



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



7 - 9 İyun 2005 №150 səhifə 579-582  
June 2005 №150 page 579-582  
Июнь 2005 №150 стр. 579-582

**Баки, Азербайжан**

**Baku, Azerbaijan**

**Баку, Азербайджан**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО  
РАЗМЕРА ВТОРОГО СОМОНОМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ  
СТЕКЛОВАНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С  $\alpha$  - ОЛЕФИНАМИ**

**ГУСЕЙНОВ Т.И., ГУСЕЙНОВА Н.Т.**

*Азербайджанский Технический Университет. Баку, AZ1073  
E-mail: [nigar\\_guseynova@list.ru](mailto:nigar_guseynova@list.ru), tel.3518996, fax 4976989*

Сополимеры обладают лучшими физико-химическими свойствами, чем гомополимеры, полученные на основе любого мономера, входящего в состав сополимеров. К ним относятся, в частности, сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами, ярким примером которого является этил-пропиленовый сополимер. Вместе с третьим компонентом-дициклопентадиеном, добавляемым для вулканизации он образует полимерную основу-СКЭП-каучук. Основные свойства этилен- $\alpha$ -олефиновых сополимеров определяются химическим составом сополимера и размером сомономера. В статье рассматривается влияние состава сополимера и размер сомономера на степень кристалличности, температуру стеклования и механические свойства. Найдено, что с увеличением содержания второго сомономера до 35%моль в составе этилен- $\alpha$ -олефиновых сополимеров кристалличность полностью исчезает, температура стеклования сополимеров заметно снижается и улучшаются механические свойства.

Широкий круг мономеров различной природы, вовлекаемый в сополимеризацию с этиленом, обуславливает образование полимерных материалов различной структуры [1]. В связи с этим возникает необходимость подробного исследования структурных особенностей сополимеров этилена с  $\alpha$  - олефинами и взаимосвязи их химической структуры со свойствами. Особенно большой интерес представляет изучение влияния состава и кристаллического состояния сополимеров на их физико-механические, электрофизические и теплофизические свойства [3-4].

Изучение зависимости между структурой и свойствами сополимеров, а также знание влияния условий сополимеризации на состав, структуру и свойства полимера может создавать предпосылки для регулирования свойства получаемого продукта [1-2]. Любые неравновесные состояния, возникающие в полимерном веществе, являются препятствием на пути изучения связей между структурой полимера и его свойствами. Так, например, возможно, что прочностные свойства полимерных образцов зависят не только от размеров сферолитов, а также от степени упорядоченности их и морфологии кристаллических образований в целом. Характер

упаковки первичных структурных элементов, а также надмолекулярная структура полимера изменяются включением в макромолекулу звеньев различного размера и полярности. При этом изменяется межмолекулярное взаимодействие, упаковка и гибкость цепей, а также первичных структурных элементов - надмолекулярная структура [1].

При постепенном введении в цепь кристаллического полимера второго сомономера удастся проследить весь переход кристаллического полимера до аморфного тела [2-6]. В настоящей статье рассматривается влияние состава и геометрического размера второго сомономера на ряд свойств и характеристик исследуемых этилен- $\alpha$ -олефиновых сополимеров.

Исследованы некоторые важные физико-механические свойства как самих сополимеров, так и их вулканизатов.

Рассматривались такие их характеристики, с помощью которых возможно судить о структуре цепей сополимера, а также о влиянии этой структуры на физико-механические свойства. Прежде всего изучалось влияние размера сомономера на температуру стеклования, получаемых сополимеров. Результаты этих опытов приведены в табл.1.

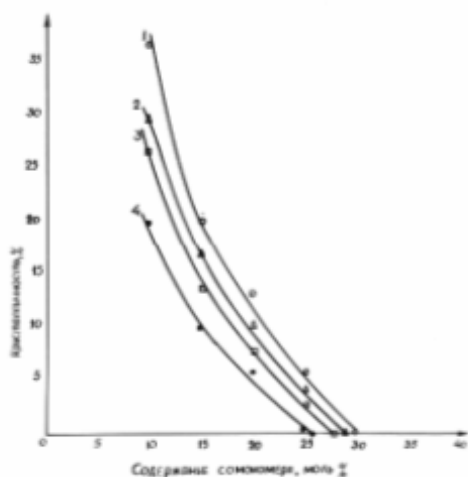


Рис.1 Зависимость степени кристалличности от содержания сомономера в составе сополимера: 1- СЭП; 2 – СЭБ; 3 – СЭА; 4 – СЭГ.

