

© 1992 г. Г. М. БАРТЕНЕВ, В. А. ЛОМОВСКОЙ, Н. Ю. КАРАНДАШОВА

## СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ И ОСОБЕННОСТИ α-ПЕРЕХОДА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Предложен метод расчета непрерывного спектра времен релаксации, эквивалентного функции Кольрауша, в области стеклования ( $\alpha$ -релаксация) по данным спектров внутреннего трения. Рассчитаны спектры времен релаксации непластифицированного ( $T_c=109^\circ$ ) и пластифицированного ( $T_c=78^\circ$ ) ПММА в интервале 100–230° по данным динамических методов исследования. Показано, что спектры времен релаксации с введением пластификатора сужаются. Параметр, характеризующий ширину непрерывного спектра времен релаксации, не зависит от температуры до 140°, а затем уменьшается в результате изменения структуры полимера, вызванной термодеструкцией. Предложен метод оценки степени микронеоднородности аморфных полимеров.

На спектрах внутреннего трения ПММА [1] среди других релаксационных переходов наблюдается сильно выраженный  $\alpha$ -максимум, связанный с замораживанием сегментальной подвижности и переходом из высокоэластического в стеклообразное состояние. В приближении дискретного спектра времен релаксации [2, 3] этот релаксационный процесс характеризуется одним главным временем релаксации  $\tau_\alpha$ , соответствующим  $\alpha$ -максимуму механических потерь. Такой процесс с одним временем релаксации напряжения с той особенностью, что энергия активации процесса  $U_\alpha$  зависит от температуры. Однако известно, что в целом  $\alpha$ -процесс релаксации не является экспоненциальным и более точно описывается функцией распределения времен релаксации, оставаясь в то же время линейным вязкоупругим процессом.

Для описания  $\alpha$ -процесса релаксации в работах Каргина и Слонимского [4–6] была предложена модель макромолекулы, из которой рассчитан спектр времен релаксации. Соответственно Готлибом и Дарипским [7] было предложено распределение времен релаксации вида

$$H(\tau)=C\tau^{-b}, \quad (1)$$

где  $C$  – постоянная,  $\tau$  – время релаксации ( $0 < \tau < \infty$ ). Теория Рауза [2, 8] на основе модели субцепей приводит к тому же распределению. Тобольским [9] была предложена функция распределения времен релаксации для линейных полимеров в координатах  $\lg H(\tau)-\lg \tau$  в виде распределения «клип – ящик», где «клип» отображает участок функции распределения  $\alpha$ -процесса.

Как показано Слонимским [10], релаксация напряжения в полимерах в области стеклования и выше может быть описана функцией типа Кольрауша [11]

$$\sigma=\sigma_0 \exp{-(t/a)^b}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  ( $0 < b \leq 1$ ) – константы при заданных температуре и давлении. При этом  $a$  соответствует  $\tau_\alpha$  [12], а  $\tau_\alpha$  соответствует температуре  $\alpha$ -перехода  $T_\alpha$  (рис. 1). Наличие дробной степени в функции Кольрауша свидетельствует о том, что процесс, описываемый этой функцией, характеризуется непрерывным спектром времен релаксации [13]. Жиляр и Де Баст [14] показали, что непрерывный спектр времен релаксации для неорганических стекол можно построить по данным релаксации напряжения, используя численные методы.

В настоящей работе проанализированы спектры внутреннего трения и соответствующие им непрерывные спектры времен релаксации при раз-

