

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРОПРЕНОВ

Г. М. Бартенев*, Л. А. Акопян**, М. В. Зобина**, Г. М. Синицына*, А. В. Данилов*

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31**Научно-исследовательский институт резиновых покрытий и изделий
198020 Санкт-Петербург, Нарвский пр., 22

Поступила в редакцию 01.02.93 г.

На спектрах внутреннего трения полихлоропренов (ПХП) в интервале температур $-160 \dots +450^\circ\text{C}$ наблюдается 15 максимумов механических потерь, из которых 11 соответствуют различным физическим релаксационным переходам, а четыре – химическим процессам релаксации. Низкотемпературные мелкомасштабные релаксационные процессы β , β_1 , π , а также α -релаксация (стеклование) расщепляются на два максимума аналогично тому, как это наблюдается у ПВХ. Причина расщепления характерна для многих линейных полимеров и состоит в существовании двух аморфных структур. В области средних температур на высокоэластическом плато наблюдается три λ -перехода, связанных с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки. В области высоких температур несколько наблюдаемых максимумов δ_{Cl} , δ_{C} и δ_0 соответствуют химическим процессам релаксации, связанным с распадом C–Cl, C–C и C–O химических связей. Предложено отнесение всех наблюдаемых релаксационных переходов как для ПХП, так и для ПВХ. Переходы β_1 , π и δ_{Cl} обусловлены наличием атома хлора в ПХП и ПВХ. Кроме того, полярный атом хлора при переходе от ПХП к ПВХ усиливает межмолекулярные взаимодействия, смещающая к более высоким температурам мелкомасштабные релаксационные переходы (слабо) и α - и λ -переходы (сильно); что объясняется более частым расположением атома хлора в цепях ПВХ. Химические релаксационные переходы при этом не смещаются. В ПХП число релаксационных переходов то же, что и в ПВХ, не считая перехода δ_0 , обусловленного распадом поперечных химических C–O связей в сшитом ПХП. Природа большинства релаксационных процессов в ПХП та же, что и в ПВХ, но температурное положение и энергия активации соответствующих переходов различаются.

ВВЕДЕНИЕ

Полихлоропрены ($T_c = -40^\circ\text{C}$) отличаются от других эластомеров [1] тем, что они содержат атомы хлора (рис. 1). Существенное влияние полярного атома хлора с дипольным моментом 1.46Д на свойства полимера видно из сравнения ПХП с линейным полибутадиеном ($T_c = -110^\circ\text{C}$), у которого вместо хлора стоит водород. Замена атома водорода хлором приводит к значительному увеличению температуры стеклования (на 70 К).

Атом хлора существенно влияет и на свойства ПВХ (рис. 1), относящегося к классу пластмасс ($T_c = 80 \dots 100^\circ\text{C}$). Различие между температурами стеклования ПХП и ПВХ объясняется тем, что в первом случае на четыре атома углерода в цепи приходится один атом хлора, а во втором – два. В результате у ПВХ возникает в ~4 раза больше физических узлов в виде локальных диполь-дипольных межмолекулярных связей (π -узлов молекулярной сетки). Сегментальная подвижность у ПВХ сильно затруднена из-за большого межмолекулярного взаимодействия, а сам процесс стеклования происходит при температурах на $120 \dots 140^\circ\text{C}$ выше, чем у полихлоропренов.

В ПВХ, кроме стеклования (α -релаксации), наблюдается ряд других релаксационных переход-

дов [2, 3], большинство из которых связано с влиянием атома хлора на релаксационные свойства. Поэтому следовало ожидать, что и в ПХП будут обнаружены релаксационные переходы, обязаные влиянию атома хлора.

Исследование релаксационных свойств ПХП было проведено нами на двух марках ПХП эластомеров: японском G-40T и отечественном ДКТ-80 с ММ $\sim (1 \dots 2) \times 10^5$. Исследовали сшитые эластомеры. Вулканизацию проводили в присутствии MgO (50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). В результате возникала химическая сетка с поперечными связями C–O–C.