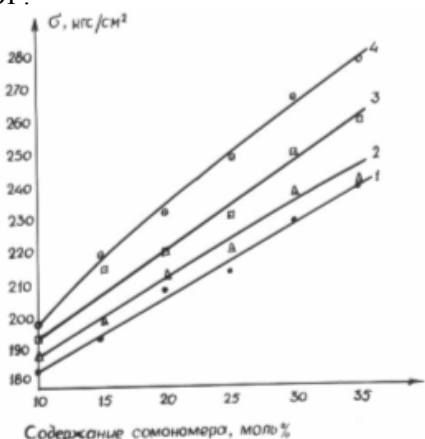


Рис.2 Зависимость механической прочности от содержания сомономера в составе сополимера: СЭП; 2 – СЭБ; 3 – СЭА; 4 – СЭГ.

Таблица 1 Влияние размеров сомономера на температуру стеклования сополимеров

Этилен α-олефиновые эластомеры, содержащие 35% (моль) сомономера	Температура стеклования, °С
Этилен – пропиленовый	-52
Этилен – бутиленовый	-61
Этилен – амиленовый	-70
Этилен – гексеновый	-75

Из таблицы видно, что в случае исследуемых нами сополимеров с увеличением размера сомономеров их температура стеклования заметно уменьшается, что можно объяснить следующим образом. Возможность стеклования полимеров определяется соотношением между энергией внутри- и межмолекулярного взаимодействия и энергией теплового движения звеньев [1]. Подвижные группы в полимерной цепи, дающие возможность сегмента цепи вращаться свободно, понижают температуру стеклования, а жесткие группировки - повышают ее. С возрастанием сил когезии между цепями температура стеклования

повышается. Кроме того, полярные группы и группы, создающие стерические препятствия, так же повышают температуру стеклования. В составе же исследуемых нами образцов сополимеров содержание сомономера составляло 35 мол%, т.е. в цели имелось большое количество боковых групп, которые не могли блокироваться неполярными группами. Поэтому причина снижения температуры стеклования в данном случае может быть связана с увеличением гибкости цепи, вызванной более или менее симметричным расположением боковых групп, приводящие к взаимной компенсации их электрического поля. Действительно, дифрактограммы образцов показывают, что до определенного значения содержания сомономера все образцы являются частично кристаллическими, и приближение кристалличности к нулю с увеличением содержания сомономера связано не с нарушением симметрии самих молекул в целом, а со снижением упаковки цепей, т.е. плотности упаковки цепей, как и в случае неполярных жидкостей.

С увеличением количества боковых алкильных групп в цепи вероятность их близкого расположения друг к другу возрастает. Если они располагаются в синдиотактическом положении друг относительно друга, их электрическое поле взаимно компенсируется, а если располагаются в изотактическом положении на том расстоянии, на котором их электрическое поле может взаимодействовать, то тогда боковые группы отталкиваются. Как в первом, так и во втором случаях цепи ведут себя более автономно, их межмолекулярное взаимодействие снижается и увеличивается гибкость цепи, что приводит к уменьшению температуры стеклования  $T_g$ . Кроме того, с увеличением размера боковых алкильных групп, доли свободного объема возрастает, что создает более благоприятные условия для увеличения гибкости за счет уменьшения их межмолекулярного взаимодействия.

