

УДК 541.64:547(313.2+315.2)

© 1991 г. Л. Н. Распопов, П. Е. Матковский, Г. П. Белов,
В. Н. Носкова, Л. Н. Руссиян, Г. И. Давыдова,
В. А. Штаркин, В. М. Рудаков, А. Х. Юсуфбеков

СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Продукты сополимеризации этилена с ацетиленом и фенилацетиленом окрашены, не проводят ток, сильно электризуются, плавятся в интервале температур 80–140°, в насcentном состоянии и в пленках содержат значительное количество кристаллической фазы, полностью растворимы в тетралине при 130°, характеризуются низким значением показателя текучести расплава. Термомеханические данные и результаты изучения сополимеров этилена с ацетиленом методами ДСК и термогравиметрии показывают, что они свиваются без инициаторов и ускорителей. При этом ацетиленовые блоки инициируют свивку, являются свывающим агентом, а также фрагментом образующегося структурированного материала. Сшитые блок-сополимеры этилена с ацетиленом по надмолекулярной структуре, по строению и деформационно-прочностным свойствам почти не отличаются от ПЭНП.

Повышение теплостойкости, термоокислительной стабильности и обеспечение возможности термоструктурирования полиолефинов и композиционных материалов на их основе является важной научной и прикладной проблемой [1]. Известно несколько методов решения этой проблемы [2–12], однако все они имеют ограниченное применение. Предполагаем, что сополимеризация олефинов с диенами или ацетиленами обеспечит возможность получения однородных по составу продуктов и позволит осуществлять их термоструктурирование и химическую модификацию [6–15].

Известно [16], что полиацетилен (ПАЦ) обладает неудовлетворительными эксплуатационными характеристиками. Есть основания полагать, что включение этиленовых звеньев в макромолекулы ПАЦ позволит улучшить его свойства.

В предыдущем сообщении [17] было показано, что в процессе сополимеризации этилена с ацетиленом на комплексных металлоорганических катализаторах образуются блок-сополимеры. Задача настоящего исследования – изучение некоторых свойств сополимеров этилена с ацетиленом (СЭА), содержащих до 26 мол. % ацетиленов.

Сополимеризацию этилена с ацетиленом изучали в среде гексана на катализитических системах $\text{VOCl}_3(\text{TXBO}) - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (ТИБА) и TiCl_4 – ТИБА в интервале температур 0–60° при давлении смеси сомономеров от 0,3 до 1,0 МПа. Реакцию сополимеризации осуществляли при перемешивании в термостатированном стальном реакторе. Давление смеси сомономеров поддерживалось на заданном уровне. Все операции по подготовке и дозированию растворителя и катализаторов проводили в инертной атмосфере.

После завершения реакции катализатор разрушали этанолом, полученные продукты отмывали этанолом от компонентов катализатора и сушили в вакууме при 50–60°. Рентгенограммы СЭА получали на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием цилиндрической камеры и пропорционально-чувствительного детектора в диапазоне углов $2\theta = 14-30^\circ$, что позволило записать рефлексы 110 и 200. При этом использовали излучение $\text{Cu } K_\alpha$ с Ni-фильтром.

Удельную теплоту плавления, температуру плавления, кристалличность, а также температурный интервал и теплоту термозашивки СЭА определяли методом

ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М. При этом использовали навески сополимеров: 10±1 мг, скорость нагревания 16 К/мин. Предварительно проводили калибровку прибора по индиию и олову.

Термогравиометрический анализ СЭА проводили на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ (Венгрия) с навесками 90 мг в специальных кварцевых тиглях на воздухе и в инертной атмосфере при скорости нагревания 10 К/мин.

Показатель текучести расплава (ПТР) получаемых СЭА определяли по стандартной методике при 190° и нагрузке 100 или 200 Н на приборе ИИРТ-А.

Средневязкостную ММ образцов СЭА рассчитывали по характеристической вязкости их в растворе декалина при 135° по формуле $[\eta] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot M_{\eta}^{0,725}$ [18].

Деформационно-прочностные свойства СЭА определяли в режиме одноосного растяжения образцов на динамометре «Инстрон-1185», скорость перемещения активного захвата машины при испытаниях материалов 20 мм/мин, относительная скорость деформации 1 мин⁻¹. Образцы для определения деформационно-прочностных характеристик композитов получали из пластин 1,5–2,0 мм, подготовленных горячим прессованием в форме закрытого типа. Удельное давление прессования 10 МПа, 190°, время выдержки под давлением 5 мин, скорость охлаждения 2, 20, 1000 град/мин. Из полученных пластин с помощью фигурного ножа готовили плоские образцы в форме двойной лопатки. Длина однородной части образца 25 мм, ширина на рабочем участке 2 мм, толщина 0,1–0,6 мм.

Сплитые продукты получали прессованием исходных СЭА и композитов ПЭ – ПАЦ при 5–10 МПа в пластины при нагревании до 150–200° в течение 10–120 мин. Значения предела прочности σ_p , напряжение при пределе текучести σ_t и относительного удлинения при разрыве ε представляют собой результат усреднения измерений не менее чем пяти образцов. Эти показатели рассчитывали на разрывное сечение, которое определяли в предположении, что объем тела при деформировании не меняется.

Освобожденные от остатков катализатора и высущенные в вакууме ненаполненные и полимеризационно-наполненные графитом марки ЭУЗМ до 25 вес.% блок-сополимеры СЭА представляют собой порошкообразные сыпучие материалы от светло-серого до темно-фиолетового цвета. Размер пористых частиц СЭА колеблется от долей до нескольких миллиметров. Микроскопическое исследование частиц и тонких прессованных пленок СЭА показало, что окраска отдельных частиц и близлежащих участков пленок иногда существенно различается. Это свидетельствует о неравномерном распределении акрилена по частицам. Порошкообразные СЭА хорошо спрессовываются на холода при давлении до 50 МПа в таблетки плотностью 0,80–0,85 г/см³. Эти таблетки хорошо сохраняют форму и размеры. Их использовали в качестве препаратов для рентгенографического исследования насcentных СЭА.

