

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. В. Е. Древаль, С. Д. Артамонова, Б. Н. Бобров,
В. И. Клейнер, В. В. Баранчевая, И. А. Литвинов,
А. С. Кечекян

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ ЗВЕНЬЕВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ α -ОЛЕФИНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Методами рентгеноструктурного анализа, ДСК, дилатометрии и механических испытаний изучены структура, фазовые переходы, плотность, линейное термическое расширение и прочность бинарных сополимеров этилена с четырьмя α -олефинами (винилциклогексаном, 3-метилбутеном-1,3-метилпентеном-1 и 3-этилпентеном-1), содержащими нелинейные боковые заместители. Прослежена взаимосвязь между размером и формой бокового заместителя и физико-химическими характеристиками сополимеров. Найдено, что, начиная с некоторого критического состава (1,5–2 мол. %), введение в цепь небольших количеств изученных α -олефинов приводит к разрыхлению кристаллической решетки. Этот эффект не зависит от объема бокового заместителя, но может меняться при изменении его формы. При этом боковые заместители, состоящие из двух достаточно длинных ветвей, в большей мере искажают кристаллическую решетку ПЭ и одновременно приводят к увеличению размера кристаллитов. Полученные результаты можно объяснить, предположив, что нелинейные боковые заместители влияют не только на кристаллическую, но и на аморфную компоненту структуры сополимера. Следствием этого, по-видимому, является экстремальное изменение низкотемпературной прочности сополимера при малых концентрациях α -олефина.

Введение малых количеств звеньев α -олефинов в линейной ПЭВП приводит к изменению всего комплекса его физико-химических свойств. Именно таким модифицированным продуктом является так называемый линейный ПЭ (ЛПЭ), который представляет собой статистический линейный сополимер этилена с небольшим количеством бутена-1, гексена-1 или октена-1 [1–3]. Недавно в работах [4, 5] было проведено исследование влияния на комплекс физико-химических свойств ПЭ введения в его цепь α -олефинов, приводящих к появлению коротких боковых линейных заместителей, содержащих 1–12 атомов углерода. Было, в частности, установлено, что введение в цепь ПЭ до ~10–15 мол. % инородных звеньев может приводить к изменению его структурных параметров, что значительно влияет и на другие свойства полимера.

Настоящая работа посвящена изучению строения, физико-химических и механических свойств сополимеров ПЭ, содержащих нелинейные боковые углеводородные заместители разветвленной и циклической структуры.

Для получения статистических линейных сополимеров этилена разного состава использовали 3-метилбутен-1 (МБ), 3-метилпентен-1 (МП), 3-этилпентен-1 (ЭП) и винилциклогексан (ВЦГ). Синтез сополимеров, а также гомополимера ПЭВП с малой степенью разветвленности ($\leq 0,5$ группы CH_3 на 1000 атомов углерода) проводили в присутствии модельной каталитической системы на основе TiCl_4 и Al (изо- C_4H_9)₃, как это описано ранее [6]. Состав сополимеров и статистический характер распределения звеньев МБ, МП, ЭП и ВЦГ контролировали методом ИК-спектроскопии [6]. Содержание этих звеньев в сополимере достигало 10–15 мол. % с шагом по концентрации ~0,5–1 мол. % в начальной области составов.

Близость молекулярно-массовых характеристик исследуемых материалов оценивали по индексу текучести их расплавов (ГОСТ 11645–73). Рентгенограммы в широких углах дифракции получали при 298 К на установке ИРИС-3,0 ($\text{CuK}\alpha$,