Систематически релаксационные свойства ПХП ранее не изучали. Отдельные работы [4 - 7] в основном относятся к исследованию стеклования. Поэтому цель настоящей работы – получить методами механической релаксационной спектрометрии полную информацию о всех возможных релаксационных переходах в ПХП и выяснить роль атома хлора в релаксационных свойствах хлорсодержащих линейных полимерах, таких, как ПХП и ПВХ.

Как следует из классификации релаксационных переходов [8, 9], в линейных полимерах наблюдаются пять групп физических релаксацион-

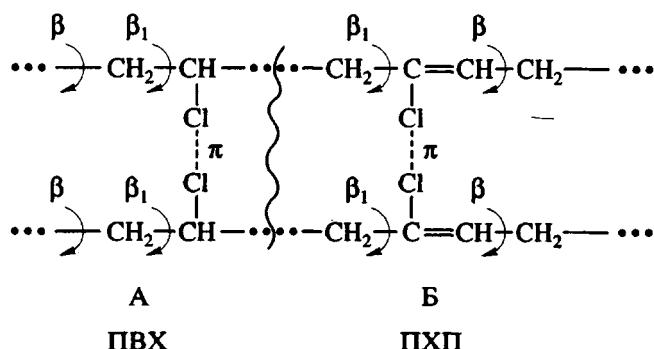


Рис. 1. Химическая структура звена макромолекулы ПВХ (А) и макромолекулы ПХП (Б) и возможные мелкомасштабные β -, β_1 - и π -релаксационные переходы.

ных переходов (γ , β , π , α и λ), а также группа химических релаксационных переходов (δ_C , δ_N , δ_O). Все γ -переходы в полимерах связаны с подвижностью боковых групп. В ПХП и ПВХ такие переходы не наблюдаются из-за отсутствия боковых групп.

Все β -переходы относятся к вращательным формам движения атомов или групп атомов в главной цепи относительно оси полимерной цепи. Как следует из рис. 1, к такого типа переходам относится вращение групп CH_2 и CHCl (ПВХ) и групп CH_2 и $\text{CCl}=\text{CH}$ (ПХП), обозначенные нами как β - и β_1 -процессы релаксации.

Так как в этих полимерах полярный атом хлора имеет дипольный момент, между цепями могут возникать диполь-дипольные поперечные

связи, играющие роль локальных физических узлов молекулярной сетки. Эта молекулярная сетка более частая у ПВХ, поскольку относительное число атомов хлора на один атом углерода в ПВХ в 2 раза больше. При этом не все атомы хлора образуют физические узлы, так как часть атомов хлора соседних цепей не могут встретиться из-за стерических условий, и они остаются свободными, участвуя в β_1 -релаксации.

Диполь-дипольные узлы устойчивы лишь до определенной температуры, при которой происходит их распад. Это приводит к процессу π -релаксации. Другая часть групп CHCl и $\text{CCl}=\text{CH}$, находящихся в свободном состоянии, дают в области низких температур β_1 -релаксацию.

Таким образом, особенности химического строения полимерных цепей ПВХ и ПХП указывают на возможность наблюдения мелкомасштабных процессов релаксации типа β , β_1 и π . Специфическими для указанных полимеров являются β_1 - и π -релаксации. Процесс β -релаксации наблюдается у всех полимеров, имеющих в цепях метиленовую группу CH_2 [10]. Температура β -перехода обычно наблюдается в области $-120 \dots -140^\circ\text{C}$ (при частоте $v = 1 \text{ Гц}$). Температура β_1 -перехода должна быть выше, поскольку атом хлора, как более объемный и полярный, приводит к более высокому потенциальному барьеру вращения (из-за стерического фактора и диполь-дипольных взаимодействий с другими атомами хлора). Кроме того, температура T_{β_1} должна быть несколько выше у ПХП из-за более громоздкой группы $\text{CCl}=\text{CH}$.