СЭА, как и недопированный ПАЦ, чрезвычайно легко электризуются, но электрический ток не проводят и являются изоляторами. Их объемное электрическое сопротивление изменяется в пределах 1,3·10¹¹–1,0·10¹³ Ом·см. В противоположность этому образцы СЭА полимеризационно-наполненного техническим углеродом марки ПМ-100В (27 и 34,4 вес.%) хоро-

Таблица 1

**Влияние природы катализатора, мольного соотношения Al/MtX_n
в катализаторе и содержания акрилена в исходной смеси сомономеров
на ПТР для СЭА, полученных в среде гексана при 15°
и общем давлении 0,3 МПа**

Катализатор	Al/MtX _n	C ₂ H ₂	ПТР, г/10 мин
VOCl ₃ – ТИБА	6,2	2,6	0,011 *
	6,2	3,4	0,007
	6,2	17,0	0,030 *
VOCl ₃ +ТИБА+графит	6,2	29,7	0,033 *
	6,2	17,0	0,027 *
VOCl ₃ – ТИБА	1,5	10,3	0,032 *
	3,13	6,0	0,016 *
	3,13	6,0	0,003
	3,10	24,0	0,033 *
TiCl ₄ – ТИБА	3,10	30,2	0,041 *
	3,10	38,3	0,023 *

* При нагрузке 2 МПа, остальные — при нагрузке 1 МПа.

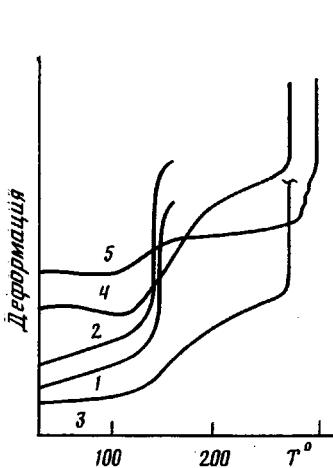


Рис. 1

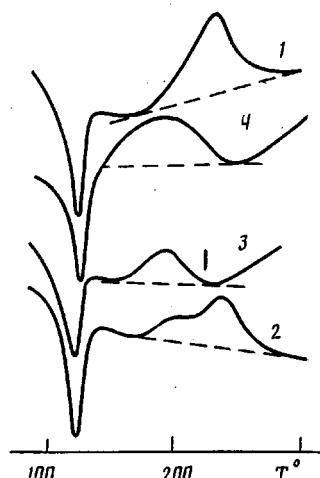


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров на вид термомеханических кривых (нагрузка 200 г) СЭА, полученных на системах VOCl_3 – ТИБА ($\text{Al}/V=6,1$; 15° , среда – *n*-гептан) (1, 3–5) и TiCl_4 – ТИБА ($\text{Al}/\text{Ti}=1$) (2). Содержание ацетилена в исходной смеси сомономеров 0 (1); 2,0 (2); 8,4 (3); 15,9 (4) и 23,3% (5)

Рис. 2. Влияние условий синтеза сополимеров этилена с ацетиленом на вид их термограмм. Каталитатор $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$; среда – гексан; 15° ; давление 0,3 МПа; $[\text{VOCl}_3]=11,7$ (1, 2, 4) и 23,3 ммоль/л (3). $\text{Al}/V=1,5$. Содержание ацетилена в газовой фазе реактора перед началом сополимеризации: 12,4 (1); 8,2 (2), 8,4 (3) и 17,0 мол.% (4)

что проводят ток, их объемное сопротивление равняется 1,9 и 1,1 Ом·см соответственно.

СЭА при 130° полностью растворимы в тетралине, раствор окрашен. ПАЦ в указанных условиях совершенно нерастворим. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что продукты совместной полимеризации являются сополимерами, а не смесью гомополимеров.

Увеличение содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров приводит к возрастанию содержания ацетилена в СЭА и к снижению характеристической вязкости СЭА. Аналогичный эффект наблюдали при изучении сополимеризации фенилацетилена с пропиленом [19]. Благодаря этому под действием систем ТБТ – алюминийорганическое соединение (АОС) и TiCl_4 – АОС образуются низкомолекулярные СЭА, характеризующиеся относительно высокими значениями ПТР 0,1–1,0 г/10 мин. В отличие от титановых катализаторов под действием систем ТХОВ – АОС во всех случаях образуются высокомолекулярные СЭА. ПТР образцов, полученных на ванадиевых катализаторах при 190° и нагрузке 2 МПа, как правило, не превышает 0,1 г/10 мин (табл. 1). Следует отметить, однако, что полученные значения ПТР, по-видимому, занижены, так как СЭА уже при 190° сшивается. Более того, ПТР образцов СЭА, содержащих >10 мол.% ацетилена, из-за быстрой их сшивки при повышении температуры определить невозможно.

Зависимости деформации ПЭ и образцов СЭА с малым содержанием ацетилена от температуры свидетельствуют о том, что при повышении температуры до 130 – 135° материал переходит из стеклообразного состояния сразу в вязкотекучее (рис. 1). Это характерно для термопластов с кристаллической структурой.