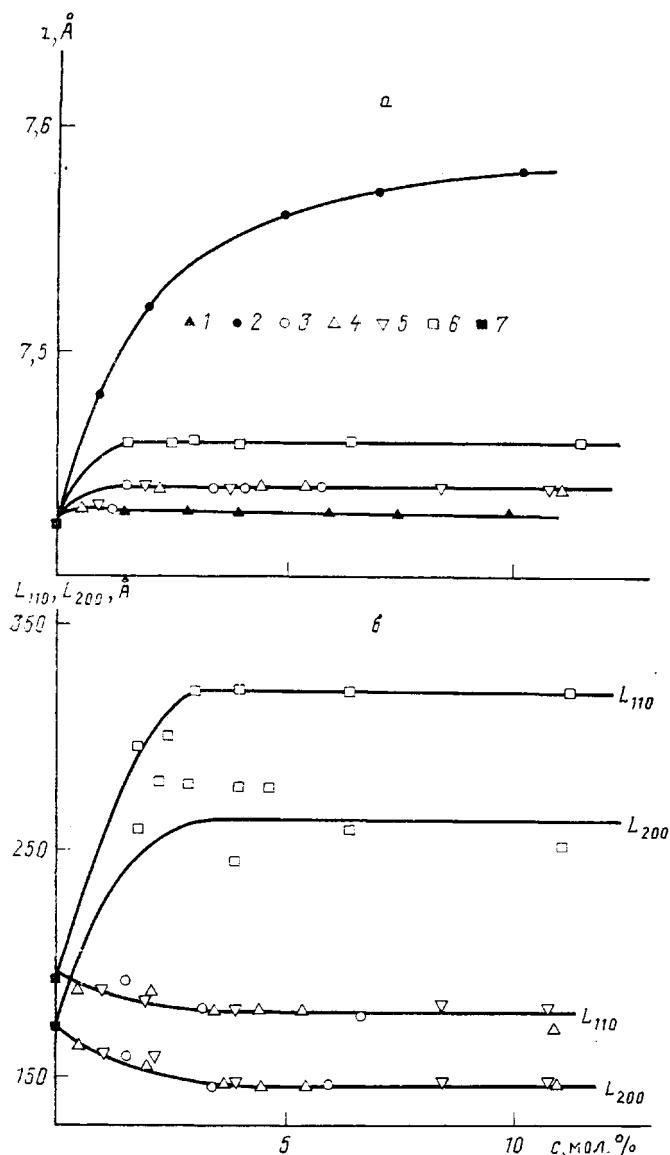


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки a (а) и поперечных размеров кристаллитов L_{110} и L_{200} (б) от концентрации c сомономера в сополимерах на основе ПЭ. 1 – ДЦ. Здесь и на рис. 2–5: 2 – пропилен, 3 – МБ, 4 – МП, 5 – ВЦГ, 6 – ЭП, 7 – ПЭ

Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы записывали на дифрактометре ДРОН-3,0 ($\text{Cu}K\alpha$, изогнутый кварцевый кристалл-монохроматор на первичном пучке). Плотность определяли флотационным методом (ГОСТ 16338–77) при 298 К. Температуру плавления $T_{\text{пл}}$ находили из данных ДТА, полученных на приборе «Дериватограф Q-1500Д» и на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 5 и 8 град/мин соответственно. Температурные дилатометрические измерения проводили в области температур ниже 273 К на приборе УИП-70 [7] при скорости охлаждения 2,5 град/мин. Прочностные испытания осуществляли при одноосном растяжении на разрывной машине «TIRA test 2200» со скоростью 2 мм/мин при 177 К. Образцы для испытания имели форму прямоугольных полосок размером 2×15 мм и толщиной 60–100 мкм, вырезанных из пластин исследуемых полимеров, сформованных при 423 К.

Анализ рентгенограмм показал, что все исследуемые сополимеры кристаллизуются с образованием орторомбической решетки, типичной для ПЭ. Однако параметры решетки искажаются в зависимости от природы и содержания вводимого в сополимер α -олефина, звенья которого играют роль дефектов решетки ПЭ.