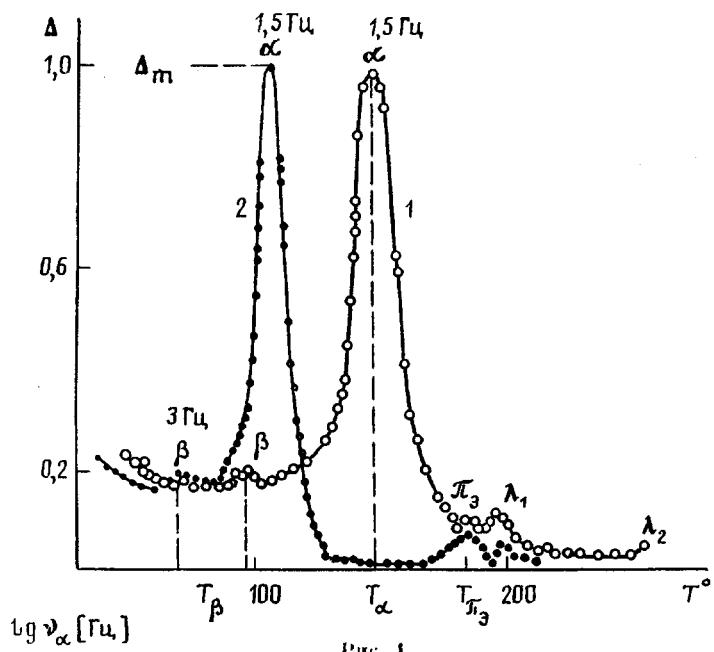


Рис. 1

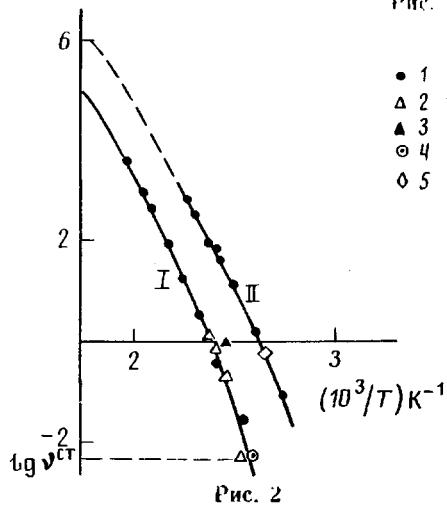


Рис. 1. Спектры внутреннего трения ПММА:  
1 – непластифицированный, 2 – пластифицированный (15% дибутилфталата).  $\Delta$  – логарифмический декремент затухания ( $\alpha$ -пики получены при частоте  $v = 1,5$  Гц или  $\omega = 9,4$  с<sup>-1</sup>)

Рис. 2. Температурно-частотные зависимости  $\alpha$ -перехода в ПММА (I) и пластифицированном ИММА (II): 1 – наши данные; 2 – данные Бартенева [1]; 3 – Ватермана [15] и Недервеена [16]; 4 – Перенечко [17]; 5 – Колла [18]

личных температурах и частотах для непластифицированного и пластифицированного аморфного ИММА<sup>1</sup> ( $M_w = 5 \cdot 10^6$ ). Исследование спектров внутреннего трения проводили динамическими методами в вакууме и в интервале температур  $-100 \dots +300^\circ$ ; диапазон частот находился в пределах от  $10^{-2}$  до  $5 \cdot 10^3$  Гц. Скорость сканирования температуры составляла 2 град/мин.

Из спектров внутреннего трения в области  $\alpha$ -релаксации (рис. 1) следует, что введение пластификатора (15% дибутилфталата) вызывает смещение  $\alpha$ -максимума к низким температурам и сужению этого пика. Для пластифицированного ПММА температура  $T_\alpha = 107^\circ$ , для непластифицированного  $T_\alpha = 148^\circ$  (частота  $v = 1,5$  Гц). Полуширина  $\alpha$ -пика сужается от  $\Delta T = 20$  К (ПММА) до  $\Delta T = 13$  К (пластифицированный ПММА).

В одном из методов (свободнозатухающие крутильные колебания) механические потери характеризуются логарифмическим декрементом зату-

<sup>1</sup> Образцы ПММА получены из НИИ химии и технологии полимеров им. В. А. Карагина.

хания  $\Delta$ , а в другом (вынужденные резонансные крутильные колебания) — фактором потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , где  $\delta$  — угол сдвига фаз ( $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ ,  $G'$  — динамический модуль сдвига,  $G''$  — модуль потерь, а  $G' = G' + iG''$  — комплексный модуль сдвига).

В уравнении (2) константа  $a = \tau_\alpha$  имеет размерность времени релаксации, и ее зависимость от температуры определяет температурную зависимость скорости релаксации напряжения. Можно предположить далее, что температурная зависимость  $\tau_\alpha$  подчиняется уравнению типа уравнения Больцмана — Аррениуса

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp(U_\alpha/kT) \quad (3)$$

с энергией активации  $U_\alpha$ , зависящей от температуры. В этом уравнении  $B_\alpha$  — предэкспоненциальный коэффициент. Частота перехода  $v_\alpha = c_i/2\pi\tau_\alpha$  определяется уравнением

$$v_\alpha = v_0 \exp(-U_\alpha/kT), \quad (4)$$

где  $v_0 = c_i/2\pi B_\alpha$ , а безразмерный коэффициент  $c_i = 10$  согласно работе [2].