Повышение содержания ацетилена в СЭА сопровождается смещением температуры перехода в вязкотекучее состояние в сторону более низких температур. СЭА, содержащие 8–13% ацетилена при $>130^\circ$, переходят в высокоэластическое состояние. Образцы СЭА, полученные из смесей сомономеров с >23 % ацетилена, начинают размягчаться и течь при 110 – 125° , но при дальнейшем повышении температуры размягчение и

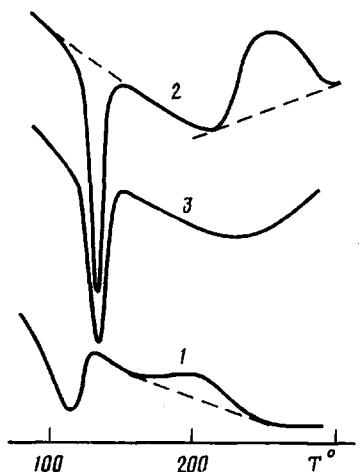


Рис. 3

Рис. 3. Влияние природы катализатора сополимеризации этилена с ацетиленом на вид термограмм образующихся блок-сополимеров. Среда — гексан; 15°; давление 0,3 МПа. Катализаторы: 1 — $\text{VOCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$; 2 — $\text{Ti}(\text{OH}-\text{C}_4\text{H}_9)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$; 3 — $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Содержание ацетилена в газовой фазе реактора перед началом сополимеризации 13,3 (1), 14,4 (2) и 24,4 мол. % (3)

Рис. 4. Дериватограммы СЭА с 8,36 мол. % ацетилена. Скорость нагревания 10 К/мин. I — нагревание в токе аргона; II — нагревание на воздухе, прирост веса 1,1%. Общая потеря веса 11,1%

течение прекращаются, материал становится твердым, стеклообразным (рис. 1). Такой характер термомеханических кривых свидетельствует о том, что в процессе прогревания высоконенасыщенные блок-сополимеры СЭА термосшиваются. Резкое возрастание деформации сшитых СЭА в области $>200^\circ$ свидетельствует о хрупком разрушении стеклообразного материала.

Термограммы СЭА в режиме нагревания при любом содержании ацетилена в СЭА обычно содержат одну эндотерму в области $120-135^\circ$ и более или менее ярко выраженную экзотерму при $160-300^\circ$ (рис. 2, 3). Эндотермический эффект определяется плавлением этиленовых блоков, а экзотермический — суммой тепловых эффектов изомеризации ацетиленовых блоков, окисления их кислородом воздуха и сшивки материала. Поскольку изомеризация *цис*-звеньев в *транс*-форму в ПАЦ Ширакавы происходит при 150° , а экзотерма на термограммах проявляется при более высоких температурах, вкладом теплоты изомеризации в экзотерму процесса можно пренебречь.

Термогравиметрическим методом установлено, что при термообработке (отверждении) СЭА на воздухе вес образцов при повышенном содержании ацетилена возрастает на 1,5–3,3 вес. % (рис. 4), что свидетельствует о взаимодействии СЭА с кислородом. Присоединение кислорода к СЭА при термообработке их на воздухе происходит преимущественно по двойным связям и приводит к образованию пероксидов. Последующий распад пероксидов может привести к образованию полимерных радикалов и сшивке СЭА. С целью исключения этих процессов рассматриваемые исследования проводили в инертной атмосфере.

Термограммы СЭА в режиме охлаждения содержат только одну экзотерму в области $85-100^\circ$, которая обусловлена кристаллизацией этиле-

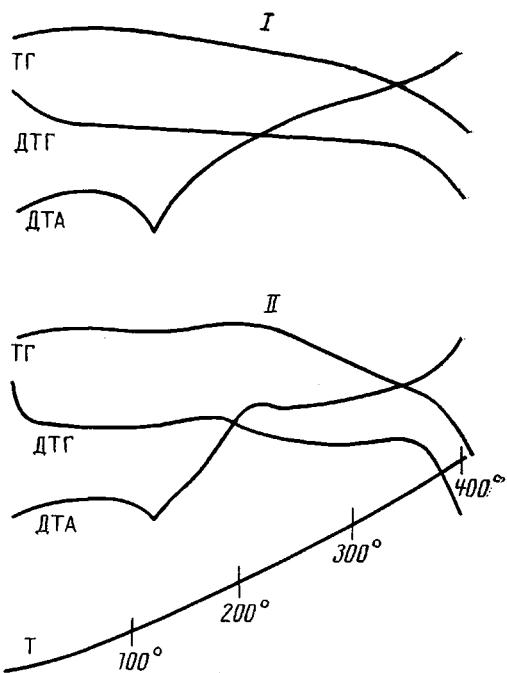


Рис. 4

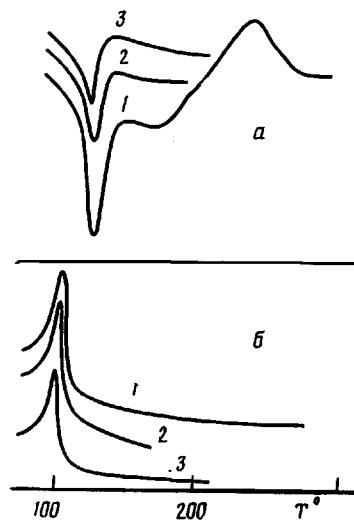


Рис. 5

Рис. 5. Термограммы исходного СЭА с 8,2 вес.% ацетилена (1) и того же сополимера после двух следующих один за другим циклов нагревание – охлаждение (2, 3). а – нагревание, б – охлаждение

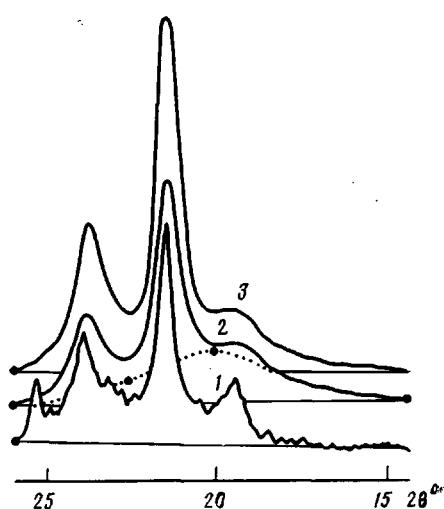


Рис. 6

Рис. 6. Дифрактограммы порошкообразных ПАЦ (1), блок-сополимера СЭА с 7,8 вес.% ацетилена (2) и ПЭ – ПАЦ (8 вес.%) композита (3). Отношение шкалы интенсивности дифрактограмм 2 и 3 к дифрактограмме 1 равно 5 : 1

новых блоков СЭА. На термограммах СЭА в режиме повторного нагревания ранее термообработанных и охлажденных образцов СЭА экзотерма отсутствует (рис. 5). Это наблюдение свидетельствует о том, что в ходе первой термообработки СЭА все химически реакционноспособные группы расходуются.

