



**“Fizika-2005”
Beynəlxalq Konfrans
International Conference
Международная Конференция**

**7 - 9 İyun June 2005 №122 səhifə page 465-467
İyün June 2005 №122 page 465-467
Июнь June 2005 №122 page 465-467**



Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ СИНТЕЗОМ

МЕХТИЗАДЕ Р.Н.*, АХМЕДОВ Э.Н.**

**Институт Физики НАН Азербайджана
Az-1143, Баку, пр.Джавида,33*

Тел.(994 12)439-44-02 E-mail: arif@physics.ab.az

***Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
Az -1100, Баку, пр.Азадлыг.10*

В работе приводятся результаты дилатометрических и реологических исследований привитого сополимера, полученного электроразрядным синтезом, и показано, что полученный материал обладает достаточно высокими физико-химическими характеристиками.

Tədqim olunmuş işdə elektrik qaz boşalmalarının təsiri şəraitində sintez olunmuş calaq sopolimerinin dilatometrik və reoloji xarakteristikalarının tədqiqindən alınmış nəticələr verilmiş və göstərilmişdir ki, əldə edilmiş material yüksək fiziki-kimyəvi xasələrə malikdir.

The results of dilatometer and reology researches of the grafted copolymer obtained by electrodischarge synthesis are presented and is shown, that the obtained material has high enough physical and chemical characteristics.

Интерес многих исследователей к изучению процесса привитой сополимеризации вызван поисками улучшения электрофизических, механических и химических свойств полимеров. Сложные зависимости свойств привитых полимеров от условий прививки и других факторов послужили поводом для изыскания новых эффективных методов получения таких материалов.

Нами реализован синтез привитого сополимера на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) с нитрило-акриловой кислотой (НАК) при воздействии электрического разряда и предложен новый эффективный метод получения привитых сополимеров [1, 2]. Показано, что полученный материал обладает достаточно высокими электрофизическими и механическими свойствами [3].

Однако полимерные материалы используются не только в электротехнической промышленности в качестве электроизоляционного материала, но также и в пищевой и других отраслях промышленности.

Для промышленной переработки полимеров большое значение имеют их основные физико-химические характеристики. В данной работе исследованы некоторые эти характеристики полученного материала.

Многие важные свойства полимеров определяются

и взаимосвязаны с их плотностью. Особенно большую информацию представляет температурная зависимость плотности полимеров, т.е. их дилатометрическая характеристика. По дилатометрическим кривым, полученным в достаточно широком интервале, можно судить о расширяемости и сжимаемости полимеров при различных давлениях, составлять уравнения состояния полимера, судить о наличии фазовых переходов. Кроме того, дилатометрическая характеристика полимера решает и ряд технологических вопросов: уточнение режимов переработки, определение параметров ряда специальных приемов переработки (ориентация, калибровка, термофиксация и т.д.), и, наконец, нахождение оптимальной температурной области дополнительной термической обработки готовых изделий [4]. Дилатометрирование осуществлялось в режиме медленного ступенчатого нагрева и последующего ступенчатого охлаждения в интервале 293-573К. Изменение объема образца при изменении температуры фиксировалось индикатором часового типа с ценой деления 10^{-3} мм.

На рис.1. показаны дилатометрические кривые кристаллизации ЛПЭНП (кривая-1) и привитого сополимера ЛПЭНП с акрилонитрилом (кривая 2). Из рис.1. видно, что прививка НАК изменяет характер

дилатометрической кривой кристаллизации ЛПЭНП. Температура начала кристаллизации привитого сополимера повышается до 399 К. Во всем исследованном температурном диапазоне уменьшается величина удельного объема.

На рис.2. приведена дилатометрическая характеристика полимера в виде зависимости V-T, где T- абсолютная температура К. При такой обработке дилатометрических данных удается оценить и определить значения удельного объема при 0К ($V_{т0}$), т.е. занятый объем [4]. И, затем, при любой температуре рассчитать величину так называемого «свободного» удельного объема как разность $V_{вд.св}=V-V_{т0}$.

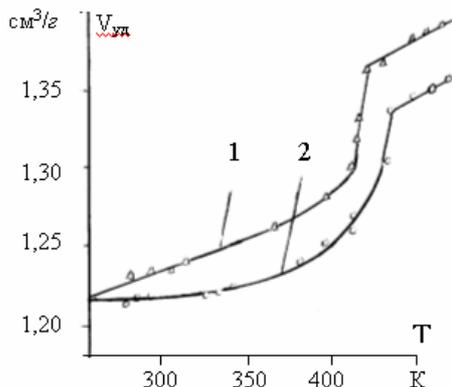


Рис.1. Дилатометрические кривые кристаллизации: 1- ЛПЭНП; 2-привитого сополимера

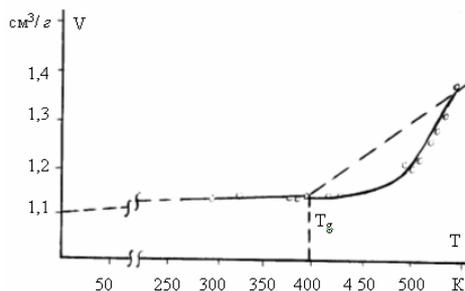


Рис.2. Зависимости V(T) для привитого сополимера при кристаллизации

Температурные зависимости удельного «свободного» объема для ЛПЭНП и его привитого сополимера представлены соответственно кривыми 1,2 на рис.3.

