

УДК 541.64:536.7:542.944.1

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ХЛОРИРОВАНИЯ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Старцев О. В., Вапиоров Ю. М., Ованесов А. С., Абелиов Я. А.,
Донской А. А., Шашкина М. А.

Методами динамической механической спектрометрии, линейной дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в широком диапазоне температур исследовано влияние степени хлорирования на фазовое состояние и свойства хлорсульфированного полиэтилена. Обнаружен спектр релаксационных и фазовых переходов, связанных с проявлением различных типов молекулярного движения. Полученное изменение характера зависимостей различных физических свойств от содержания хлора при критической степени хлорирования, равной 30 ± 2 вес.%, обусловлено полной аморфизацией полимера. На основании анализа аномального изменения температурной области α -релаксации при хлорировании сделан вывод о микроблочной структуре хлорсульфированных полиэтиленов.

В последние годы внимание исследователей привлекают хлорированный и хлорсульфированный полиэтилены (ХПЭ и ХСПЭ), свойства которых изменяются в широких пределах в зависимости от типа исходного ПЭ, условий и степени его хлорирования [1, 2]. Однако несмотря на достаточно подробные исследования, примером которых являются работы [2–5], пока еще окончательно не установлено, какими критериями следует руководствоваться при создании материалов для решения конкретных практических задач. Ответ на этот вопрос можно получить, располагая данными о зависимостях различных свойств ХПЭ и ХСПЭ от степени хлорирования и сульфирования.

В настоящей работе предпринята попытка с помощью анализа динамических механических и теплофизических характеристик в широком интервале температур получить количественную информацию о влиянии степени хлорирования на фазовое состояние и физические свойства ХСПЭ.

Для этой цели синтезировали серию ХСПЭ на основе ПЭВП плотностью $\rho = 0,966 \cdot 10^3$ кг/м³ (14 систем). Содержание хлора, определенного элементным составом, варьировалось от 0 до 59 вес.%, серы – от 0 до 4,4 вес.%. ХСПЭ получали растворением ПЭВП в хлорограническом растворителе при 393–403 К с последующим барботированием через раствор газообразных хлора и сернистого ангидрида. Степени хлорирования и сульфирования зависели от времени воздействия газообразных реагентов.

Основные исследования ХСПЭ выполнены методами динамической механической спектрометрии, линейной дилатометрии и ДСК. С помощью обратного крутильного маятника, работающего в режиме свободно затухающих крутильных колебаний, в интервале температур 77–400 К на частоте ~ 1 Гц измеряли динамический модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ с погрешностями, не превышающими 2–4%, по методике [6]. Точность регулирования и поддержания температуры составляла $\pm 0,5$ К.

Термический коэффициент линейного расширения β определяли на дилатометре модели DL-1500L фирмы «Ulvac-Riko» (Япония) в режиме линейного изменения температуры образца при охлаждении – нагревании со скоростью 3 град/мин. Блок автоматического дифференцирования обеспечивал запись на диаграммной ленте характеристики, пропорциональной величине β , что позволило повысить разрешающую способность методики до $2 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

На автоматическом дифференциальном сканирующем калориметре модели DSC-1500 M фирмы «Ulvac-Riko» записывали кривые наблюдаемых тепловых эффектов на навесках массой $5 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ г в интервале 300–450 К.

Плотность ХСПЭ находили методом гидростатического взвешивания при 293 К.

