



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
iyun  
June 2005  
Июнь

səhifə  
page 650-651  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ ПВХ+СКЭПТ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПУТЕМ АКУСТИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

ШИБАЕВА А. А., ЭФЕНДИЕВ Э. А., САМЕДОВ Э. А.

*Научно исследовательский институт минерального сырья (МХЭТИ)  
Министерства экологии и природных ресурсов Азербайджана.*

*Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство  
AZ1106 Баку, пр.Азадлыг 159.  
E-mail: ea\_samedov@rambler.ru*

В статье исследована специфика структурных релаксационных переходов блок-сополимеров ПВХ+СКЭПТ. Синтез блок-сополимеров осуществлён посредством акустического (ультразвукового) воздействия на растворы исходных компонентов. Выявлена тенденция сдвига релаксационных переходов сополимеров в более высокотемпературную область, что позволяет прогнозировать увеличение прочностных и электрофизических свойств синтезированных материалов по сравнению с исходными компонентами.

Исследование молекулярной подвижности (релаксации) полимерных композиционных систем, подвергнутых модифицированию различными энергетическими факторами, представляет значительный научный и практический интерес, поскольку учет релаксационных процессов является достаточно важным вопросом как при определении структурного состояния системы в целом, так и в вопросах прогнозирования эксплуатационных (физико-механических, тепло- и электрофизических) характеристик полимерных материалов.

В настоящей статье исследована специфика структурных релаксационных переходов блок-сополимеров ПВХ+СКЭПТ. В качестве исходных компонентов применялись суспензионный поливинилхлорид (ПВХ-С) и тройной этиленпропиленовый сополимер СКЭПТ с содержанием пропилена около 50% мольн. Синтез блок-сополимеров осуществлён посредством акустического (ультразвукового) воздействия на растворы исходных компонентов на диспергаторе УЗДН-ТТ (частота 44кГц, интенсивность 1Вт/см<sup>2</sup>, мощность 2Вт). Молекулярная подвижность исследована методом сканирующей калориметрии и методом свободных затухающих колебаний.

В работе [1] установлено, что в СКЭПТ присутствуют четыре группы релаксационных переходов. Низко-температурные: при 141 К  $\beta$ -переход ( $U_{\beta} = 32$  кДж/моль,  $V_{\beta} = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с) – относится к мелкомасштабной подвижности нескольких групп –  $\text{CH}_2$  – в аморфной фазе. При 181 К  $\beta_k$  – процесс релаксации ( $U_{\beta} = 34$  кДж/моль,  $V_{\beta} = 3 \cdot 10^{-11}$ с) относится к мелкомасштабной подвижности фрагментов цепей из нескольких ( $n=100 \div 200$ ) –  $\text{CH}_2$  – групп, скооперированных в микро области с квазиупорядоченной структурой.

Группа  $\alpha_1$  – процессов:  $\alpha$  при 209 К и  $\alpha_3$  при 255 К – переходы ( $V=5 \cdot 10^{-12}$ с,  $U_{\alpha}=46$  кДж/моль,  $U_{\alpha}=56$  кДж/моль) отнесена к сегментальной подвижности в микро упорядоченных зонах или в переходных к ним слоях.

Группа  $\lambda$  – переходов при 331 К, 377 К, 425 К, 488 К, 562 К отнесена к подвижности микроблоков, состоящих преимущественно из полиэтиленовых звеньев полимерной цепи. При 611 К наблюдался медленный релаксационный переход  $\delta_c$  ( $V_{\delta}=3,3 \cdot 10^{-14}$ с  $U_{\delta}=148$  кДж/моль), связанный с химической релаксацией (распад С-С - связей).

В ПВХ низкотемпературный процесс при 170 К относится к  $\gamma$  – переходу, связанную с вращательно-колебательным движением боковых групп Cl. В ПВХ,

как и в СКЭПТ при 320 К и 365 К наблюдается мультиплетность  $\alpha_1$  – процесса с двумя различными энергиями активации ( $U_a=69$  кДж/моль,  $U_a=78,8$  кДж/моль).

Группа  $\lambda$ -переходов при 378 К и 408 К ( $U_\lambda=45$  кДж/моль,  $U_\lambda=47,3$  кДж/моль) отнесена к молекулярной подвижности физических узлов флуктуационной природы.