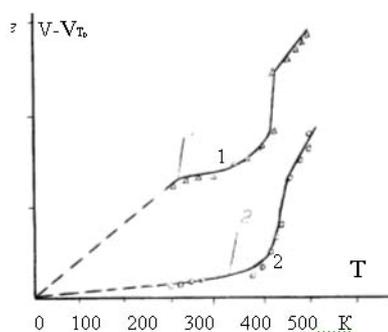


Рис.3. Температурная зависимость удельного объема ($V-V_{т0}$): для ЛПЭНП (1) и его привитого сополимера (2)

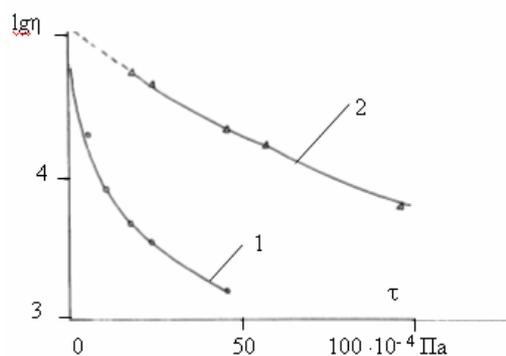


Рис.4. Зависимость $lg\eta(\eta_0)$ от напряжения сдвига τ : 1- ЛПЭНП; 2- привитый сополимер

Известно, что точное определение T_g (температура стеклования) для кристаллических полимеров сопряжено с большими трудностями. В области T_g реализуется подвижность сегментов цепей только аморфных полимеров. Обычно эта подвижность никак не сказывается на характере дилатометрических кривых и на них при T_g не замечается какого-либо излома зависимости V-T. Поэтому в данной работе T_g определена путем экстраполяции зависимости V-T из температурной области, в которой полимер находится в текучем состоянии, на эту же зависимость в область твердого состояния [4].

При T_g рассчитан «свободный» объем. Он оказался равным для ЛПЭНП при $T_g = 341$ К ($V-V_{т0} = 0,050$ см³/г, т.е. привитой сополимер имеет «свободный» объем на величину 0,029 см³/г (050-0,021=0,029) меньше, чем ЛПЭНП. Уменьшение «свободного» объема ЛПЭНП в результате прививки НАК связано с внедрением акрилонитрильных групп по месту третичного углеродного атома. К такому же выводу приводит анализ другой универсальной величины, присущей для большинства исследованных полимеров. Речь идет о так называемой объемной доле «свободного» объема f_g полимеров при температуре стеклования T_g . Как известно, эта величина универсальна и равна ~0,025. Для привитого сополимера ЛПЭНП она оказалась равной 0,02, т.е. кристаллизуясь, он действительно разрыхляется [5].

Возвращаясь к рис.1, следует обратить внимание на тот факт, что плотности исходного и привитого ЛПЭНП при нормальных условиях приблизительно одинаковы. Это является следствием уменьшения лишь «свободного» объема, т.е. произошло увеличение «занятого» объема. При этом перераспределении соотношения «свободного» и «занятого» объемов в системе при прививке получается более жесткая структура с меньшей подвижностью.

При переработке полимеров в изделия (волокно, пленки, клеи и пр.) очень большое значение имеет их реологические характеристики. Реологические свойства расплавов полимеров зависят от структуры полимера, а аномальное поведение (неньютоновский характер течения) связано с полидисперсностью полимера. Свойства расплавов привитых сополимеров изучены недостаточно.

Вязкость расплавов привитых сополимеров изучалась методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-2 при температуре 523-463 К.

Для получения истинных результатов реологических исследований инвариантных относительно геометрических размеров капилляров, производились измерения реологических параметров образцов при различных соотношениях длины – l , и диаметра – d капилляра (таблица).

Таблица Размеры использованных капилляров и значения l/d

№ опыта	l	$d, \text{ мм}$	l/d
1.	8	$1,18 \pm 0,15$	6,8
2.	16	$0,6 \pm 0,020$	26,7
3.	48	$1,23 \pm 0,015$	39,0

На основании экспериментальных данных была рассчитана зависимость эффективной вязкости (η) расплавов от напряжения сдвига. Эти данные представлены на рис.4. Как видно из рис.4, привитые сополимеры характеризуются значительно большими значениями эффективной вязкости расплавов по сравнению и исходными полимерами.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено: температура начала кристаллизации полученного материала повышается, величина удельного объема уменьшается и увеличивается значение эффективной вязкости расплавов

-
- [1]. Мехтизаде Р.Н., Ахмедов Э.Н. Физико-химические механизмы получения привитого сополимера с применением электроразрядных воздействий. Проблемы энергетики, Баку, Элм, 2001, №4, с.93-96.
- [2]. Мехтизаде Р.Н., Ахмедов Э.Н. Механизм электроразрядного синтеза привитого сополимера. Проблемы энергетики, Баку, Элм, 2003, №1, с. 69-72.
- [3]. Шахтагинский Т.И., Ахмедов Э.Н. Электроизоляционные свойства привитого сополимера линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) с нитрилом акриловой кислоты (НАК). Проблемы энергетики, Баку, Элм, 2002, №4, с. 76-79.
- [4]. Тагер А.А. Физико-Химия полимеров, М., Госхимиздат, 1963, 528 с.
- [5]. Джей.Ферри. Полимерные монокристаллы, перевод с английского под редакцией С.Я. Френкеля, Л, издательство Химия, 1968, 551 с.