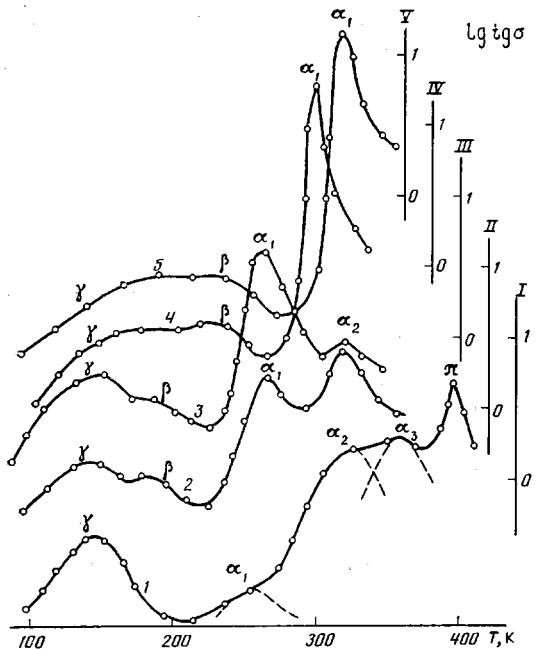


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости $\lg \delta$ ПЭВП (1) и ХСПЭ с содержанием хлора 10 (2), 18 (3), 52 (4) и 59 вес.% (5). Здесь и на рис. 2 номера шкалы соответствуют номеру кривой

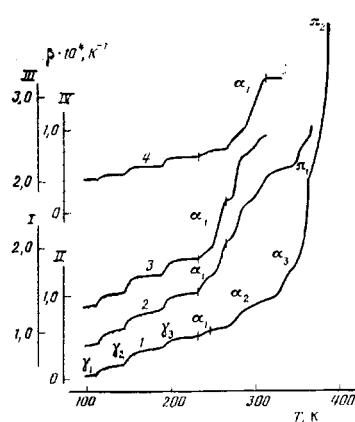


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости β ПЭВП (1) и ХСПЭ с содержанием хлора 10 (2), 18 (3) и 59 вес.% (4)

На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и β ПЭВП и ХСПЭ с различной степенью хлорирования. На зависимостях $\operatorname{tg} \delta - T$ и $\beta - T$ ПЭВП наблюдается спектр релаксационных и фазовых переходов, связанных с проявлением различных типов молекулярного движения, хорошо согласующийся с литературными данными [7, 8]. В частности, на графике $\operatorname{tg} \delta - T$ видны максимумы потерь при 155 (γ -релаксация), 250 К (α_1 -релаксация), слабо разрешающиеся α_2 - и α_3 -пика при 320 и 355 К, π -максимум $\operatorname{tg} \delta$ при 400 К. Зависимость $\beta - T$ оказалась более чувствительной к проявлению молекулярной подвижности. Как видно из рис. 2 (кривая 1), в низкотемпературной области γ -максимуму механических потерь соответствуют три отчетливо выраженных перехода γ_1 , γ_2 , γ_3 при 112, 146 и 190 К соответственно. Природа этих переходов изучена достаточно подробно [7, 8]. Процессу расстекловывания аморфной прослойки, наблюдаемому в линейном ПЭ в виде слабого α_1 -максимума механических потерь, соответствует α_1 -переход на графике $\beta - T$ при 233 К. Мультиплетный релаксационный процесс, обусловленный подвижностью в кристаллитах (α_2 - и α_3 -пика на графике $\operatorname{tg} \delta - T$ также хорошо прослеживается на зависимости $\beta - T$ при 272 и 328 К (начало переходов)). Переходы π_1 и π_2 при 363 и 405 К показывают сложный характер плавления кристаллической фазы ПЭВП. Следует отметить, что температуры перечисленных переходов для серии параллельных образцов хорошо воспроизводятся (± 1 К).

Хлорсульфирование существенно изменяет спектр релаксационных процессов и фазовых переходов ПЭВП. Не вдаваясь в подробный анализ всей совокупности релаксационных процессов, остановимся более подробно на области расстекловывания аморфной фазы полимера.

С увеличением содержания хлора интенсивность α_1 -пика и скачок $\Delta \beta_{\alpha_1}$ заметно возрастают, уменьшается высота α_2 - и α_3 -максимумов механических потерь (рис. 1, 2), что свидетельствует об аморфизации полимера. Вывод об уменьшении степени кристалличности при хлорсульфиро-