Из термограммы с использованием калибровочных данных определены температуры плавления и кристаллизации этиленовых блоков, температуры начала, максимальной скорости и конца сшивания, а также энталпии плавления, сшивания и кристаллизации синтезированных продуктов (табл. 2).

Из рис. 2, 3, 5 и табл. 2 видно, что указанные характеристики физико-химических превращений СЭА при их термообработке в динамических условиях существенно зависят от природы компонентов катализатора, от содержания ацетилена в зоне реакции, от условий осуществления процесса сополимеризации и от предыстории хранения и термообработки образцов. В частности, методами ДСК и термогравиметрии установлено, что СЭА плавится в интервале 80–140°. СЭА с наиболее низкой температурой плавления образуются на системах ТБТ – АОС и $TiCl_4 - (C_2H_5)_nAlCl_3 - n$ ($Al/Ti \leq 1$; $n=1,5; 2,0$). До 140° сшивание и деструкция СЭА не происходят. Повышение содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров приводит к уменьшению теплоты плавления и кристаллизации СЭА. Увеличение числа циклов нагревание – охлаждение приводит лишь к незначительному снижению температуры и энталпии плавления СЭА. Указанные эффекты обусловлены, видимо, образованием сшивок и зацеплений между молекулами блок-сополимеров СЭВ.

Образование сшивок между макромолекулами СЭА при их термообработке на воздухе и в инертной атмосфере можно представить схемой, включающей стадии инициирования, роста и обрыва цепи. На стадии инициирования образуются или активируются макрорадикалы, способные присоединяться к сопряженным двойным связям СЭА с образованием новых макрорадикалов. На стадии роста происходит многократное повторение актов присоединения макрорадикалов к ацетиленовым блокам СЭА. Рекомбинация или диспропорционирование макрорадикалов ведут к об-

Таблица 2

Влияние содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров, соотношения Al/V и кратности термообработки на температуру и энталпию плавления, сшивки и кристаллизации СЭА, полученных на системе VOCl_3 – ТИБА в среде гексана при 15° и общем давлении 0,3 МПа

C_2H_2 , %	Al/V	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	$T_{\text{сш}}^{\circ}$			$T_{\text{кр}}^{\circ}$	Энталпия, Дж/г			Примечания
			начальная	максимальная	конечная		плавление	сшивание	кристаллизация	
8,36	6,1	124	159	200	280	102	100,0	159,5	74,5	
8,24	6,1	126	174	238	285	102	85,8	190,5	72,9	Первая термообработка
	124	—	—	—	—	99	69,5	—	57,8	Вторая через 3 сут
	122	—	—	—	—	101	77,0	—	—	Третья через 66 сут
12,4	3,1	121	155	196	230	98	80,0	70,3	38,1	
13,3	8,0	119	159	206	243	93	80,8	50,2	35,6	Первая термообработка
	113	—	—	—	—	85	62,0	—	—	Вторая через 3 сут
	111	—	—	—	—	93	52,8	—	—	Третья через 66 сут
17,0	6,2	127	150	198	246	102	125,6	164,1	44,8	
14,4	6,1	135	219	262	300	108	137,8	194,3	100,5	Система TiCl_4 – ТИБА

рыву цепи. Термосшивка СЭА по существу представляет собой термополимеризацию ацетиленовых блоков макромолекул СЭА.

Пластиинки, образующиеся в процессе термоотверждения образцов СЭА с 10–20 мол. % ацетилена при 200° в течение 10 мин, имеют глянцевую поверхность и окрашены в темно-фиолетовый цвет. Последнее свидетельствует о том, что и после термоотверждения макромолекулы содержат длинные последовательности сопряженных двойных связей. При термообработке СЭА с <10 мол. % ацетилена интенсивность окраски СЭА уменьшается, в некоторых случаях происходит обесцвечивание материала. Указанный механизм сшивания СЭА реализуется при >150°, когда СЭА находятся в расплавленном состоянии.

При термообработке СЭА происходит не только их сшивание, но и деструкция с выделением газообразных продуктов. Теплостойкость СЭА на воздухе можно охарактеризовать потерей веса в динамических условиях (повышение температуры на 10 К/мин) при 300 и 400° (рис. 4). Из табл. 3 видно, что повышение содержания ацетилена в СЭА от 0 до 10 вес. % практически не влияет на их теплостойкость. Дальнейшее повышение содержания ацетилена в СЭА приводит к существенным потерям веса.

В результате сшивания макромолекул структура и свойства полимеров обычно сильно меняются. Сшивки влияют на кинетику кристаллизации, морфологию и, что особенно важно, на деформационно-прочностные свойства полимеров.

Характерной особенностью дифрактограмм гомополимеров ПЭ и ПАЦ, а также СЭА является практически совпадение главных рефлексов на углах $2\theta=21,4$ и $23,8^\circ$ и наличие на дифрактограмме ПАЦ двух дополнительных слабых пиков при $2\theta=19,5$ и $25,4^\circ$ (рис. 6). При этом интенсивность рассеяния ПАЦ в ~5 раз ниже таковой для ПЭ и СЭА, в результате чего рефлексы при $2\theta=19,5$ и $25,4^\circ$ не обнаруживаются даже у смеси, состоящей из 92% ПЭ и 8% ПАЦ (рис. 6, кривая 2). Это делает метод рентгеноструктурного анализа непригодным для определения состава СЭА по крайней мере в области составов до 24% ацетилена.