Таблица 1. Мелкомасштабные релаксационные процессы и стеклование (α -релаксация) в поливинилхлориде и полихлоропрене

Релаксационный переход	$T_i, ^\circ\text{C} (v = 1 \text{ Гц})$	$U_i, \text{ кДж/моль}$	$B_i, \text{ с} (\pm 20\%)$	Природа релаксационных процессов
β	-142/-151	30/28	1.6×10^{-13}	Вращение групп CH_2 в аморфной фазе I
β'	-108/-125	37/34	1.6×10^{-13}	Вращение групп CH_2 в аморфной фазе II
β_1	-80/-100	43/38.5	3.2×10^{-13}	Вращение групп CHCl (ПВХ) и групп $\text{CCl}=\text{CH}$ (ПХП) в аморфной фазе I
β'_1	36/-50	53/50	3.2×10^{-13}	Вращение групп CHCl (ПВХ) и групп $\text{CCl}=\text{CH}$ (ПХП) в аморфной фазе II
π	-3/-16	59/55.5	0.8×10^{-12}	Распад диполь-дипольных поперечных связей в аморфной фазе I
π'	41/8	68/60.5	0.8×10^{-12}	Распад диполь-дипольных поперечных связей в аморфной фазе II
α	93/-45	80.5/50.0	5×10^{-12}	Сегментальная подвижность в основной аморфной фазе I
α_1	66	74.5	5×10^{-12}	Сегментальная подвижность в аморфной фазе II в поливинилхлориде
α'	-20	55.5	5×10^{-12}	Сегментальная подвижность в аморфной фазе II в полихлоропрене

Примечание. Данные для температур релаксационных переходов T_i и энергий активации U_i в числителе относятся к поливинилхлориду, а в знаменателе – к полихлоропренам.

С сегментальной подвижностью связана α -релаксация (стеклование) как в ПХП, так и в ПВХ, но в последнем температура стеклования T_a должна быть выше в результате более интенсивных диполь-дипольных взаимодействий между сегментами из-за относительно большего числа диполь-дипольных физических узлов. Крупномасштабные процессы λ -релаксации связаны с распадом микрообъемных физических узлов и характерны для всех линейных полимеров [8, 9].

Так как в сшитом ПХП имеются, кроме химических связей С—С в полимерных цепях, поперечные химические связи С—О, их распад при высоких температурах должен приводить к δ_C - и δ_O -химическим процессам релаксации.

Экспериментальные данные подтверждают указанный прогноз о релаксационных процессах в ПХП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 2 и 3 спектры внутреннего трения образцов Г-40 и ДКТ-80 получены методом свободнозатухающих колебаний с характеристикой механических потерь в виде Δ -логарифмического декремента затухания. Отличительные особенности эксперимента — чрезвычайно широкий интервал температур ($-160 \dots +450^\circ\text{C}$); детальное измерение механических потерь через $2 \dots 3^\circ\text{C}$, что обеспечивало наблюдение тонкой структуры спектров; хорошая воспроизводимость данных, исключающая случайность результатов.

Для сравнения релаксационных свойств ПХП с ПВХ на рис. 4 и 5 приведены спектры ПВХ по данным работ [2, 3] для частот, близких к данным, использованным при построении рис. 2 и 3. Очень обстоятельные исследования релаксационных переходов в ПВХ в работах [2, 3] позволили в результате анализа дать классификацию релаксационных переходов (табл. 1). Особенности релаксационных переходов в ПВХ позволяют в дальнейшем понять природу релаксационных переходов в ПХП.