Для исследуемых полимеров в координатах  $\lg v_\alpha - 1/T$  (рис. 2) наблюдаются нелинейные температурно-частотные зависимости, характерные для аморфных полимеров. Кроме наших данных, приведены отдельные результаты других авторов [15–18].

Экстраполяция температурно-частотных зависимостей на ось ординат ( $T \rightarrow \infty$ ) численным методом регрессии [19] позволяет определить значение предельной частоты  $v_0$ , которая связана с предэкспоненциальным коэффициентом  $B_\alpha$ . Для обоих материалов  $v_0 = 3,2 \cdot 10^{11}$  Гц ( $\lg v_0 = 11,5$ ), что соответствует  $B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12}$  с ( $\pm 20\%$ ), т. е. константе, характерной для всех гибкоцепных полимеров [2, 3]. Совпадение  $B_\alpha$  для непластифицированного и пластифицированного ПММА свидетельствует о том, что в обоих случаях в процессе релаксации участвуют одни и те же кинетические единицы — сегменты.

Температурную зависимость энергии активации  $U_\alpha$  можно рассчитать по известному уравнению Фогеля — Фульчера — Таммана

$$U_\alpha(T) = U_\infty / (1 - T_0/T), \quad (5)$$

где  $U_\infty = kC_1C_2$  — значение энергии активации при высоких температурах ( $T \rightarrow \infty$ ),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T_0 = T_c - C_2$ , где  $T_c$  — стандартная температура стеклования,  $C_1$  и  $C_2$  — константы уравнения Вильямса — Ланделла — Ферри. Для расчета температурной зависимости энергии активации необходимо определить значения констант  $U_\infty$  и  $T_0$ .

В релаксационной спектрометрии [2, 3] принято считать стандартным временем релаксации  $\tau^{\text{ст}} = 3 \cdot 10^2$  с, которое соответствует эквивалентной стандартной частоте  $v^{\text{ст}} = c_i/2\pi\tau^{\text{ст}} = 5,3 \cdot 10^{-3}$  Гц. На рис. 2 этому значению частоты  $v^{\text{ст}}$  соответствует стандартная температура стеклования  $T_c = 109^\circ$  для ПММА и  $T_c = 78^\circ$  для пластифицированного ПММА. Энергия активации по экспериментальным данным может быть рассчитана при различных частотах  $v$  и соответствующих температурах  $\alpha$ -перехода по следующей формуле релаксационной спектрометрии:

$$U_\alpha = 2,3kT_\alpha \lg \frac{c_i}{2\pi v B_\alpha} \quad (6)$$

При стандартной температуре  $T_\alpha^{\text{ст}}$ , равной  $T_c$ , энергия активации для непластифицированного ПММА  $U_\alpha^{\text{ст}} = 101$  кДж/моль, а для пластифицированного — 92 кДж/моль. Так как частоты и экспериментальные значения  $T_\alpha$  известны, по уравнению (6) можно найти численные значения энергии активации  $\alpha$ -процесса при различных температурах. Далее из