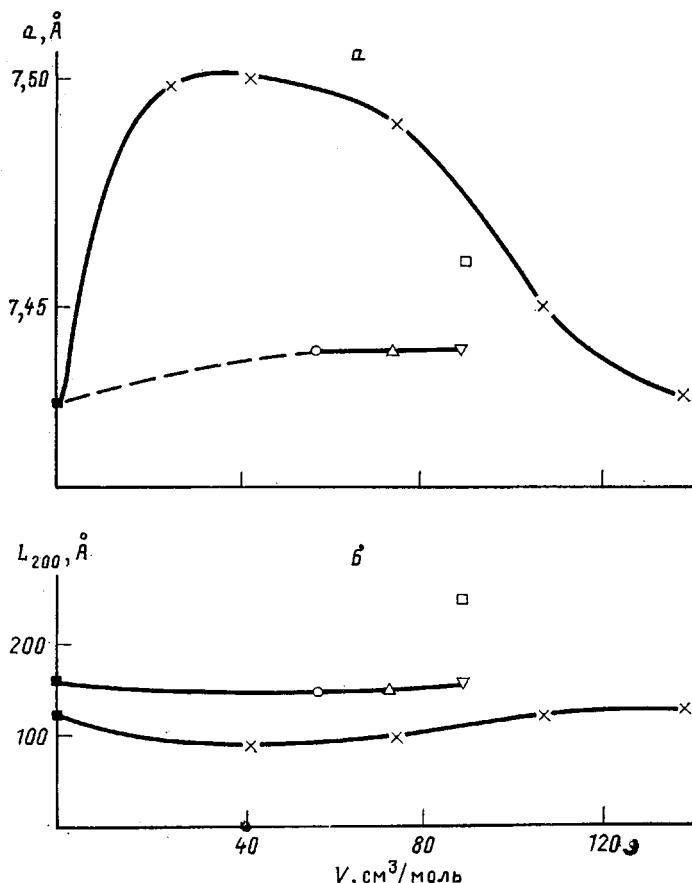


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки a (а) и поперечного размера кристаллита L_{200} от мольного объема бокового заместителя. Верхняя кривая на рисунке а и нижняя кривая на рисунке б относятся к линейным заместителям

Наиболее чувствительным к искажению решетки является параметр элементарной ячейки a . Параметр b меняется в значительно меньшей степени, а параметр c практически не чувствует присутствия второго компонента. Как видно из рис. 1, а, введение $\sim 1,5\text{--}2$ мол. % сомономера приводит к возрастанию параметра a . Однако дальнейшее увеличение концентрации сомономера вплоть до $\sim 10\text{--}15$ мол. % не изменяет величину a . Сомономеры МБ, МП и ВЦГ в одинаковой степени влияют на параметр a , введение в цепь ЭП приводит к более сильному возрастанию a . В целом исследуемые сомономеры вносят гораздо меньше искажений в кристаллическую решетку сополимера, чем пропилен, приводящий к появлению бокового заместителя — группы CH_3 (кривая для его сополимера с этиленом приведена на рис. 1, а по данным работы [4]). Кроме того, для этого сополимера рост a происходит в достаточно широком интервале концентраций пропилена вплоть до $\sim 10\text{--}15$ мол. %. Исследованные сомономеры по своему влиянию на кристаллическую решетку ЭП приближаются к сополимеру этилена с деценом-1 (ДЦ), содержащим длинный линейный боковой заместитель. Указанный сомономер, данные для которого по результатам работы [4] также приведены на рис. 1, а, слабо влияет на величину a .

Присутствие нелинейных боковых заместителей в сополимере оказывает влияние на поперечные размеры кристаллитов L_{110} и L_{200} (рис. 1, б). При этом для всех сополимеров (исключая сополимеры с ЭП) повышение концентрации сомономера до $\sim 2\text{--}3$ мол. % приводит к некоторому уменьшению размеров кристаллитов, не зависящему от типа бокового заместителя, после чего величины L_{110} и L_{200} достигают постоянного значения.

Подобное изменение L_{110} и L_{200} отмечается и в случае сополимеров этилена, содержащих линейные углеводородные боковые заместители [4]. Однако введение в полимерную цепь ~3 мол.% ЭП вызывает значительное (в ~1,6–1,7 раза) возрастание поперечных размеров кристаллитов. При дальнейшем повышении концентрации ЭП до ~10 мол.% они остаются неизменными.

При сравнении влияния боковых заместителей на структурные параметры сополимера естественно сопоставить это влияние с размером заместителя. Результаты такого сравнения представлены на рис. 2 в виде зависимости параметра элементарной ячейки a и поперечного размера кристаллита L_{200} от мольного объема V бокового заместителя. Здесь же для сравнения приведены соответствующие результаты, рассчитанные по данным работы [4], для сополимеров этилена, содержащих линейные алифатические заместители разной длины. Значения V определяли по аддитивной схеме, исходя из данных работы [8].