В табл. 1 для β -, β_1 -, π - и α -релаксационных переходов приведены энергии активации U_i и предэкспоненциальные коэффициенты B_i в уравнении Больцмана-Аррениуса, а также температура перехода T_i при частоте $v = 1 \text{ Гц}$. Как для ПВХ, так и для ПХП, как следует из таблицы и спектров внутреннего трения, число мелкомасштабных переходов ниже температуры стеклования T_a в 2 раза больше, чем следует из нашего прогноза. Характерно, что каждой паре переходов (β и β' , β_1 и β'_1 , π и π') соответствуют одни и те же значения коэффициентов B_i . Это указывает на то, что каждой паре релаксационных процессов соответствует одна и та же кинетическая единица (CH_2 , CHCl или $\text{CCl}=\text{CH}$ и π -узел).

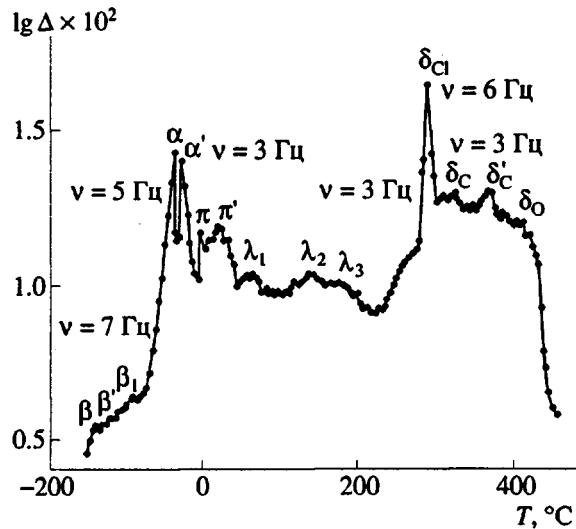


Рис. 2. Спектр внутреннего трения ПХП марки Г-40, полученный методом свободных затухающих крутильных колебаний при частотах 3 - 7 Гц (Δ — логарифмический декремент затухания).

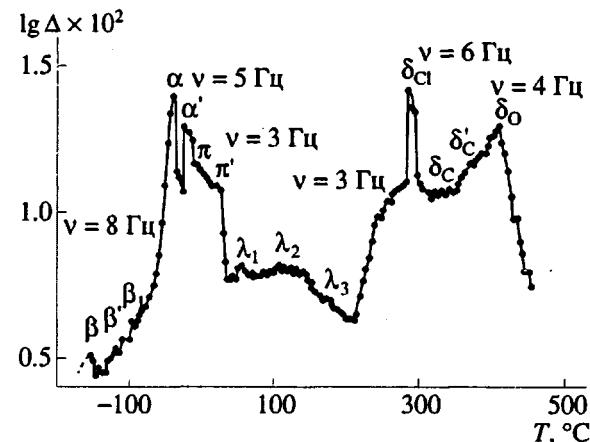


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПХП (наирит марки ДКТ-80), полученный методом свободных затухающих крутильных колебаний при частотах 3 - 8 Гц.

Этот факт можно объяснить единственным разумным предположением, что в полимерах происходит расщепление β -, β_1 - и π -переходов на два. Расщепление α - и других переходов — известный факт для многих полимеров [8, 11] и объясняется двухструктурной моделью аморфной фазы полимеров. У ПВХ также наблюдается два α -максимума, три λ -перехода и несколько δ_C -переходов.

Фазы I и II могут быть микрообластями с преимущественно выпрямленной или складчатой укладкой цепей [11, 12] или участками цепей с различной микроструктурой. В работе [13] показано, что температура стеклования ПВХ с различным

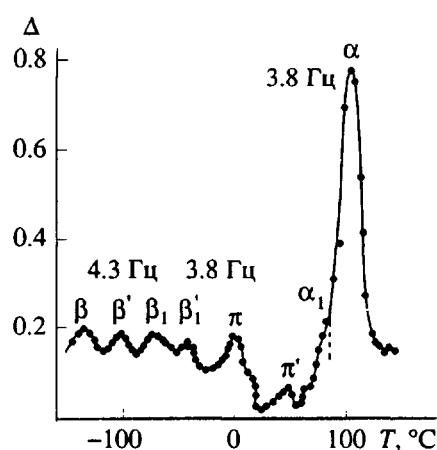


Рис. 4. Спектр внутреннего трения ПВХ с $M_w = 1 \times 10^5$ и $T_c = 70^\circ\text{C}$ при частотах 3.8 - 4.3 Гц по данным работы [3].

