

REFERENCES

1. Анищенко Л.М., Кузнецов С.Б., Яковлев В.А. Физика и химия обработки материалов. 1984. № 5. С. 85 – 89.
2. Гейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. М., 1968.
3. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., 1963.
4. Ильченко Н.С., Кириленко В.М. Электрофизическая аппаратура и электрическая изоляция, М., 1970.
5. Электреты. / Под ред. Г.Сесслера. М., 1983.

Поступила 17.02.03

Summary

Wide using of polymer dielectrics in various branches of modern engineering stimulates the researches of changing these materials properties under the various conditions. Especially it concerned with materials subjected to various external effects. In submitted paper the results of research of charging condition formation in some polymer dielectrics and compound materials under the effect of strong electrical fields and various kinds of electrical discharges in air environment are presented. Correlation between the materials charging processes and their structure and technological preparing conditions are considered. New physical representations about the charging process mechanism in solid dielectric materials, subjected to effects of the strong electrical fields and discharges are extended. Formation the electrical charge of anomaly high density up to $(10^{-7}-10^{-8})$ C/cm² in researched materials and revealing it charge only at heating a material is found out. Opportunities of control the process of charge injection in a material are analyzed.

Э.Н. Ахмедов

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Институт физики Академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан*

Осуществлен процесс электроразрядного синтеза привитого сополимера линейного полиэтилена низкой плотности с нитрилом акриловой кислоты без применения каких-либо катализаторов. Полученный сополимер не содержит нежелательного побочного продукта реакции – гомополимера прививаемого мономера.

Одним из перспективных направлений модификации полимеров является метод прививки сополимеров, который позволяет получать продукты, сочетающие в себе свойства различных по своей природе полимерных материалов. Для достижения желаемого сочетания физико-механических, электрических и эксплуатационных свойств продукта важным является выбор прививаемого мономера. Значительный интерес представляют мономеры акрилового ряда, позволяющие существенно улучшать характеристики полимеров: механическую прочность, адгезию к металлам, стойкость к действию агрессивных сред и т.д. В процессе синтеза привитых сополимеров в присутствии специфических катализаторов практически всегда образуются определенные количества гомополимера прививаемого мономера, отрицательно влияющего на все характеристики привитого полимера [1]. Процесс удаления из состава гомополимера значительно усложняет и удорожает технологию процесса. Это обстоятельство создает серьезное препятствие расширению производства привитых сополимеров и областей их использования.

Поэтому поиск методов получения привитых сополимеров, не содержащих гомополимера прививаемого мономера, а также исключения или ограничения применения катализаторов в процессе реакции, является актуальной научной и практической задачей.

В данной статье излагаются результаты впервые проведенного электроразрядного синтеза привитого сополимера на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и нитрила акриловой кислоты (НАК).

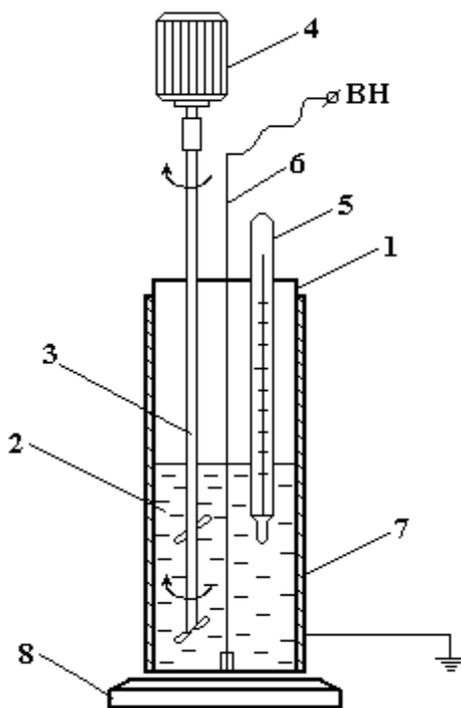
Синтез привитого сополимера проводился в специальном реакторе, конструктивно представляющем собой систему стеклянного цилиндра диаметром 30 мм, вдоль оси которого располагается высоковольтный электрод. Для образования резконеоднородного поля диаметр высоковольтного электрода–провода составлял 0,5 мм, а для образования слабонеоднородного поля в качестве высоковольтного электрода применялся металлический цилиндр диаметром 20 мм. Вторым электродом служила заземленная алюминиевая фольга, покрывающая наружную поверхность цилиндра. Реактор снабжен мешалкой с электродвигателем и электрическим нагревателем. Указанные электродные системы реактора – провод–цилиндр и цилиндр–цилиндр позволяли возбуждать в межэлектродном промежутке электрический разряд барьерного типа при приложении к электродам переменного напряжения (50 Гц) достаточной величины: при резконеоднородном поле $U = 11$ кВ, при слабонеоднородном $U = 17$ кВ.

На рисунке показана принципиальная схема проведения процесса прививки в одном из вариантов – при воздействии электрического разряда в резконеоднородном поле.

Процесс проводился следующим образом. Вначале полимер набухал в бензоле в течение 12 часов, затем в реактор вводился мономер НАК, включались электронагреватель, мешалка, и в межэлектродном промежутке реактора возбуждался электрический разряд барьерного типа. Реакции проводились под воздействием разряда в резко- и слабонеоднородном электрических полях. Длительность каждой реакции 60 минут.