Видно, что в области сравнительно небольших величин V , равных 20–80 см³/моль, введение в цепь линейных боковых заместителей существенно увеличивает параметр a , т. е. гораздо сильнее искажает кристаллическую решетку ПЭ, чем в случае нелинейных боковых заместителей. Однако в области больших значений V параметр a приближается к исходному значению для ПЭ.

Из данных для поперечного размера кристаллов (рис. 2, б) вытекает, что изменение объема V как нелинейных, так и линейных боковых заместителей сравнительно слабо влияет на параметр L_{200} , который оказывается близким для обоих типов заместителей.

Вместе с тем из рис. 2 вытекает особое поведение сополимеров с ЭП, для которых a и L_{200} имеют повышенное значение, причем параметр a приближается к его значению для сополимера с линейным боковым заместителем, обладающим той же величиной V . Возможные причины специфического влияния бокового заместителя на структурные параметры сополимера с ЭП будут рассмотрены ниже. Пока же отметим, что в целом боковые заместители оказывают сложное влияние на структуру сополимеров на основе этилена. В общем звенья с боковыми заместителями могут внедряться в кристаллическую решетку ПЭ, играя роль дефектов, изменяющих ее параметры [4, 5, 9]. Такое внедрение, очевидно, более вероятно в случае боковых заместителей, чьи размеры меньше или сравнимы с размерами элементарной ячейки ПЭ, для которой $a=7,43$; $b=4,97$ и $c=-2,53$ Å. Это относится прежде всего к метильной группе CH₃, чей диаметр, вычисленный из V в предположении о ее сферической форме, составляет ~4,12 Å. Сополимеры этилена именно с данной боковой группой имеют наиболее искаженную решетку, и эти искажения возрастают при увеличении содержания пропилена до ~10–15 мол.%.

Кроме того, не вошедшие в кристаллическую решетку ПЭ звенья, содержащие боковые заместители, могут отторгаться в некристаллическую фазу полимера [4, 5, 9]. Однако в случае достаточно длинных линейных боковых заместителей они могут сокристаллизоваться с ПЭ, входя в его кристаллическую решетку [4, 5, 9]; при этом параметры решетки претерпевают лишь слабые изменения, что видно из данных для сополимеров этилена с деценом-1 (рис. 1, а).

Рисунок 3, а, демонстрирующий зависимость степени кристалличности K от концентрации сомономера, свидетельствует о значительном влиянии типа бокового нелинейного заместителя на величину K . При этом для сополимеров с ЭП степень кристалличности практически не зависит от состава сополимера. Для остальных изученных сополимеров K уменьшается с ростом концентрации сомономера, и это падение усиливается при переходе от ВЦГ к МБ и МП.

Очевидно, снижение K для сополимеров этилена с ВЦГ, МБ и МП обусловлено накоплением в них некристаллической компоненты из-за отторжения звеньев, содержащих боковые заместители из кристаллической решетки в аморфную фазу полимера, которое увеличивается с повышением концентрации сомономера.