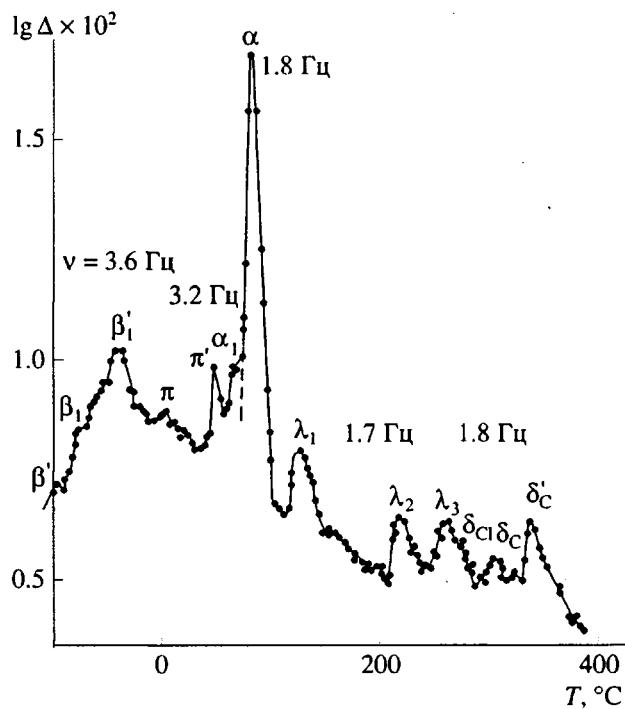


Рис. 5. Спектр внутреннего трения ПВХ с $M_w = 7 \times 10^4$ и $T_c = 65^\circ\text{C}$ при частотах 1.7 - 3.6 Гц по данным работы [2].

содержанием изотактических, синдиотактических и атактических групп в полимерных цепях различна. Реальные полимеры имеют сочетание различных форм тактичности, что может приводить к расщеплению β -, β_1 - и π -процессов релаксации. Так как изотактичность приводит к изменению полярности ПВХ, возможно наличие двух типов диполь-дипольных связей и двух π -переходов. В ПВХ две аморфные составляющие наблюдали из измерений теплоемкости [14].

Полихлоропрены обычно содержат в цепях 1,4-структуры. ПХП, например, содержащий 85% транс-1,4-звеньев, имеет $T_c = -45^\circ\text{C}$, а цис-ПХП имеет $T_c = -20^\circ\text{C}$ [15]. В реальных ПХП имеются обе структуры, что, возможно, приводит к двум α -максимумам (рис. 2 и 3).

Мелкомасштабные релаксационные переходы

Как видно из рис. 2 и 3, при низких температурах наблюдаются три расщепленных релаксационных перехода. Вначале рассмотрим β - и β' -переходы, которые, по предположению, связаны с подвижностью групп CH_2 в цепях, как это имеет место и в ПВХ (табл. 1). Сравнивая с данными рис. 4 и 5, получим, что β - и β' -максимумы в ПХП и ПВХ наблюдаются в тех же температурных областях. Например, при $v = 7$ Гц для ПХП $T_\beta = -140^\circ\text{C}$, а $T_{\beta'} = -110^\circ\text{C}$ (рис. 2). При этой же частоте $v = 7$ Гц можно рассчитать температуры перехода по формуле

$$T_i = U_i / 2.3k \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i}, \quad (1)$$

где для мелкомасштабных релаксационных процессов $c_i = 1$, а U_i - энергия активации и коэффициент B_i могут быть взяты из табл. 1. Расчет дает для ПВХ $T_\beta = -132$ и $T_{\beta'} = -100^\circ\text{C}$. Практически совпадение температур переходов для обоих полимеров позволяет сделать вывод, что и в ПХП β - и β' -переходы связаны с группой CH_2 . Но температуры переходов все же несколько ниже (на ~ 10 К) для ПХП. По-видимому, это связано с тем, что в цепях ПХП имеется последовательность из двух групп CH_2 , а в ПВХ группа CH_2 изолирована и ее подвижность более затруднена.