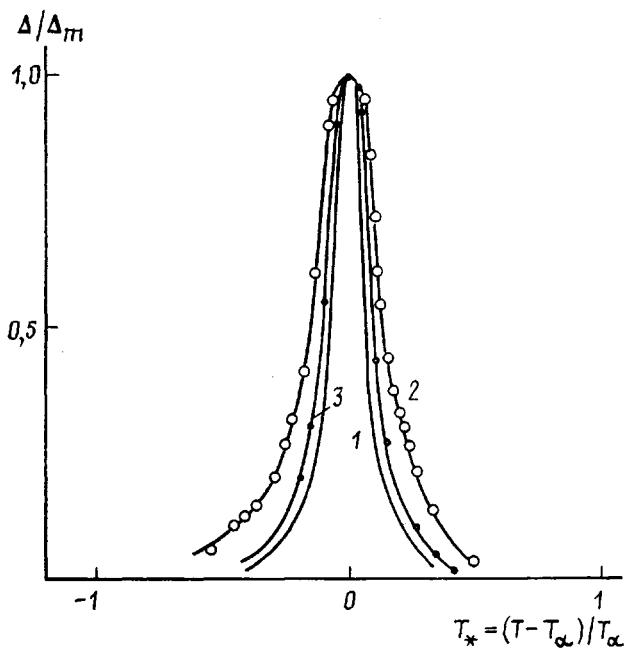


Рис. 3. Зависимость относительного логарифмического декремента затухания  $\Delta/\Delta_m$  от приведенной температуры  $T_* = (T - T_\alpha)/T_\alpha$  для  $\alpha$  процесса релаксации при частоте  $v = 9,4 \text{ Гц}$ ; 1 - кривая, рассчитанная для стандартного линейного тела; 2, 3 - кривые, построенные по экспериментальным данным для ПММА ( $T_\alpha = 421 \text{ K}$ ) и пластифицированного ПММА ( $T_\alpha = 380 \text{ K}$ ) соответственно

прямых в координатах  $1/U_\alpha - 1/T_\alpha$  находим константы уравнения (5). Для ПММА  $U_\alpha = 37,5 \text{ кДж/моль}$  и  $T_\alpha = 250 \text{ K}$ , а для пластифицированного ПММА  $U_\alpha = 45,5 \text{ кДж/моль}$  и  $T_\alpha = 168 \text{ K}$ . После подстановки зависимости (5) в уравнение (3) можно найти аналитическую температурную зависимость  $\tau_\alpha$  для каждого материала. Время релаксации  $\tau_\alpha$ , соответствующее  $T_\alpha = 148^\circ$  и энергии  $U_\alpha = 89 \text{ кДж/моль}$  для ПММА и температуре  $T_\alpha = 107^\circ$  и энергии  $U_\alpha = 82 \text{ кДж/моль}$  для пластифицированного ПММА (частота  $v = 1,5 \text{ Гц}$ ), определяемое по уравнению (3), равно  $\tau_\alpha = 0,98 \text{ с}$ . Совпадение времени  $\tau_\alpha$  для ПММА и пластифицированного ПММА при частоте  $v = 1,5 \text{ Гц}$  подтверждается расчетом из соотношения  $\tau_\alpha = c/2\pi v$ .

Сравним экспериментальные кривые механических потерь с теоретической кривой механических потерь для процесса, описываемого одним временем релаксации  $t = \tau_\alpha$ . Из модели стандартного линейного тела с одним временем релаксации  $\tau_\alpha$ , согласно работам [13, 20], следует

$$\Delta = \Delta_m \cdot \left( \sinh \frac{\pi}{2} \sqrt{v^2 \tau_\alpha^2 + 1} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $\Delta_m$  - максимальное значение пика механических потерь,  $v$  - частота. Сравнение расчетной кривой внутреннего трения по формуле (7) с экспериментальными кривыми для ПММА и пластифицированного ПММА (рис. 3) показывает, что экспериментальные кривые шире, чем теоретическая. Из этого следует, что реальный  $\alpha$ -процесс описывается не одним временем релаксации, а непрерывным спектром времен релаксации.

В наших опытах испытание образцов на кручение производили в области линейной вязкоупругости, когда напряжение практически не влияет на времена релаксации и энергию активации релаксационного процесса. Это подтверждается следующим расчетом. Так, согласно уравнению Алекс-

сандро — Гуревича, силовое изменение энергии активации сегментальной подвижности  $U_a$ : при больших напряжениях выражается линейной зависимостью  $U_a = U_a - a_0 \sigma$ . При малых напряжениях с энергией активации  $U_a = U_a$ , которая и фигурирует в релаксационной спектрометрии полимеров при исследовании их релаксационных свойств в области линейной вязкоупругости. Постоянная  $a_0$  представляет собой объем кинетической единицы, в данном случае — сегмента (согласно работе [21]  $a_0 \approx 10^{-21} \text{ см}^3$ ). Произведение  $a_0 \sigma$  достаточно велико в стеклообразном состоянии, что приводит к явлению вынужденной высокоэластичности. В высокоэластическом состоянии напряжение  $\sigma$  столь мало, что произведение  $a_0 \sigma$  — очень малая величина, заметно не влияющая на энергию активации.