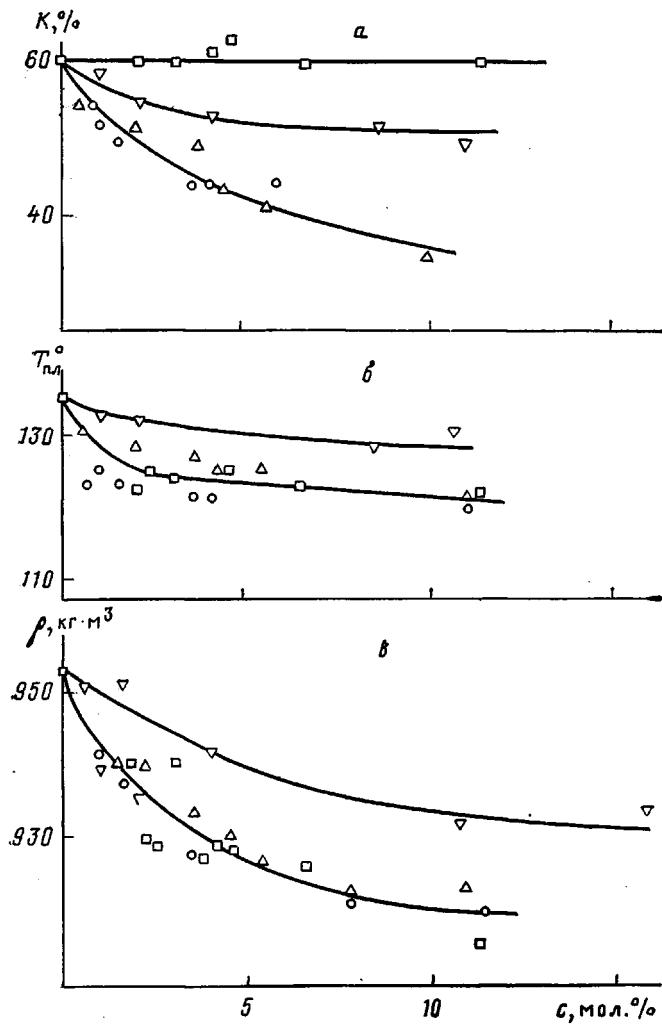


Рис. 3. Зависимость степени кристалличности K (а), температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (б) и плотности ρ (в) от концентрации с сомономером в сополимерах ПЭ

Резкое падение K с ростом концентрации сомономера характерно и для сополимеров этилена с пропиленом, тогда как в случае его сополимеров, содержащих длинные линейные заместители, сокристаллизующиеся с ПЭ (например, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$) K в рассматриваемом диапазоне составов остается почти неизменным [4].

Температура плавления $T_{\text{пл}}$ исследуемых сополимеров во всех случаях убывает с ростом концентрации сомономера (рис. 3, б). При этом наиболее резкое снижение $T_{\text{пл}}$ происходит при введении в сополимер первых 2 мол. % сомономера, когда происходит основное изменение структурных параметров a , L_{110} , L_{200} . В целом введение в цепь ~ 10 мол. % сомономера ВЦГ снижает $T_{\text{пл}}$ на ~ 6 К, а в случае МБ, МП и ЭП на ~ 10 К.

Такое изменение $T_{\text{пл}}$ обусловлено, по-видимому, влиянием сомономера прежде всего на параметры кристаллической решетки. Увеличение параметра a с изменением концентрации сомономера соответствует появлению напряженного состояния решетки и должно способствовать снижению $T_{\text{пл}}$ сополимера. На $T_{\text{пл}}$ также влияет и размер кристаллитов, уменьшение которых снижает, а увеличение — повышает $T_{\text{пл}}$ [9]. Вероятно, в случае сополимеров, содержащих ЭП, более сильное, чем в остальных случаях, искажение кристаллической решетки является преобладающим фактором по сравнению с повышенным размером их кристаллитов. В результате