Следующий максимум, обозначенный нами у ПХП как β_1 , наблюдается при 5 Гц при $T_{\beta_1} = -90^\circ\text{C}$, тогда как аналогичный переход у ПВХ при $v = 5$ Гц при -70°C . Затем β'_1 -переход, если он существует у ПХП, должен наблюдаться при температуре примерно -50°C , но он не может быть разрешен, так как поглощается большим α -максимумом.

Интересно поведение π - и π' -релаксации в ПХП. Если в ПХП имеются те же диполь-дипольные физические узлы, то они должны характеризоваться релаксационными константами теми же, что и в ПВХ (табл. 1), следовательно, и теми же или близкими температурами переходов. А это значит, что в случае ПХП указанные переходы должны наблюдаться не в стеклообразном, а в высокоэластическом состоянии. У ПВХ (рис. 4 и 5) π - и π' -переходы лежат в области от 0 до 50°C . В этой же области у ПХП наблюдаются π - и π' -максимумы (рис. 2). При $v = 3$ Гц у ПХП $T_\pi = -5^\circ\text{C}$, а у ПВХ $T_\pi = 5^\circ\text{C}$ и соответственно $T_{\pi'} =$

= 20°C и $T_{\pi'} = 50°C$. Несколько более высокое по температуре положение π - и π' -переходов у ПВХ связано с большей интенсивностью межмолекулярных взаимодействий у ПВХ (плотность его больше, чем у ПХП).

И еще одну особенность следует отметить. Как уже было указано, число физических π -узлов у ПВХ больше, чем у ПХП. Поэтому интенсивность π - и π' -пиков больше у ПВХ. Для этих релаксационных процессов у ПВХ (табл. 1) и ПХП коэффициенты B_i можно считать теми же по величине, поскольку мы имеем дело с одними и теми же диполь-дипольными связями. Но энергии активации U_i π -процессов в ПХП меньше и соответственно температуры переходов ниже. Сравнение α - и π -переходов приводит к выводу, что соответствующие релаксационные процессы независимы друг от друга и что атомы хлора в полимерных цепях с увеличением их концентрации существенно влияют на температуру стеклования, но не влияют на температуры π -переходов. Зато они влияют на интенсивность релаксационных пиков π -процессов релаксации.

α -Переходы

У ПХП главный α -максимум (из двух α и α') при $v = 5$ Гц наблюдается при $T_{\alpha} = -40°C$. Это значит, что стандартная температура стеклования $T_c = -55°C$. У ПВХ ($T_c = 70°C$) с $M_w = 10^5$, синтезированного в Институте химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина, температура α -перехода при $v = 3.8$ Гц $T_{\alpha} = 100°C$ (рис. 4). У аморфного пленочного ПВХ марки С-7059М с $M_w = 7 \times 10^4$ при $v = 1.8$ Гц $T_{\alpha} = 86°C$. Из этих данных следует, что температуры стеклования ПВХ и ПХП отличаются на ~120 - 130 К. Столь сильное различие температур стеклования объясняется главным образом влиянием полярных атомов хлора. Диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия затрудняют сегментальную подвижность. Если исходить из неполярного ПБ с $T_c = -110°C$, то замена одного атома водорода в звене из четырех атомов углерода C_4H_6 на атом хлора увеличивает температуру стеклования на 60 - 70 К, а замена двух атомов водорода в фрагменте полиметиленовой цепи из четырех атомов углерода $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ на два атома хлора увеличивает температуру стеклования ПЭ ($T_c = -80°C$) на 140 - 150 К.