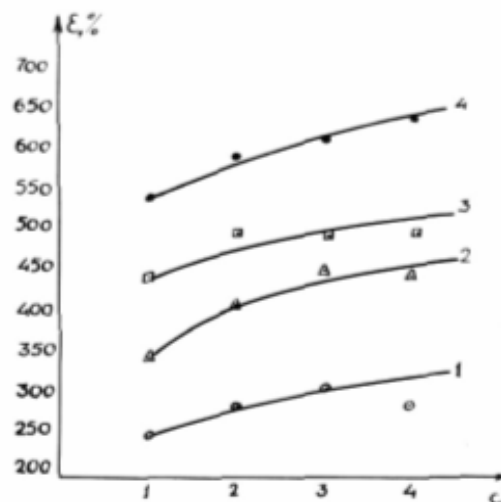


Рис.3 Зависимость относительного удлинения сополимеров от числа углеродных атомов в боковом ответвлении: состав, % моль: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 25; 4 – 35.

Из общепринятой формулы для доли свободного объема:

$$f_c = 0,025 + ds(T - T_c) \quad (1)$$

можно получить

$$T_c = K'' - \frac{f_c}{ds} \quad (2)$$

где  $f_c$  – доля свободного объема;

$ds$  – коэффициент термического расширения полимера выше  $T_c$ ;

$$K'' = \frac{f_c}{ds} + T,$$

где  $T$  – температура выше  $T_c$ , при которой определяется  $f_c$ .

Из выражения (2) видно, что с увеличением доли свободного объема  $f_c$  температура стеклования должна уменьшаться. С увеличением же размера боковых алькильных радикалов, действительно, свободный объем растет и этим самым приводит к уменьшению  $f_c$ , что и наблюдается в наших случаях.

По-видимому увеличение размера боковых групп вызывает два эффекта. С одной стороны, уменьшается подвижность сегментов и цепи в целом, с другой стороны, увеличивается доля свободного объема. В зависимости от того, какой из этих эффектов превалирует, зависит гибкость цепи, и в конечном счете температура стеклования  $T_c$ . Полученные нами данные для  $T_c$  показывают, что снижение гибкости за счет увеличения размера бокового радикала компенсируется за счет увеличения свободного объема, и роль свободного объема здесь превалирует.

Дифрактограммы исследуемых сополимеров, имеющие различное содержание сомономера показали, что в случае 15 и 10 мол% наблюдается довольно ярко выраженный рефлекс в области 2-16-30°. В этой же области находятся рефлексы кристаллического полиэтилена. Следовательно, кристаллическая структура у исследуемых образцов сополимеров (15 и 10 мол%) подобна кристаллической структуре полиэтилена. Однако, в случае сополимеров эта кристаллическая структура менее совершенна и размеры образующихся кристалликов невелики. Поэтому, если даже форма кристаллической структуры сохраняется, соответствующая степень кристалличности очень мала. В случае же образцов состава 35 мол% рефлексы исчезают и на дифрактограмме наблюдается только аморфное гало.

На рис.1 приведена зависимость степени кристалличности от состава исследуемых сополимеров. Видно, что во всех случаях наблюдается резкое уменьшение степени кристалличности с увеличением содержания сомономера. Однако, полная аморфизация у сополимеров незначительно отличается друг от друга. Это связано с тем, что нарушение кристаллической структуры сополимеров происходит не только при увеличении содержания, а также зависит от размера сомономера. Подтверждением этому является

зависимость степени кристалличности от числа углеродного атома в боковом ответвлении (рис 4).

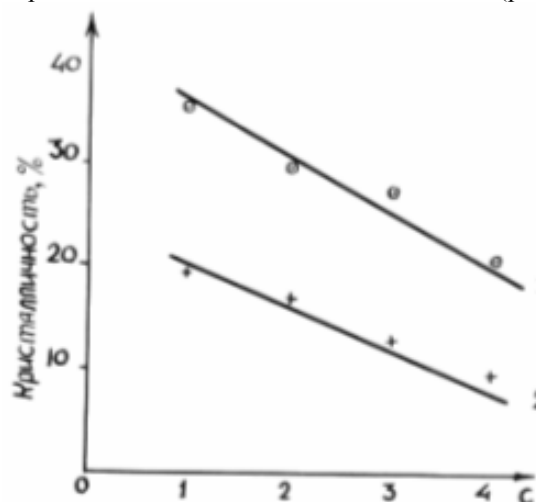


Рис.4 Зависимость степени кристалличности сополимера от числа углеродных атомов в боковом ответвлении: состав, % моль: 1 – 10; 2 – 15.