Для расчета максимального напряжения сдвига при кручении образца возьмем значение модуля сдвига, характерное для стеклообразного состояния ( $G = 700 \text{ МПа}$ ). При кручении образца на угол  $\varphi = 2^\circ$  рассчитанное напряжение сдвига равно  $\sigma = 0,17 \text{ МПа}$ . Следовательно,  $a_0 \sigma = 0,1 \text{ кДж/моль}$ , что составляет 0,1% от энергии активации ПММА  $U_a = 101 \text{ кДж/моль}$ . Полученное значение изменения энергии активации пре-небрежимо мало, поэтому процессы механической релаксации можно описать уравнением линейной вязкоупругости Больцмана

$$\sigma(t) = G_0 \epsilon(t) - \int_0^t f(t-\theta) \epsilon(\theta) d\theta. \quad (8)$$

где  $t$  — текущее время;  $\theta$  — время, отражающее историю деформирования материала за период от 0 до  $t$  ( $\theta$  — переменная,  $t$  — параметр интегрирования);  $f(\theta)$  — ядро интегрального уравнения (функция релаксации) и имеет размерность напряжения, деленного на время ( $\theta = t - \theta$ ). По физическому смыслу модуль сдвига  $G_0$  является гуковским или мгновенным модулем  $G_0 = \sigma_0 / \epsilon_0$ , при  $t=0$ . При описании релаксации напряжения в неорганических стеклах и полимерах в качестве ядра часто используется функция Кольрауша в виде протяженной (растянутой) экспоненты

$$f(\theta) = C_0 \exp\{-(\theta/a)^b\} \quad (9)$$

Здесь  $C_0 = G_0/a$ , а коэффициент  $b$  изменяется в пределах  $0 < b \leq 1$ . Параметр  $a = \tau_a$  часто ошибочно считают временем релаксации. Только в том случае, когда коэффициент  $b=1$ , параметр  $a$  становится дискретным максвелловским временем релаксации. Дробная экспонента в этом случае переходит в обычную экспоненциальную функцию Максвелла и функция релаксации становится равной  $f(\theta) = (G_0/\tau) \exp(-\theta/\tau)$ .

При исследовании диэлектрической релаксации Вильямс и Уоттс [22] предложили ту же функцию, что и Кольрауш для механической релаксации. Аскадским [23] был предложен метод получения других ядер релаксации, основанный на рассмотрении термодинамических функций и их изменения в ходе процесса релаксации.

В физике полимеров при обработке экспериментальных данных принято оперировать с функцией распределения времен релаксации  $H(\tau)$  с размерностью Па·с. Тогда ядро интегрального уравнения (8) имеет вид

$$f(\theta) = \int_0^\infty \frac{H(\tau)}{\tau^2} e^{-\theta/\tau} d\tau, \quad (10)$$

где  $f(\theta)$  имеет размерность Па/с. Если перейти к нормированной функции распределения  $\rho(\tau) = H(\tau)/G_0 \tau$ , то ядро интегрального уравнения запишется в виде

$$f(\theta) = G_0 \int_0^\infty \frac{\rho(\tau)}{\tau} e^{-\theta/\tau} d\tau. \quad (11)$$

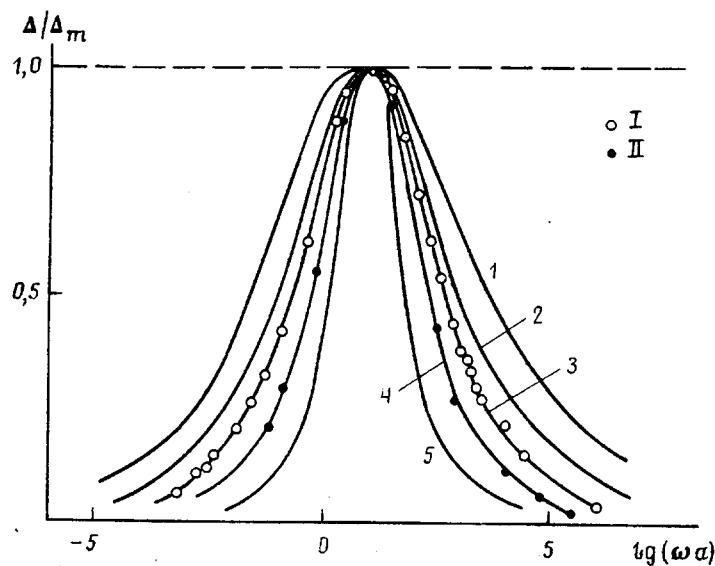


Рис. 4. Частотные спектры внутреннего трения в области  $\alpha$ -релаксации, построенные по уравнению (15) для значений параметра  $b=0,5$  (1); 0,7 (2); 0,8 (3); 0,9 (4) и 1,0 (5). Точки I и II, приведенные соответственно для ИММА и классифицированного ИММА, получены из данных по  $\Delta$  и  $\Delta_m$  при заданной частоте  $\omega=2\pi=1,5$  Гц при различных температурах в области  $\alpha$ -релаксации