Для всех гибкоцепных полимеров для α -релаксации коэффициент $B_i = B_{\alpha} = 5 \times 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$) [8, 9] и не зависит от температуры. Учитывая это, по формуле

$$U_{\alpha} = 2.3kT_{\alpha} \lg \frac{c_i}{2\pi v B_{\alpha}} \quad (2)$$

можно рассчитать энергию активации α -процесса при различных температурах T_{α} и убедиться, что

температурная зависимость энергии активации $U_{\alpha}(T)$ удовлетворительно подчиняется известному уравнению Фогеля-Фалчера-Таммана.

При $v = 5$ Гц у ПХП $T_{\alpha} = 233$ К, а у ПВХ $T_{\alpha} = 377$ К. Расчет по формуле (2) дает соответственно $U_{\alpha} = 48$ и 78 кДж/моль. У ПХП α -процесс расщеплен, как у многих полимеров [11, 12], на два. Второй α' -максимум при $v = 5$ Гц имеет температуру перехода $T_{\alpha'} = -25°C$, т.е. α - и α' -максимумы отстоят друг от друга на 15 К.

Данные о β -, β_1 -, π - и α -переходах сведены в табл. 1.

λ -Переходы

У линейных полимеров в области высокоэластического плато наблюдаются переходы, относящиеся к λ -процессам релаксации [8, 9]. Последние обязаны существованием в аморфных полимерах структурно более упорядоченных, чем остальная матрица, микрообластей флюктуационного происхождения. Они играют роль долгоживущих микрообъемных физических λ -узлов молекулярной сетки. В линейных гомополимерах обычно наблюдается три λ -перехода (λ_1 , λ_2 и λ_3). Теоретически методом машинного моделирования на ЭВМ авторы работы [16] получили три пика релаксации в области высокоэластического плато, которые в нашей терминологии относятся к λ -процессам.

Три λ -перехода наблюдались у ПВХ [2, 3]. На рис. 5 они отчетливо видны. Согласно нашим экспериментальным данным (рис. 2 и 3), также наблюдаются три λ -максимума. Имеется два различия λ -переходов в ПВХ и ПХП. Первое из них заключается в том, что λ -максимумы более интенсивны у ПВХ (рис. 5). Второе различие состоит в том, что температуры λ -переходов у ПВХ выше, чем у ПХП. Так, в области 2 - 3 Гц у ПВХ (рис. 5) $T_{\lambda_1} = 130°C$, $T_{\lambda_2} = 220°C$, $T_{\lambda_3} = 265°C$. Соответственно у ПХП $T_{\lambda_1} = 55°C$, $T_{\lambda_2} = 125°C$, $T_{\lambda_3} = 170°C$. Очевидно, из-за более сильных межмолекулярных взаимодействий в ПВХ образуются микрообъемные λ -узлы с большими временами жизни.

Химические процессы релаксации

Обычно при высоких температурах в карбоцепных полимерах наблюдаются несколько релаксационных переходов, связанных с распадом химических связей C-C в цепях. Энергия активации таких химических процессов релаксации существенно ниже, чем по данным Коттрелла [17]. По Коттреллу, прочность связи C-C соответствует $E = 345$ кДж/моль, тогда как энергия активации распада химических связей C-C в карбоцепных

Таблица 2. Химические процессы релаксации в поливинилхлориде и полихлоропрене (коэффициент $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$ с)

Релаксационный переход	$T_i, ^\circ\text{C}$ ($\nu = 1$ Гц)	$U_i,$ кДж/моль	Природа переходов
δ_{Cl}	272/253	132/127	Распад химических связей C–Cl
δ_{C}	293/293	137/137	Распад слабых химических связей C–C в полимерных цепях
δ'_{C}	330/338	146/148	
δ_0	-/377	-/157.5	Распад химических поперечных связей C–O

Примечание. Данные для температур релаксационных переходов T_i и энергий активации U_i в числителе относятся к поливинилхлоридам, а в знаменателе – к полихлоропренам.

