 1976, вып. 1, 2.

PROPERTIES OF COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH VINYL SILANES AND THEIR CHANGE AFTER IRRADIATION

Tchebanyuk S. A., Leshchenko S. S., Karpov V. L.

Summary

The possibility of improving of some properties of PE by means of two ways of modification (copolymerization of ethylene with organosilicon monomers and irradiation) has been studied for random copolymers of ethylene with 0.2-7 mol% of (trimethylsiloxy) - vinylsilane, vinyltrinonoxy silane, vinyltriethylsilane and vinyltrimethylsilane. The relation between composition, chemical structure and properties of these copolymers and their change after irradiation are found. Some features of radiation cross-linking of PE in the presence of silicon-containing units are revealed. It is found that thermal stability of non-irradiated copolymers of ethylene with vinylsilanes in the presence of air oxygen is higher than in nitrogen medium and than the thermal stability of PE.