где условием нормировки распределения является

$$\int_0^\infty \rho(\tau) d\tau = 1$$

Если распределение  $\rho(\tau)$  соответствует функции Кольрауша, то это означает, что для уравнений (9) и (11) имеет место тождество

$$G_0 \int_0^\infty \frac{\rho(\tau)}{\tau} e^{-\delta/\tau} d\tau = (G_0/a) \exp\{-(\delta/a)^b\} \quad (12)$$

Функцию  $\rho(\tau)$  аналитически выразить невозможно, поэтому ее строят в результате численных расчетов. Для этого применяется представление  $\rho(\tau)$  в виде ряда [14]

$$\rho(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (\tau/a)^{nb}}{n! \Gamma(-nb)} \quad (13)$$

Здесь  $a=\tau_a$  — константа, зависящая от температуры по уравнениям (3) и (5);  $\tau$  — непрерывное время релаксации ( $0 < \tau < \infty$ );  $\Gamma$  — гамма-функция;  $b$  — коэффициент, характеризующий ширину функции распределения времени релаксации.

Для определения значения параметра  $b$  по данным спектров внутреннего трения строятся расчетные зависимости вида  $\operatorname{tg} \delta / \operatorname{tg} \delta_m = \Delta / \Delta_m$  для различных заданных численных значений  $b$  и параметра  $a=\tau_a(T)$ . Для расчета частотных спектров внутреннего трения в уравнении Больцмана в качестве ядра релаксации используем функцию Кольрауша (9). Тогда при синусоидальной деформации сдвига уравнение Больцмана (8), со-

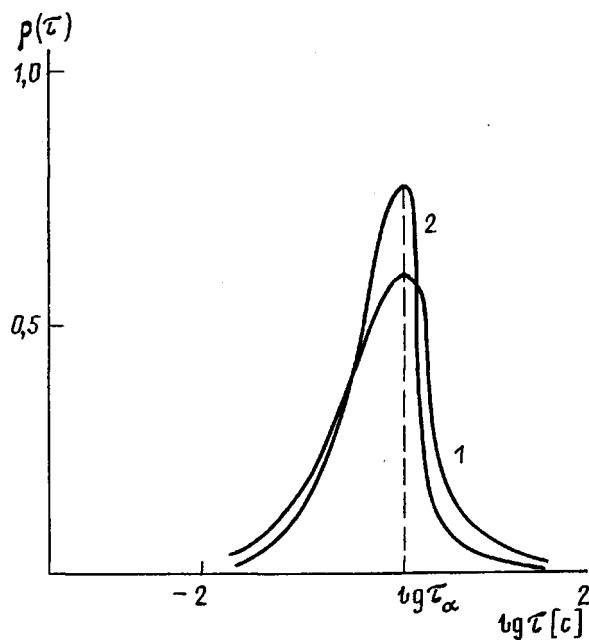


Рис. 5. Непрерывные нормированные спектры времен релаксации  $\rho(\tau)$ , рассчитанные по формуле (13) при  $\nu=1,5$  Гц. 1 - ПММА при  $b=0,8$  и  $a=0,98$  с ( $T=148^\circ$ ); 2 - пластифицированный ПММА при  $b=0,9$  и  $a=0,98$  с ( $T=107^\circ$ )