Из рис. 4 видно, что при постоянном значении содержания сомономера с увеличением числа атомов углерода в боковом ответвлении степень кристалличности также монотонно уменьшается.

Кроме кристалличности, нами также было изучено влияние состава и размера сомономера на изменение механической прочности и относительного удлинения вулканизатов образцов (рис. 5,6).

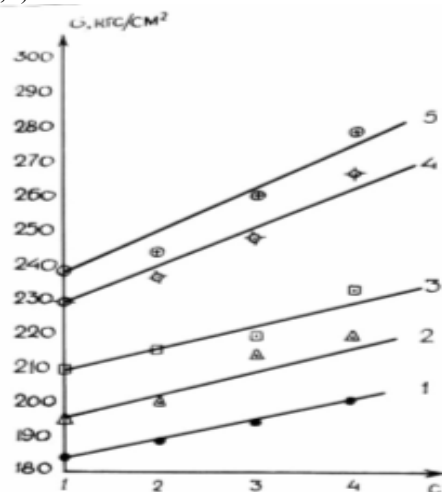


Рис.5 Зависимость механической прочности от числа углеродных атомов в боковом ответвлении: состав % моль: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 35.

На рис. 5 приведена зависимость механической прочности от содержания сомономера. Из этого рисунка видно, что для всех изученных нами сополимеров с увеличением содержания сомономера от 10 до 35 мол% механическая прочность образцов вулканизатов монотонно увеличивается. Аналогичные результаты наблюдаются также в зависимости от числа атомов углерода (рис.4).

Улучшение свойств вулканизатов в зависимости от состава и размера сомономера также хорошо видно из зависимостей относительного удлинения исследуемых образцов (рис. 6).

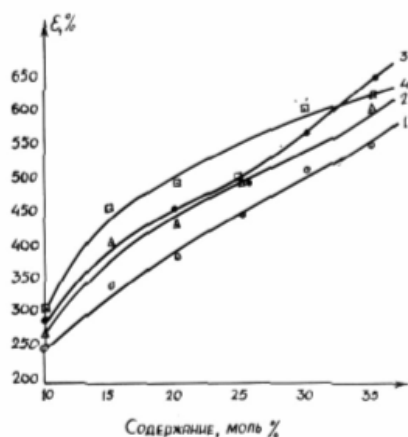


Рис.6 Зависимость относительного удлинения сополимеров от состава:  
1- СЭП; 2 – СЭБ; 3 – СЭА; 4 – СЭГ.

Таким образом, представленные экспериментальные данные показывают, что изменения состава и геометрических размеров второго сомономера сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами непосредственно влияют на их температуру стеклования, степень кристалличности, а также их механические свойства.

Следовательно, с варьированием состава и структуры сополимера можно регулировать его физико-механические свойства, а именно при изменении состава сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами до 35-40 мол% или увеличении размера второго сомономера до  $C_4$ , возможно снизить степень кристалличности до нуля и получить, на основе таких некристаллических образцов вулканизаты, имеющие достаточно хорошие механические свойства [7].

- 
- |  |  |
|--|--|
| <p>[1]. Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства. Изд. Химия, М.1968,253 с.</p> <p>[2]. Дехант И., Данц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. Химия, М.1976,470 с.</p> <p>[3]. Сеидов Н.М., Гусейнов Т.И. и др. Высокомолекулярные соединения, т XIV, №9, с.641.</p> | <p>[4]. Мамедов Х.Э., Мустафаев Р.А., Гусейнов Т.И. Энергетика, №11, 1981, с.119.</p> <p>[5]. Гусейнов Т.И., Мустафаев Р.А., Сеидов Н.М., Ученые записки, Баку,1977, с.83.</p> <p>[6]. Гусейнов Т.И., Елчиев М.Н., Рагимова Д.Х. и др. Пластические массы, № 11, 1978, с.35.</p> <p>[7]. Алиярова З.А., Гусейнов Т.И., Гусейнова Н.Т. и др. Физика, №1, 1998, с.34</p> |
|--|--|