Реакции проходили при температурах (323 – 353) К; массовые соотношения полимера, мономера и бензола составляли: (3 – 7)%, (0,1 – 0,8)% и (92 – 97)% соответственно.

В резконеоднородном электрическом поле при напряжении между электродами 12 кВ ($E_{\max} \approx 10$ МВ/м; $E_{\text{ср}} \approx 0,7$ МВ/м) выход привитого сополимера составлял (85 – 90)%, а при слабонеоднородном электрическом поле при напряжении между электродами 19,5 кВ ($E_{\text{ср}} \approx 4,3$ МВ/м) – (90 – 95)%.

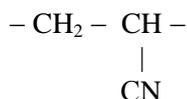


Принципиальная схема прививки в резконеоднородном поле:

1 – реактор (стеклянный цилиндр); 2 – набухший в бензоле ЛПЭНП+НАК; 3 – мешалка; 4 – двигатель; 5 – термометр; 6 – высоковольтный электрод-провод; 7 – алюминиевая фольга; 8 – электронагреватель

При этом процесс реакции синтеза осуществлялся без применения какого-либо традиционного катализатора, его роль фактически выполнял электрический разряд.

По окончании реакции синтеза было однозначно выявлено отсутствие гомополимера мономера, сначала экспресс-методом экстрагирования, а затем, более подробно, путем анализа продукта с помощью спектрофотометра ИК-20. ИК спектры ЛПЭНП и привитого сополимера заметно отличаются интенсивностью полосы в области 2246 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям – CN групп в структурах:



Появление в спектре указанной полосы однозначно свидетельствует о получении привитого сополимера и отсутствии гомополимера [2].

Механизм осуществления реакции прививки сополимера ЛПЭНП и НАК без применения катализаторов с помощью электрических разрядов можно объяснить следующим образом.

Слабосвязанный водородный атом, благодаря комплексному воздействию разряда, отрывается от макромолекулы полиэтилена с образованием макрорадикала. Наличие неспаренного электрона позволяет свободному макрорадикалу с легкостью вступать в реакцию с НАК, образуя привитый сополимер. Так как при электроразрядном иницировании привитой сополимеризации скорость прививки больше, чем скорость гомополимеризации НАК, образуется продукт, который не содержит гомополимера прививаемого мономера [3].

После получения готового продукта реакции электроразрядного синтеза сополимера были исследованы его физико-механические, структурные и диэлектрические характеристики и проведено сравнение их с аналогичными характеристиками обычного промышленного ЛПЭНП.

Измерениями установлено, что сополимер ЛПЭНП, полученный методом электроразрядного синтеза, имеет прочность при разрыве на $\sim 20\%$ выше, а относительное удлинение при разрыве на $20 - 25\%$ ниже, чем промышленный ЛПЭНП.

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что кристалличность привитого сополимера по сравнению с исходным полиэтиленом несколько снижается и одновременно уменьшаются размеры кристаллов.

Экспериментально выяснено, что с увеличением массовой доли прививаемого мономера НАК стойкость продукта к агрессивным средам становится еще более высокой.

Методом дилатометрирования определено, что привитый сополимер имеет меньший «свободный» объем, чем ЛПЭНП.

Для сопоставления диэлектрических характеристик полученного продукта и промышленного ЛПЭНП были определены значения удельного электрического сопротивления (ρ), относительной диэлектрической проницаемости (ϵ), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и электрической прочности ($E_{\text{пр}}$). Сравнение значений этих параметров показали, что образцы привитого и промышленного полиэтилена обладают близкими по значению диэлектрическими характеристиками (см. таблицу).

Диэлектрические характеристики промышленного и привитого сополимера ЛПЭНП

Параметр	Промышленный ЛПЭНП	Привитый ЛПЭНП
ρ , Ом·м	10^{15}	10^{14}
ϵ ,	2,3 – 2,4	3,1
$\text{tg } \delta$ (при 1кГц)	$(2 - 4) \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$E_{\text{пр}}$, МВ/м (при толщине 1 мм)	45 – 55	40 – 45

Выводы

1. Впервые проведена реакция синтеза привитого сополимера с использованием воздействия электрических разрядов барьерного типа без применения каких-либо катализаторов, при этом полученный продукт не содержал гомополимера прививаемого мономера.

2. Выявлено, что полученный электроразрядным синтезом продукт обладает достаточно высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, а также высокой стойкостью к агрессивным средам.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барабанов О.П., Тихомиров Б.И., Галанов О.Н.* Синтез и свойства привитых сополимеров этилен-пропиленового каучука и окситриакриловой кислоты // *Каучук и резина*. 1971. № 9. С. 8 –10.
2. *Джуварлы Ч.М., Бунят-заде А.А., Ахмедов Э.Н.* Синтез привитого сополимера на основе линейного полиэтилена с акрилонитрилом под действием электрического поля // *Сборник статей по электрофизике и электроэнергетике*. Вып. 5. Баку, ЭЛМ, 1997. С. 39 – 40.
3. *Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л.* Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд. 2-е. М., Химия, 1967.

Поступила 29.11.02

Summary

In the work the results of researches of strong electric fields and discharges effect on processes of the grafted polythene synthesis are present. Process of synthesis of the grafted copolymer of low density linear polythene to the acril nitril at the effect of electrical discharge of barrier type without application of the chemical catalyst is developed and carried out. It is shown, that on the offered method the undesirable product of reaction – homopolymer of grafted monomer is not formed. Received product has high physical-mechanical and dielectric properties.