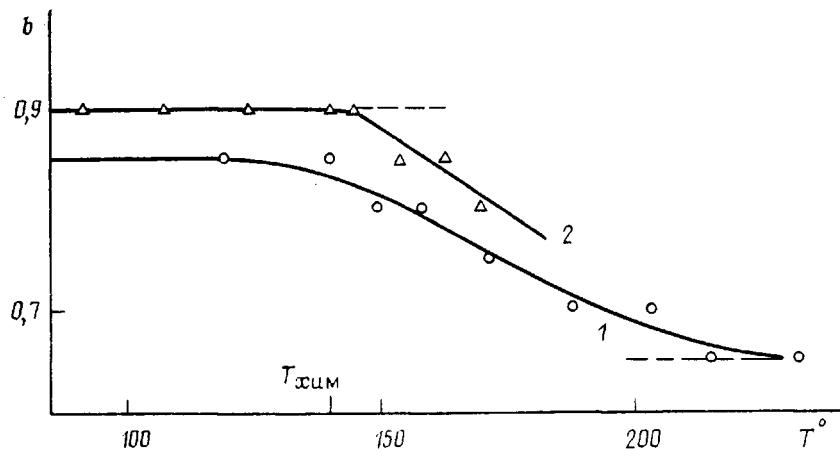


Рис. 6. Температурные зависимости параметра  $b$  уравнения Кольрауша для ПММА (1) и пластифицированного ПММА (2)

гласно работе [24], можно представить в виде суммы

$$G''(0) = G_0'' + iG_0' = G_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (na)^{n+1}}{b} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{b}\right)}{\Gamma(n+1)} \times \\ \times \left[ \cos \frac{\pi}{2}(n+1) + i \sin \frac{\pi}{2}(n+1) \right]. \quad (14)$$

где  $G^*(\omega)$  – комплексный модуль сдвига, зависящий от частоты  $\omega=2\pi\nu$ . По действительной  $G'(\omega)$  и мнимой  $G''(\omega)$  составляющим комплексного модуля находятся частотные зависимости логарифмического декремента затухания  $\Delta=\pi(G''/G')$ . На рис. 4 представлены при различных значениях параметра  $b$  соответствующие теоретические зависимости  $\Delta/\Delta_m$  от  $\lg \omega a$

$$\Delta/\Delta_m = \pi G''(\omega a)/G'(\omega a) \quad (15)$$

при заданной частоте  $\omega=2\pi\nu=9,4 \text{ с}^{-1}$ . Кроме кривых, на рис. 4 приведены отдельные точки из экспериментальных  $\alpha$ -максимумов на рис. 1 при частоте  $\omega=9,4 \text{ с}^{-1}$ . Эти точки соответствуют различным температурам, которым в свою очередь соответствуют разные значения параметра  $a=\tau_\alpha(T)$ , рассчитываемого по уравнениям (3) и (5). Эти точки как для ПММА, так и для пластифицированного ПММА располагаются на теоретических кривых, соответствующих значениям параметра  $b=0,8$  (ПММА) и  $0,9$  (пластифицированный ПММА).

Рассчитанные при указанных значениях параметра  $b$  непрерывные спектры времен релаксации  $\rho(\tau)$  по уравнению (13) представлены на рис. 5. Как видно, спектр для ПММА шире, чем для пластифицированного ПММА. Параметр  $a$  в обоих случаях равен  $a=0,98 \text{ с}$  ( $a=c_i/2\pi\nu$ ) при  $\nu=1,5 \text{ Гц}$ . Это значение параметра  $a$  соответствует разным температурам  $T_\alpha=148^\circ$  для ПММА и  $T_\alpha=107^\circ$  для пластифицированного ПММА (при  $\nu=1,5 \text{ Гц}$ ), в силу того что энергия активации  $U_\alpha$  различна для обоих материалов.

Сужение спектра  $\rho(\tau)$  при переходе от ПММА ( $b=0,8$ ) к пластифицированному ПММА ( $b=0,9$ ) связано с тем, что спектр времен релаксации по уравнению (13), соответствующий функции релаксации Кольрода-Уша, при  $b \rightarrow 1$  переходит в  $\delta$ -функцию, т. е. описывается одним дискретным временем релаксации (максвелловским). Приближение параметра  $b$  к единице можно интерпретировать как переход к более микронеоднородной структуре материала.

Для исследуемых материалов параметр  $b$  определен при различных частотах и температурах. Полученная в результате температурная зависимость параметра  $b$  приведена на рис. 6, из которого следует, что для обоих материалов до  $T=T_{\text{хим}}=140^\circ$   $b$  не зависит от температуры, что связано с неизменностью структуры полимера в этой области температур. При температурах выше  $140^\circ$  параметр  $b$  уменьшается, вероятно, из-за термодеструкции полимера и увеличения микронеоднородности ПММА, например за счет увеличения числа концов полимерных цепей в результате термодеструкции. По-видимому, деструкция макромолекул идет по слабым химическим С–С-связям цепей [25] и завершается при  $220^\circ$ , когда они исчерпываются и остаются только прочные химические С–С-связи. Поэтому выше  $220^\circ$  параметр  $b$  достигает вновь постоянного значения  $b=0,65$ .