Зависимости параметров микроструктуры образцов насcentных (индекс «т» — таблетки) и термообработанных (индекс «п» — пленки) СЭА от условий синтеза, найденных указанными методами, приведены в табл. 4. Из полученных данных следует, что СЭА в насcentном состоянии имеют достаточно высокую кристалличность $\chi=40-50\%$, характерную для ПЭ и характерную для ПЭ размер кристаллитов $L_{110}=70-105$ Å. При этом ни то, ни другое практически не зависит ни от природы катализатора, ни от содержания ацетилена в СЭА до 24%.

Кратковременная (до 10 мин) термообработка насcentных СЭА в процессе изготовления пленок методом прессования при умеренной температуре (~190°) под нагрузкой до 15 МПа и скорости охлаждения расплава ~10° К/мин приводит к возрастанию степени кристалличности СЭА до 50–60% и размеров кристаллитов до 190–265 Å, а также к ориентации кристаллитов в полученной таким образом пленке, которая не устраивается длительным отжигом вблизи температуры плавления СЭА (130°).

Ориентацию кристаллитов оценивали по фактору ориентации k , чис-

Таблица 3

Влияние содержания ацетилена в блок-сополимерах СЭА на их термостойкость в динамических условиях (подъем температуры на 10 К/мин) на воздухе

Содержание ацетилена в СЭА, мол. %	Потеря в весе, %		Содержание ацетилена в СЭА, мол. %	Потеря в весе, %	
	при 300°	при 400°		при 300°	при 400°
0	4,3	9,5	12,40	5,7	9,8
2,35	4,4	9,7	13,30	8,3	10,8
3,24	4,4	11,9	17,00	9,5	16,7
8,36	4,5	11,1	24,40	7,0	16,1

Таблица 4

Влияние условий получения СЭА на степень кристалличности таблеток χ_t и пленок χ_p , толщину ламелей в L_{110} и фактор ориентации макромолекул в таблетках k_T и пленках k_p блок-сополимеров СЭА ($k = C_{110}/C_{200}$)

Система	C ₂ H ₂ в газовой фазе реактора, %		Al/MtX _n	T°	MtX _n , ммоль	χ_t , %	k _T	L_{110} , Å	χ_p^* , %	k _p	L_{200} , Å	k _p /k _T	χ по ДСК, %	
	начало	конец											до термо-обработки	после термо-обработки
1	2,0	1,8	1,0	25	10,70	42	1,7	75	52	4,8	200	1,5		
1	3,2	2,4	1,0	25	10,70	45	1,8	85	64	2,8	255	1,6		
1	6,0	2,5	3,1	15	11,00	46	1,7	85	60	3,6	265	2,1		
1	24,0	1,0	3,1	15	11,00	45	1,4	95	57	5,6	265	4,0	42	36
2	14,4	2,8	8,0	25	5,85	48	1,7	95	56	4,4	255	2,6		
3	14,4	2,1	10,0	25	5,85	52	1,8	105	59	3,0	240	2,0		
4	11,7	—	16,0	70	5,85	48	1,8	105	58	3,8	225	2,1		
5	23,3	3,0	6,2	15	5,85	47	1,8	80	55	2,9	235	1,6		
5	3,4	2,5	6,2	15	5,85	43	1,8	80	50	3,9	220	2,2		
5	8,5	3,1	15,6	15	5,85	42	2,0	80	48	4,6	205	2,3		
5	17,0	3,7	6,2	15	11,65	45	1,8	95	51	4,2	205	2,3		
5	8,4	4,5	6,1	15	5,85	41	1,6	70	50	4,2	190	2,6	30	25
5	8,2	4,4	6,1	15	5,85	44	1,8	90	52	4,2	195	2,7	35	26
5	2,6	2,2	6,2	15	5,85	43	1,7	80	52	4,8	200	2,8		
5	7,6	3,9	10,0	15	5,85	40	1,8	70	54	5,0	195	2,8		
5	13,0	3,0	5,0	15	5,85	47	2,1	90	46	6,5	210	3,1		
5	10,3	4,0	6,2	15	5,85	42	1,7	80	50	5,5	200	3,2		
5	17,0	4,5	6,2	15	5,85	39	1,8	75	50	6,3	210	3,5	44	16

* Пленки получены при скорости охлаждения расплава 1 К/мин, поэтому их χ_p выше.

Примечание. 1 — TiCl₄ — ТИБА; 2 — TiCl₄ — (C₂H₅)₂AlCl; 3 — Ti(O-n-C₄H₉)₂ — (C₂H₅)₂AlCl; 4 — Ti(O-n-C₄H₉)₄ — C₂H₅AlCl₂; 5 — VOCl₃ — ТИБА.

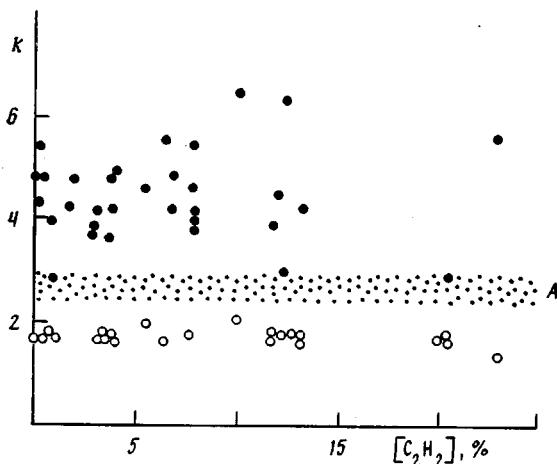


Рис. 7. Зависимость фактора ориентации СЭА в насcentном состоянии (белые точки) и в прессованных пленках (черные точки) от содержания ацетилена в СЭА. Область А, обозначенная мелкими точками,— изотропные материалы

ленно равному отношению интегральной интенсивности рефлекса [110] (угол $\sim 21,4^\circ$) к интегральной интенсивности рефлекса [200] (угол $\sim 23,8^\circ$) [20].