Характеристики и молекулярная трактовка релаксационных переходов в блок сополимерах ПВХ+СКЭПТ приведены в таблице.

Как видно из таблицы в блок-сополимере сохраняется множественность характерная для ПВХ-СКЭПТ, переходов но наблюдается перераспределение в интенсивности их проявления. В области наблюдения  $\alpha_1$  – процессов спектр блок-сополимера представляет собой суперпозицию спектров внутреннего трения исходных компонентов, что свидетельствует о существовании в сополимере отдельных зон ПВХ и СКЭПТ. Процессы  $\alpha$  – группы ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – переходы), как и в СКЭПТ связаны с ограничением подвижности сегментов. За  $\alpha_1$  – процесс ответственна сегментальная подвижность в переходных зонах от аморфной к кристаллической, за  $\alpha_2$  – процесс – сегментальная подвижность в аморфных участках фибрилл сферолитов. Процессы  $\lambda$  – группы в сополимерах связаны с молекулярной подвижностью флуктуационных микроблоков надсегментальной структуры. Вероятно, что

дискретность этих переходов связана с существованием микроблоков, различающихся не только строением цепей но и размерами. В зависимости от соотношения компонентов в сополимерах отчетливо фиксируются переходы в области стеклования ПВХ и СКЭПТ и зона плавления поливинилхлорида. Особо следует отметить проявление зон плавления микрокристаллитов отличающихся по своей структуре от ПВХ, чёткость которых зависит от соотношения компонентов. Установлено, что при практически незначительных колебаниях температур стеклования ПВХ  $\alpha_{ПВХ}$  – и СКЭПТ  $\alpha_{СКЭПТ}$  для ряда сополимеров существенно изменяется температура процесса сегментальной подвижности в переходных зонах от аморфной фазы к кристаллической, которую мы обозначили как  $\alpha_{1ПВХ}$  (при 350 К). Именно в переходных слоях, т.е. в межфазных, в данном случае, наиболее высока вероятность концентрирования продуктов сополимерной фазы, формирующей микрокристаллитные зоны при 386 К и 436 К, что несомненно сказывается на характеристиках тепловой молекулярной подвижности.

Наблюдаемая тенденция сдвига релаксационных переходов сополимеров в более высоко-температурную область позволяет прогнозировать увеличение прочностных и электрофизических свойств синтезированных материалов по сравнению с исходными компонентами.

Основные характеристики релаксационных переходов блок-сополимера ПВХ:СКЭПТ=70:30 (% массе)

Релаксационный переход	Температура перехода, К° при $\nu=1$ Гц	Энергия активации $U_i$ , кДж/моль	Коэффициент $\beta_i$ , с	Природа релаксационного перехода
$\beta$	149	34	$1,6 \cdot 10^{-13}$	в аморфной фазе в переходных зонах в дефектах кристаллов Мелкомасштабная подвижность – $\text{CH}_2$ – групп
$\beta_1$	188	43	$1,6 \cdot 10^{-13}$	
$\beta_1$	182	64	$1,6 \cdot 10^{-13}$	
$\alpha_{СКЭПТ}$	211	46	$5 \cdot 10^{-12}$	в аморфной части то же в переходных зонах в аморфных прослойках фибрилл Сегментальная подвижность
$\alpha_{ПВХ}$	323	50	$5 \cdot 10^{-12}$	
$\alpha_1$	263	55	$5 \cdot 10^{-12}$	
$\alpha_2$	273	60	$5 \cdot 10^{-12}$	Молекулярная подвижность микрокристаллитов
$\lambda_{1ПВХ}$	350	89	$1,0 \cdot 10^{-9}$	
$\lambda_1$	341	43	$3,7 \cdot 10^{-7}$	
$\lambda_2$	386	44	$1,8 \cdot 10^{-6}$	
$\lambda_3$	408	43	$5,3 \cdot 10^{-6}$	
$\lambda_4$	425	48	$1,8 \cdot 10^{-6}$	
$\lambda_5$	436	46	$4,0 \cdot 10^{-6}$	
$\lambda_6$	468	47	$8,5 \cdot 10^{-6}$	

[1]. Иванова А. Х. Исследование молекулярной подвижности и структуры полиолефиновых термоэластопластов на основе ПЭВП и СКЭПТ.

Автореферат диссерт. на соиск. учёной ст. к. ф-м. наук. Баку, 1999, с.20.