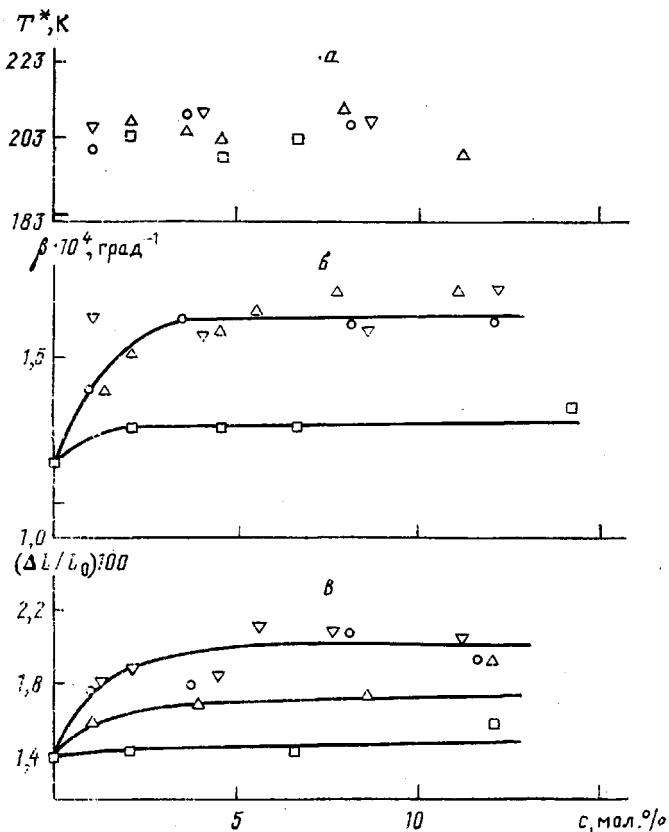


Рис. 4. Зависимость температуры T^* (а), коэффициента линейного термического расширения β (б) и изменения размера образца $\Delta L/L_0 \cdot 100$ при переходе от 273 к 153 К от концентрации c сомономера в сополимерах ПЭ

$T_{\text{пл}}$ этих сополимеров практически совпадает с $T_{\text{пл}}$ сополимеров, содержащих МБ и МП.

Рисунок 3, в демонстрирует зависимость плотности ρ от состава сополимера. Естественно предположить в таком случае наличие корреляции между ρ и степенью кристалличности сополимера, поскольку повышение содержания аморфной фазы должно снижать плотность сополимера. Однако, как видно из сравнения рис. 3, б и в, вместо этого наблюдается соответствие между зависимостями от состава сополимера ρ и $T_{\text{пл}}$. При этом данные для сополимера ЭП и сополимеров с МБ или МП совпадают. Очевидно, такая картина обусловлена тем, что более высококристаллический сополимер ЭП одновременно обладает большим размером кристаллической ячейки, чем в случае сополимеров МБ или МП, что должно приводить к снижению его плотности в целом. Что же касается сополимера с ВЦГ, то возможные причины его особого поведения будут рассмотрены ниже.

Дилатометрические исследования проводили в области температур 153–273 К, когда подавляются структурные превращения в кристаллической фазе ПЭ [10]. Было найдено, что в этом случае зависимость относительной высоты образца от температуры может быть аппроксимирована двумя прямыми, пересекающимися при температуре T^* . Как видно из рис. 4, а, T^* практически не зависит от состава сополимера и природы сомономера. Ее величина составляет 203 ± 5 К. Близкие к T^* температуры перехода ПЭ наблюдали в работах [11, 12] методом дилатометрии и по скорости распространения звука. Однако трактовка перехода, соответствующего T^* , неоднозначна.

На рисунке 4, б представлен коэффициент термического линейного расширения $\beta = (1/l) (dl/dT)$ (l – высота образца) в зависимости от состава сополимера при температурах, лежащих выше T^* . Видно, что введение в

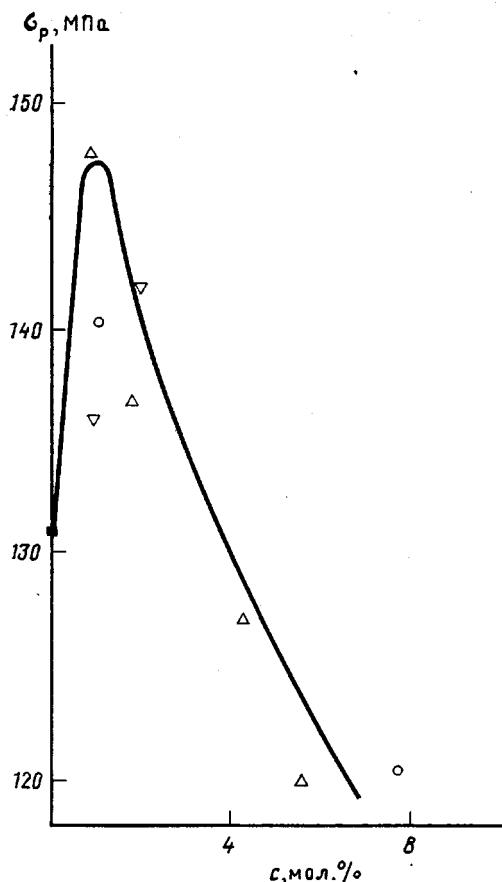


Рис. 5. Зависимость прочности σ_p при 77 К от концентрации с сомономера в сополимерах ПЭ

сополимер ~ 2 мол. % сомономера приводит к увеличению коэффициента β , который в дальнейшем остается практически постоянным. Это возрастание сравнительно мало в случае сополимеров ЭП, когда при переходе от ПЭ к сополимеру с ~ 2 мол. % ЭП β изменяется от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$. Переход от ПЭ к сополимерам, содержащим ~ 2 мол. % ВЦГ, МБ или МП, значительно больше меняет β (до $1,6 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$).