На рис. 7 исследованные ПЭ и СЭА располагаются по обе стороны от изотропных материалов, для которых теоретически $k=2,4-3,0$ [20-22]. При этом k насcentных таблетированных порошков $<2,4$, а прессованных пленок $>3,0$. Это означает, что в первом случае вдоль главного направления ориентации располагается кристаллографическая ось $a \approx 7,45 \text{ \AA}$, а во втором — ось $b \approx 4,95 \text{ \AA}$. Строго говоря, отклонение от теоретического значения может быть связано с образованием блок-сополимера этилена с ацетиленом, кристаллическая фаза которого может внести изменение тех двух рефлексов, которые как раз и принимаются во внимание при оценке k . Однако в случае СЭА, как было отмечено выше, вклад от ацетиленовых блоков слишком незначителен, чтобы заметно повлиять на отношение интенсивностей, т. е. на k , так как содержание ацетилена в СЭА невелико. К тому же интенсивности рефлексов соединений ПАЦ-типа, совпадающих с рефлексом полимеров ПЭ-типа, малы, а отношение интенсивностей сходных рефлексов ПЭ и ПАЦ одинаково, из-за чего их вклад в k нейтрализуется.

Ориентация по оси b , обнаруженная в прессованных пленках, является следствием движения материала при прессовании в тонком слое между плитами пресс-формы и одновременного радиального роста сферолитов, который, как известно [22], идет в направлении оси b . Следует иметь в виду, что росту сферолитов предшествует процесс охлаждения СЭА, а поэтому последнему — возможная термическая сшивка СЭА по двойным связям ацетиленовых блоков. Разброс черных точек на рис. 7 связан, вероятнее всего, с неоднородностью пленок, которая обусловлена неодинаковой интенсивностью движения расплава СЭА от центра к краям пленки и температурным градиентам в том же направлении.

Преимущественная ориентация оси кристаллитов в пленках СЭА вдоль направления растяжения образцов приводит к тому, что прочность СЭА в изотропном состоянии σ_t и напряжение при образовании шейки σ_w , несмотря на достаточно высокую степень кристалличности $\alpha \approx 43\%$, остается на уровне 12 и 10 МПа (рис. 8). Это соответствует прочности разветвленного ПЭНП. Совпадение прочности СЭА в изотропном состоянии и ПЭНП, а также близость значений α , размеров кристаллитов и факторов ориентации в насcentном состоянии, а также идеальное совпадение остаточных протяженностей шейки (рис. 9) приводят к предположению о сходстве не только надмолекулярной структуры СЭА и

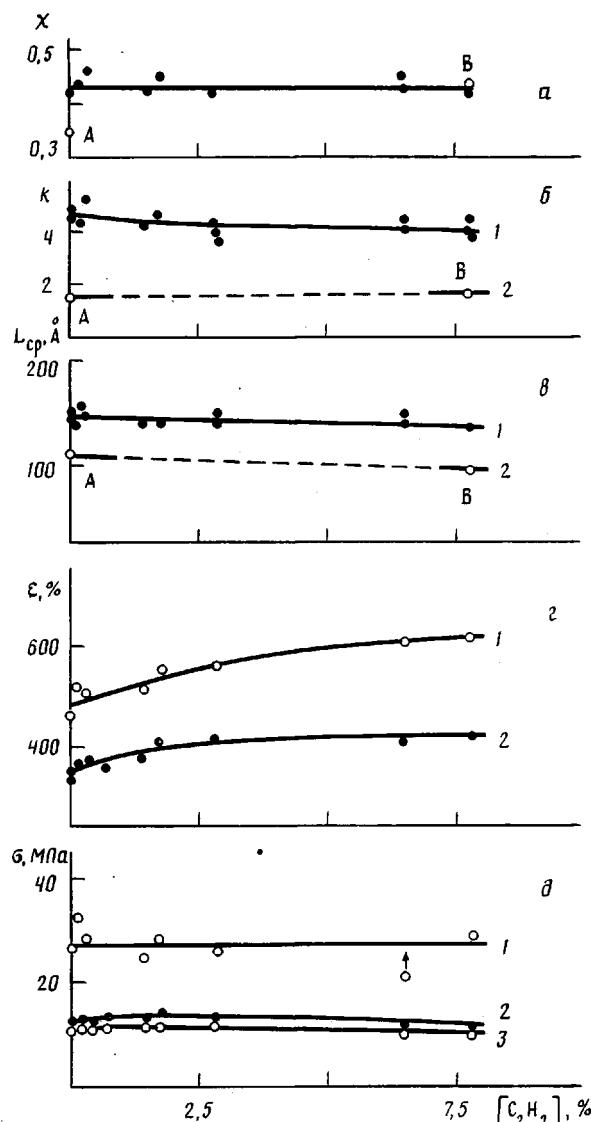


Рис. 8. Зависимость степени кристалличности (а), фактора ориентации (б), размеров кристаллитов (в); предела прочности (1), предела текучести (2) и напряжения в шейке (3) (д) СЭА от содержания в нем ацетилена. Точка А – ПЭНП, В – порошкообразный СЭА. б, в: штриховая линия – порошкообразный СЭА, сплошная – пленка СЭА

ПЭНП, но и их молекулярного строения. Действительно, если молекула ПЭНП имеет дендритоподобное строение вследствие радикального механизма ее образования при полимеризации, то молекула СЭА дендритоподобное строение может приобрести как на стадии сополимеризации этилена с ацетиленом, так и на последующих стадиях от порошка до прессованной пленки, когда может происходить термическое или инициированное кислородом воздуха сшивание макромолекул СЭА по двойным реакционноспособным связям. При этом можно себе представить не только образование дендритоподобных макромолекул, но и образование пространственно спицовых «молекулярных кластеров». Последнее дополнительно должно затруднить течение расплава СЭА между плитами пресс-форм при формировании пленки и, следовательно, способствовать ориентации кристаллитов вдоль оси b .