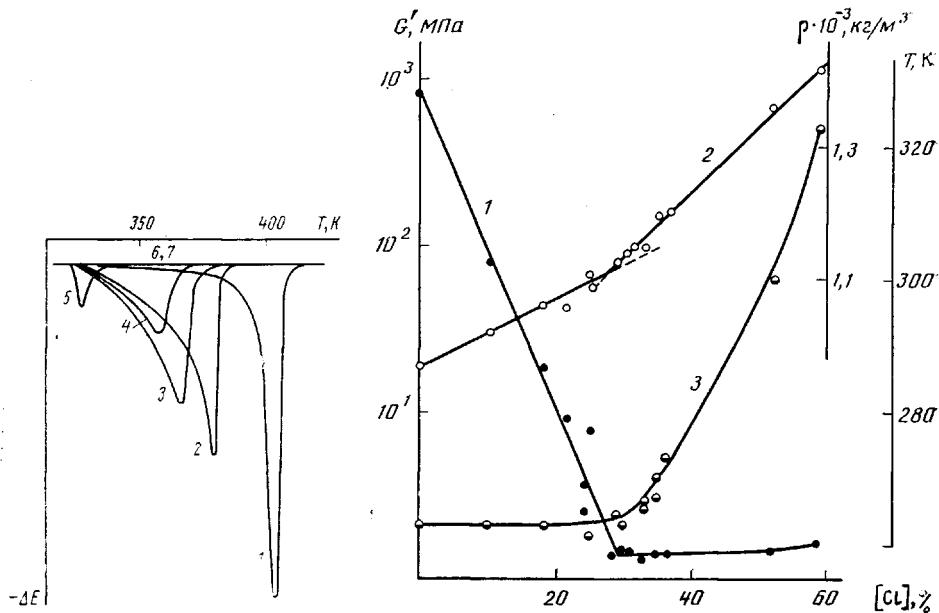


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кривые ДСК области плавления кристаллической фазы ПЭВП (1) и ХСПЭ с содержанием хлора 10 (2); 18 (3); 21,3 (4); 29,2 (5); 30,8 (6) и 59,2 вес.% (7). $\times 0,125$ (1); 0,5 (2); 1 (3, 4) и 5 (5)

Рис. 4. Зависимости G' (1), ρ (2) и $T_{\text{г}} \delta_{\alpha_1}$ (3) ХСПЭ от содержания хлора

вании подтверждается также данными ДСК (рис. 3). В ПЭВП (кривая 1) эндопик плавления кристаллической фазы фиксируется при 406 ± 2 К. С увеличением весового содержания хлора в ХСПЭ этот пик изменяет свою форму, смещается к более низким температурам, уменьшается по высоте и при концентрации хлора 30 ± 2 вес.% полностью вырождается.

Следствием аморфизации ХСПЭ является резкое уменьшение G' , измеренного при температуре, соответствующей низкотемпературной границе высокоэластического состояния аморфной прослойки (рис. 4, кривая 1). Наибольшее значение G' имеет ПЭВП, но по мере увеличения содержания хлора в полулогарифмических координатах наблюдается линейное понижение G' от 800 МПа в ПЭВП до 1,3 МПа при критическом содержании $\text{Cl} = 30 \pm 2$ вес.%. При дальнейшем увеличении его содержания G' остается практически неизменным (в пределах погрешности измерений возрастает до 1,6 МПа). Зависимость G' — содержание хлора хорошо аппроксимируется соотношением

$$G' = G'_0 e^{-kw}, \quad (1)$$

в котором G'_0 — динамический модуль сдвига ПЭВП; w — содержание хлора, изменяющееся от 0 до w ; k — константа, равная $9,33 \pm 0,03$.

Другая макроскопическая характеристика ХСПЭ — плотность — также меняет характер зависимости от w при $w=w_1$. Как видно из рис. 4 (кривая 2), плотность возрастает по закону

$$\rho = \rho_0 + qw, \quad (2)$$

где $\rho_0 = 0,966 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ — плотность ПЭВП, а наклон прямой в координатах w — ρ , определяемый величиной $q = 0,485 \cdot 10^3$ кг/м³ на начальном участке, увеличивается при $w > w_1$ ($q = 1,0 \cdot 10^3$ кг/м³).