Разброс точек на рис. 4, б не позволяет выявить различие в термическом поведении сополимеров, содержащих ВЦГ, МБ и МП. Однако это удается сделать при рассмотрении в широком диапазоне температур величины $\Delta l/l_0$ (Δl – разность высот образца соответственно при 273 и 153 К, l_0 – высота образца при 273 К) в зависимости от состава сополимера (рис. 4, в). В этом случае устраняется неточность в анализе термического поведения сополимеров, обусловленная условным разбиением на две прямые зависимости высоты образца от температуры. Видно, что $\Delta l/l_0$ возрастает в ряду сомономеров ЭП – ВЦГ – МБ и МП, т. е. в том же порядке, в котором происходит снижение степени кристалличности сополимеров на их основе (рис. 3, а). Отсюда следует, что наблюдаемое различие в термическом поведении исследуемых сополимеров определяется главным образом разным содержанием в них аморфной фазы и ее расширением или сжатием при изменении температуры.

Вместе с тем оказалось, что в области температур 153–203 К коэффициент β практически не зависит от природы сомономера, входящего в сополимер, а также от состава сополимера. При этом его величина составляла $(0,85 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$. В соответствии с данными работы [10] указанной области температур отвечает температурное изменение подвижности отрезков цепей ПЭ на уровне их сегментов, находящихся в межкристаллитной области.

Прочность σ_p ПЭ и сополимеров этилена при ~ 293 К отражает свойства материала, структура которого претерпевает изменения в процессе деформирования, предшествующего разрушению. Вместе с тем представляет интерес анализ прочности ПЭ и сополимеров этилена, не осложненной структурными изменениями в материале в процессе деформирования. С этой целью была изучена прочность ПЭ и сополимеров как функции их состава при 77 К, т. е. при температуре, лежащей значительно ниже температуры стеклования ПЭ. При этом было найдено, что образцы претерпевали хрупкое разрушение при деформациях, равных нескольким процентам.

Видно (рис. 5), что в данных условиях σ_p ПЭ составляет 131 МПа. Необычным является повышение σ_p при введении в ПЭ $\sim 1-2$ мол. % сомономера, т. е. в той области составов сополимеров, где происходит изменение их структурных параметров. Дальнейшее увеличение концентрации сомономера вызывает значительное снижение σ_p , по-видимому, из-за накопления в сополимере аморфной фазы. Причины повышения σ_p ПЭ при введении в него малых количеств сомономера требуют дополнительных исследований, однако сами наблюдаемые факты и их важная роль не вызывают сомнения.

В целом все рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что сополимеризация этилена с небольшими количествами α -олефинов, приводящих к появлению в сополимере нелинейных боковых заместителей, вызывает значительные изменения его структурных и физико-химических характеристик. Эти изменения в наибольшей степени происходят при малых концентрациях сомономера, равных $\sim 1,5-3$ мол. %. В случае структурных параметров такое их изменение обусловлено большим объемом боковых заместителей, которые не укладываются в соответствующую кристаллическую решетку ПЭ и способствуют ее искажению.

Форма бокового заместителя при этом может играть существенную роль, что следует из данных для сополимеров с ЭП. По-видимому, две достаточно длинные линейные ветви бокового заместителя этого сомоно-

мера $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ могут частично встраиваться в кристаллическую решетку ПЭ, приводя к большему искажению параметров решетки и увеличению a , чем в случае остальных изученных сополимеров. Кроме того, две ветви этого заместителя, вероятно, могут проникать в разные ячейки кристаллической решетки, приводя к тому, что он начинает играть роль «сшивки», вызывая увеличение размеров кристаллитов.

Вместе с тем вытекающие из рис. 3 и 4 значительные различия физико-химических свойств сополимеров с ВЦГ, с одной стороны, и с МБ и МП — с другой, при совпадении их структурных параметров заставляют предположить, что на их физико-химическое поведение значительное влияние оказывает различие в некристаллической составляющей их структуры, которое проявляется по-разному в зависимости от концентрации и природы заместителя.