Так, на рис. 10 поведение изотропных образцов СЭА и ПЭНП (кри-

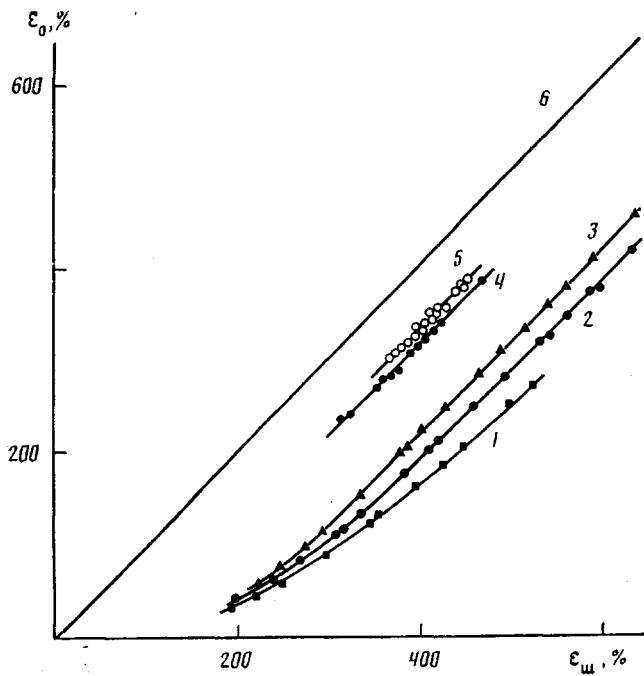


Рис. 9. Соотношение между остаточной длиной шейки ε_0 и протяженностью шейки под нагрузкой $\varepsilon_{\text{ш}}$ для образцов высоко- (1), средне- (2) и низкомолекулярного линейного ПЭ (3), полученных на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в среде C_2H_5Cl ; 4 – ПЭ, полученный на системе $VOCl_3 - Al(\text{изо}-C_4H_9)_3$; 5 – ПЭНП и СЭА, содержащий 2,8; 6,5, и 7,8 мол.% ацетилена; 6 – идеальное «пластическое» тело

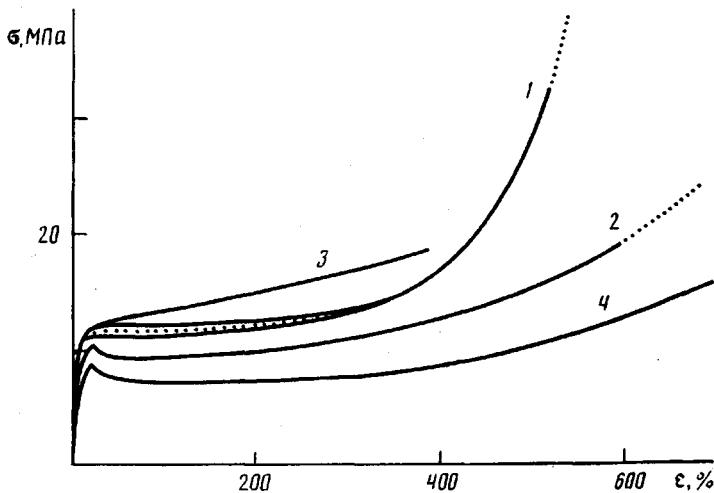


Рис. 10. Кривые растяжения СЭА с 6,5 (1) и 0,2 мол.% ацетилена, изотропного (2) и ориентированного ПЭНП вдоль (3) и поперек (4) направления деформирования

ные 1 и 2) в области удлинений вплоть до 300% практически неотличимы друг от друга (если пренебречь разницей в напряжении, вызываемой различием χ , рис. 8, a), а кривые растяжения СЭА с 0,2% ацетилена и изотропного ПЭНП просто накладываются друг на друга – это общая для них кривая 2. И только после 300% обнаруживаются заметные различия между СЭА с содержанием ацетилена 6,5% и ПЭНП: кривая 6 – для СЭА (кривая 1) резко уходит вверх, указывая на сшивку по ацетиленовым связям, которая приводит к образованию трехмерной сетки.

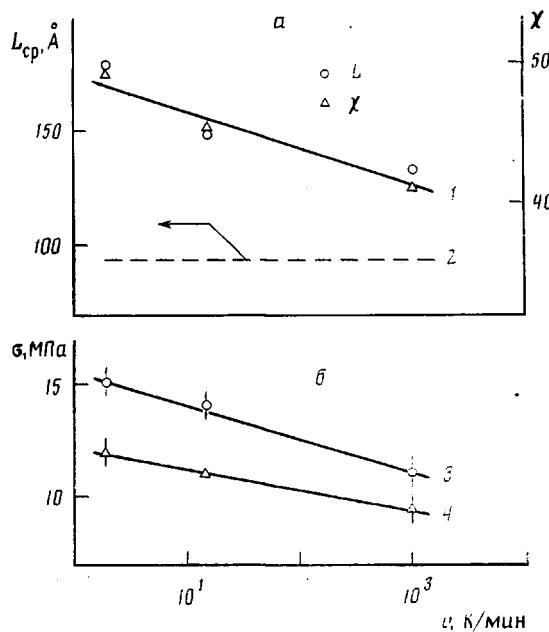


Рис. 11. Влияние скорости охлаждения расплава v при приготовлении пленки СЭА с 7,8 мол.% ацетилена на средние размеры кристаллитов и степень кристалличности (а), а также на его прочность в изотропном состоянии σ_t (3) и σ_w (4) (б). Прямая 2 относится к порошку СЭА.

В то же время кривая 5—6 образцов СЭА с содержанием ацетилена 0,2% продолжает следовать по кривой ПЭНП (кривая 2). Подобное совпадение и отличие кривых 5—6 указанных образцов дает достаточные основания предполагать сходство их молекулярной и надмолекулярной структуры.