Таким образом, на параметр  $b$ , характеризующий структурную однородность ПММА, влияет как введение пластификатора, так и процесс химической деструкции, но влияние это противоположно. При введении пластификатора параметр  $b$  увеличивается, стремясь к единице, а в результате процесса деструкции параметр  $b$  уменьшается. Из полученных данных следует, что параметр  $b$  может служить в качестве показателя микронеоднородности аморфных полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1983. 288 с.
3. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990. 432 с.
4. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. // Проблемы науки о полимерах. Избранные труды акад. В. А. Каргина. 1986. С. 96.

5. Барсук В. А., Слонимский Г. Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23, № 5. С. 563.
6. Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13, № 2. С. 450.
7. Соганб В. Я., Даринский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11, № 11. С. 2400.
8. House R. E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
9. Тебольский А. В. Свойства и структура полимеров / Пер. с англ. Слонимского Г. Л., Бартенева Г. М. М., 1964. С. 322.
10. Слонимский Г. Л. // Журн. техн. физики. 1939. Т. 9. № 20. С. 1791.
11. Kohlrausch F. // Annales der physik und chemie (Poggendorf). 1863. zweite Serie. B. 119. S. 337.
12. Colmenero J. J. Non-Crystalline Solids. 1991. V. 131–133. Pt. 2. P. 860.
13. Гольберг И. И. Механическое поведение полимерных материалов. М., 1970.
14. De Bast L., Gilard P. // C. R. Rech. Trax. Cent. Sci. Ind. Belge du Verre. 1969. V. 36. 192 р.
15. Watermann H. A. // Rheol. Acta. 1977. V. 16. № 1. P. 31.
16. Vederhoen C. J., Van der Wal C. W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. № 4. P. 316.
17. Переpeчко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
18. Call W. G., McCrum N. G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 2. P. 189.
19. Читтекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений / Пер. с англ. под ред. Гюнтера И. М. Л., М., 1933. 354 с.
20. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М., 1969. 330 с.
21. Бартенев Г. М., Сидорова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 7. С. 1510.
22. Williams B. G., Wotts D. C., Den S. B., North A. M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 1323.
23. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. Т. 3. С. 403.
24. Махаров В. Н., Балашов Ю. С. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 1. С. 74.
25. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.

Институт физической химии  
Российской академии наук.  
Москва

Поступила в редакцию  
29.11.91

УДК 541.64:542.938:547.322

© 1992 г. В. Н. БУЛАНЦЕВА, Е. М. БЕРЕЗИНА, Е. Б. ЧЕРНОВ,  
А. Г. ФИЛИМОШКИН

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Предложен механизм взаимодействия с водой сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида. Показано, что наряду с известной реакцией раскрытия сукцинатангидридных циклов, происходит выделение хлорид-аниона по механизму нуклеофильного замещения  $S_N1$  у насыщенного атома углерода. Предложена структура интермедиатов, образующихся в отдельных звеньях цепи определенной микроструктуры. Легкость реакции вытеснения ковалентного хлора из винилхлоридных звеньев объяснена конфигурационно-конформационным эффектом.

Проблема создания водорастворимых пленок побудила детально исследовать взаимосвязь вязкости и электрохимического поведения сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида (ВХ – МА) в среде вода – диоксан (12,5 об. %) при различных рН фонового раствора (рН<sub>0</sub>).

При контакте сополимера с водой происходит раскрытие сукцинатангидридных циклов, сопровождающееся понижением рН. При исследовании водных растворов данного сополимера отмечены более низкие значения рН по сравнению с ожидаемыми при диссоциации COOH-групп, а в растворе обнаружен хлорид-анион (Cl<sup>-</sup>).

Известно, что для разрыва связи C–Cl в алкилгалогенидах требуется большая энергия ( $460 \cdot 10^3$ – $628 \cdot 10^3$  Дж/моль) [1]. Легкость, с которой под