В соответствии с существующими представлениями [9] некристаллическая компонента кристаллических полимеров имеет весьма сложное строение. Нам представляется, что упрочнение ПЭ при низких температурах, а также увеличение кратности его вытяжки при повышенных температурах [5] при введении в него $\sim 1-1,5$ мол. % сомономера обусловлено изменением состояния межкристаллитной зоны за счет «включения» в нее звеньев сомономера из кристаллической решетки. Согласно работе [12], часть цепей в этой зоне имеет такую длину, что они находятся в свернутом состоянии. По данным модельных экспериментов [14], введение в цепь ПЭ до 20% звеньев пропилена должно приводить к повышению плотности упаковки сополимера в аморфном состоянии. По-видимому, первые порции звеньев исследуемых сомономеров, отторгающиеся в межкристаллитную зону сополимера, повышают ее плотность и снижают дефектность, что улучшает физико-механические характеристики материала в целом.

При больших концентрациях сомономеров на поведение сополимеров начинает влиять накопление в них аморфной фазы. При этом можно полагать, что циклогексильные кольца бокового заместителя сополимера с ВЦГ, имеющие форму кресла, допускают их более плотную упаковку, чем в случае разветвленных заместителей, повышая плотность и упорядоченность аморфной фазы в целом. Вероятно, с этими причинами связанны отличия физико-химических характеристик сополимеров ВЦГ по сравнению с сополимерами МБ и МП.

Таким образом, настоящее и ранее проведенные исследования [4, 5] позволяют сформулировать общие принципы влияния нарушения линейности цепи ПЭ на его структуру и физико-химические свойства.

Выражаем глубокую признательность В. А. Кренцелю, Е. М. Антипову и В. Г. Куличихину за помощь и интерес при постановке и обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schonterden P., Vandermarliere M., Riekel C., Koch M. H. J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. Р. 237.
2. Беседовская Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. Й. Сополимеры этилена Л., 1983. 224 с.
3. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984. 184 с.
4. Антипов Е. М., Попов Е. В., Красникова Н. П., Белов Г. П., Буниятзаде А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1482.
5. Антипов Е. М., Попова Е. В., Френкин Э. И., Подольский Ю. Я., Буниятзаде А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1491.
6. Ходжаева В. Л., Гусеева Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А., Бобров Б. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.
7. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров М., 1979. С. 56.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров М., 1976. 413 с.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул Т. 1. М., 1976. 623 с.
10. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров Л., 1990. 248 с.
11. Zakin J. L., Simha R., Herrhley H. C. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 10. № 10. Р. 1455.
12. Перепечко И. И., Квачева Л. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 7. С. 484.
13. Guttman C., DiMarzio E. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. Р. 525.
14. Антипов Е. М., Овчинников О. К., Ребров А. В., Белов Г. П., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1727.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
01.03.91

V. Ye. Dreval', S. D. Artamonova, B. N. Bobrov, V. I. Kleiner,
V. V. Barancheeva, I. A. Litvinov, A. S. Kechek'yan

INFLUENCE OF THE NATURE AND CONTENT OF BRANCHED α -OLEFINS UNITS ON PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF LINEAR POLYETHYLENE

Summary

Structure, phase transitions, density, linear thermal expansion and strength of binary copolymers of ethylene with vinylcyclohexane, 3-methylbutene-1,3-methylpentene-1 and 3-ethylpentene-1 have been studied by X-ray analysis, DSC, dilatometry and mechanical testing methods. The correlation between the size and shape of the side substituent and physico-chemical characteristics of copolymers is followed. Beginning with some critical composition (1.5–2 mol%) introducing of α -olefines into the chain results in looping of the crystalline lattice. This effect does not depend on the volume of a substituent, but depends on its shape. Substituents having two rather long branches more distort the crystalline lattice of PE and increase the crystallites dimensions. These results can be explained from the viewpoint of the influence of nonlinear side substituents not only on the crystalline, but also on the amorphous component of the copolymer structure resulting also in the extremal change of the low-temperature strength of a copolymer at small contents of α -olefin.