Как и следовало ожидать по аналогии с другими кристаллическими полиолефинами, свойства кристаллических СЭА весьма чувствительны к скорости охлаждения расплава (рис. 11). Изменение скорости охлаждения расплавов в пределах трех порядков, охватывающее практически весь диапазон производственных скоростей охлаждения как тонко-, так и толстостенных изделий из термопластов, приводит к заметной модификации физико-механических свойств СЭА в изотропном состоянии (рис. 11, кривые 3, 4), но практически не влияет на них в ориентированном состоянии (после относительного удлинения 500%). В частности, термическое сшивание в течение 1 и 2 ч при 200° и радиационное облучение СЭА (7,8 мол.% ацетилена) дозами в 3 и 7 Мрад почти не оказывает влияния на $\sigma_p=30\pm 10$ МПа и на значение $\varepsilon_p=600\pm 60$ %. Эти результаты можно объяснить тем, что уже в условиях формования пленок (пятиминутное прогревание порошка и пятиминутное формование пленки давлением до 15 МПа с подпрессовками при 160° с последующим охлаждением пленки в холодной воде со скоростью ~ 1000 К/мин) происходило почти исчерпывающее расходование реакционноспособных групп. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки образцов СЭА (2,8 и 7,8 мол.% ацетилена) до 7 ч при 200° и радиационного облучения до 60 Мрад не повлияло на структурные и деформационно-прочностные характеристики материала, но привело к изменению окраски и характера разрушения образцов.

Если изменение окраски пленок СЭА с 2,8 мол.% ацетилена в процессе термообработки при 200° от черно-фиолетовой через коричнево-фиолетовую (3,5 ч) до прозрачно-коричневой (7 ч) можно объяснить расходованием сопряженных двойных связей не только в реакциях сшивания, но и реакциями с примесями или с кислородом воздуха, то характер разрушения сильно ориентированных образцов свидетельствует в пользу сшивания. Образцы СЭА при разрушении не расслаиваются на

вить вдоль оси прилагаемой нагрузки, что характерно для линейных кристаллических полимеров при больших ε_p , а наподобие стекол и резин скальваются по поверхности, перпендикулярной оси прилагаемой нагрузки. Это свидетельствует в пользу того, что точка «серебрения» ε_c ($\varepsilon_{sh} < \varepsilon_c < \varepsilon_p$), после которой при разрушении образца возможно его долевое расслоение, сдвигается в сторону больших относительных удлинений благодаря сшивке. Сшивки приводят к образованию пространственной сетки, препятствующей той ориентации, которая происходит вследствие межмолекулярного, межфибрillярного проскальзывания.

Таким образом, блок-сополимеры СЭА термосшиваются, и образующийся при этом материал по строению и свойствам весьма близок к ПЭНП. Последнее подтверждается еще и тем, что остаточные протяженности шейки (т. е. протяженность шейки, измеренная не ранее чем через сутки после усадки накануне растянутого образца) ПЭНП и СЭА, содержащих 2,8, 6,5 и 7,8 мол. % ацетилена, полностью совпадают (рис. 9, кри- вая 5). Для определенности отметим, что под «протяженностью шейки» ε_{sh} понимается относительное удлинение в момент перехода последнего участка растягиваемой рабочей длины образца L_0 в шейку L_{sh} , т. е. $\varepsilon_{sh} = (L_{sh}/(L_0 - 1)) \cdot 100\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновал И. А., Коноваленко Н. Г., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 1. С. 134.
2. Юсупбеков А. Х., Ибадуллаев А., Абдурашидов Т. Р., Ахмедов К. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 15. С. 1165.
3. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 276.
4. Ковтун Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 8. С. 1918.
5. Юсупбеков А. Х., Абдурашидова Ш. Т., Дьячковский Ф. С. // Докл. АН УзССР. 1983. № 3. С. 41.
6. Берлин А. А., Басс С. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 8. С. 1494.
7. Кузьминский А. С. Полимерные противостарители для каучуков и резин. М., 1975. С. 47.
8. Galwin M. E., Wnec G. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 99.
9. Galwin M. E., Wnec G. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 2727.
10. Lee K. I., Yopson H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 6. S. 375.
11. Druy M. A., Pubner M. E., Walsh S. P. // Synthetic Metals. 1986. V. 13. № 1. P. 207.
12. Busfield W. K., Appleby R. W. // Brit. Polymer J. 1986. V. 18. № 5. P. 340.
13. Матковский П. Е., Заворогин Н. Д., Чирков Н. М., Киссин Ю. В., Леонов И. Д. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 10. С. 1712.
14. Матковский П. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 3. С. 205.
15. Матковский П. Е., Заворогин Н. Д., Чирков Н. М. // Изв. АН КацССР. Сер. хим. 1966. № 2. С. 30.
16. Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалеевский О. И., Хиддекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019.
17. Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Носкова В. Н., Юсупбеков А. Х., Распопов Л. Н., Рудаков В. М., Штаркин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 280.
18. Tung L. H. // J. Polymer Sci. 1957. V. 24. P. 333.
19. Чирков Н. М., Матковский П. Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. С. 232.
20. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 42.
21. Мандельберт Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. С. 336.
22. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 552.

Отделение Института химической
физики им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию:
13.04.90

**L. N. Raspopov, P. Ye. Matkovskii, G. P. Belov, V. N. Noskova,
L. N. Russiyan, G. I. Davydova, V. A. Shtakin, V. M. Rudakov,
A. Kh. Yusupbekov**

**PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS OF ETHYLENE
WITH ACETYLENE OBTAINED ON COMPLEX ORGANOMETALLIC
CATALYSTS**

S u m m a r y

Products of copolymerization of ethylene with acetylene and phenylacetylene are colored, nonelectroconductive, are strongly electrified, melt in the 80-140° range, contain in the essential amount of the crystalline phase both in nascent state and in films, are completely soluble in tetraline at 130°, have the low flow index of the melt. Thermomechanical, DSC and thermogravimetry data show that ethylene-acetylene copolymers can be crosslinked without initiators and accelerators. The acetylene blocks initiate crosslinking and are both a crosslinking agent and a fragment of formed structurized material. The supermolecular structure, structure and strain-strength properties of ethylene-acetylene copolymers are alike to those of LDPE.