Закономерностям, подобным (1) и (2) подчиняются также скачки скорости звука и коэффициента линейного термического расширения в области расстекловывания (на рис. 4 не показано), другие характеристики. Таким образом, при возрастании w происходит изменение фазового состояния ХСПЭ. Частично кристаллический ПЭВП превращается в полностью аморфный полимер при $w_1 = 30 \pm 2$ вес.%. Характер зависимостей

ряда макроскопических характеристик от w качественно изменяется при $w \geq w_1$.

Известно, что при высоких степенях хлорирования ХПЭ температура стеклования монотонно повышается с ростом w [3–5]. Такая же закономерность прослеживается в наших экспериментах как по результатам динамических механических измерений ($T_{tg}\delta_{\alpha_1}$ – рис. 4, кривая 3), так и по дилатометрии (T_{α_1} – рис. 2) при $w > w_1$. Однако при $w \leq w_1$ нами впервые обнаружено непонятное на первый взгляд постоянство этих характеристических температур. Ранее для других частично кристаллических модифицированных полиэтиленов также наблюдалась подобные закономерности [9, 10].

Для объяснения обнаруженной «аномалии» следует предположить, что образующиеся при синтезе группы CHCl и CHSO_2Cl распределяются не статистически, а в виде микроблоков. Такие последовательности хлорсодержащих фрагментов основной цепи будут вызывать частичное расслоение аморфной фазы при стекловании ХСПЭ. В данном случае становится понятным постоянство температуры начала α_1 -перехода на дилатограммах при 233 К вплоть до самых высоких степеней хлорирования. Доказательством этого предположения является уменьшение скачка $\Delta\beta_{\alpha_1}$ при увеличении w (низкая величина $\Delta\beta_{\alpha_1}$ в ПЭВП обусловлена высокой степенью кристалличности полимера [7, 8]). Из-за наличия интенсивных релаксационных процессов (α_2 , α_3) в кристаллической фазе ХСПЭ до $w \leq w_1$ область расстекловывания аморфных участков, обогащенных группами CHCl и CHSO_2Cl не выявляется, но становится хорошо различимой в полностью аморфном ХСПЭ на кривых $\beta - T$ (рис. 2).

В заключение отметим, что изменение содержания серы в составе ХСПЭ от 0 до 4,4 вес.% не является существенным фактором, влияющим на свойства синтезированных полимеров, поскольку корреляций, подобных рассмотренным выше, найти не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Донцов А. А., Лозовин Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М., 1979. 746 с.
2. Ренкин Г. М. // Пласт. массы. 1984. № 11. С. 20.
3. Walsh D. J., Higgins J. S., Rostami S. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 388.
4. Zhikuan C., Ruona S. // Polymer. 1983. V. 24. № 10. P. 1279.
5. Sobottka J. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. N. 10. S. 647.
6. Старцев О. В., Вапироев Ю. М., Кирицев П. Н. // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических полимеров/Под ред. Тавадзе Ф. Н. М., 1985. С. 193.
7. Баргенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
8. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1951.
9. Никольский В. Г., Тертерян Р. А., Лифшиц С. Д., Миронов Н. А., Фролова Т. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 7. С. 514.
10. Кирилов В. Н., Тертерян Р. А., Абелиов Я. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 6. С. 467.

Поступила в редакцию
14.IV.1986

INFLUENCE OF DEGREE OF CHLORINATION ON THE PHASE STATE OF CHLOROSULFINATED POLYETHYLENE

Startsev O. V., Vapirov Yu. M., Ovanesov A. S., Abeliov Ya. A.,
Donskoi A. A., Shashkina M. A.

Summary

The influence of the degree of chlorination on the phase state and properties of chlorosulfinated PE has been studied by dynamic mechanical spectrometry, linear dilatometry and DSC methods in the wide temperature range. The spectrum of relaxational and phase transitions related with various types of molecular motion is discovered. The obtained change of the character of dependences of various physical properties on chlorine content for the critical degree of chlorination being equal to 30 ± 2 weight % is a result of total amorphization of a polymer. From analysis of the anomalous change of the temperature range of α -relaxation after chlorination the microblock structure of chlorosulfinated PE is concluded.