полимерах составляет 130 - 150 кДж/моль. Это объясняется тем, что данные Коттрелла относятся к низкомолекулярным органическим соединениям с изолированными атомами углерода, например молекуле этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$. В полимерной цепи связи C–C не изолированы и на их прочность влияют различные факторы. Экспериментальные данные о прочности слабых химических связей, полученные методами пиролиза, масс-спектрометрии, релаксационной спектрометрии, подробно представлены в ряде работ [18 - 21]. Рассмотрим высокотемпературную часть спектров ПХП и ПВХ.

Около 300°C у ПХП (рис. 2 и 3) наблюдается резкий пик, обозначенный нами δ_{Cl} . Этот пик соответствует температуре перехода $T_i = 286^\circ\text{C}$ ($\nu = 6$ Гц). Затем на спектрах (рис. 2, 3) при $T_i = 320^\circ\text{C}$ ($\nu = 4$ Гц) наблюдается пик, обозначенный δ_{C} , как и в случае ПВХ. У ПВХ [2, 3] δ_{C} -переход, связанный с распадом слабых связей C–C в цепях, наблюдается при $T_i = 302^\circ\text{C}$ ($\nu = 1$ Гц). Расчет T_i по формуле (1) при значениях $c_i = 1$, $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$ с и $U_i = 137$ кДж/моль дает для $\nu = 4$ Гц значение $T_i = 321^\circ\text{C}$, что совпадает с данными для δ_{C} у ПХП.

У ПВХ наблюдается и второй δ'_{C} -переход при $T_i = 339^\circ\text{C}$ ($\nu = 1$ Гц). На спектрах ПВХ (рис. 2 и 3) он, вероятно, наблюдается при $T_i = 365^\circ\text{C}$ ($\nu = 3$ Гц). Если рассчитать T_i для δ'_{C} -перехода у ПХП при $\nu = 4$ Гц (согласно работам [2, 3], $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$ с и $U_i = 146$ кДж/моль), то оказывается $T_i = 360^\circ\text{C}$. Эта температура перехода практически совпадает с данными для δ'_{C} у ПХП. Поэтому можно считать, что как у ПВХ, так и у ПХП имеются два пе-

рехода δ_{C} и δ'_{C} , связанных с распадом двух типов слабых связей C–C.

Отличие же ПХП от ПВХ состоит в том, что при еще более высоких температурах (рис. 3) у ПХП обнаруживается еще один пик при $T_i = 410^\circ\text{C}$ ($\nu = 4$ Гц), но он отсутствует у ПВХ. Можно предположить, что этот пик δ_0 у сшитого ПХП связан с распадом химических поперечных связей C–O. Так как для химических связей C–C и т.п. в полимерах $B_i \approx 3.3 \times 10^{-14}$ с, принимая это значение и для δ_0 химического процесса релаксации, получим в результате расчета по формуле (2) при $\nu = 4$ Гц, $T_i = 410^\circ\text{C}$ энергию активации $U_i = 157.5$ кДж/моль. Таким образом, предполагается, что δ_0 -переход связан с распадом химических связей C–O–C.

Остается невыясненным теперь δ_{Cl} -переход. Прежде всего рассчитаем энергию активации этого процесса релаксации по формуле (2), учитывая, что $\nu = 6$ Гц (рис. 2 и 3), $T_i = 286^\circ\text{C}$, $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$ с и $c_i = 1$ (химические процессы релаксации – мелкомасштабные [8, 9]). Получим $U_i = 127$ кДж/моль. Расчет T_i при $\nu = 1$ Гц дает значение 253°C . В работах [2, 3] приведен для ПВХ аналогичный пик при $T = 272^\circ\text{C}$ ($\nu = 1$ Гц) с энергией активации $U_i = 132$ кДж/моль. Этот пик выражен слабее, чем у ПХП.

Для выяснения происхождения δ_{Cl} -перехода следует обратить внимание на два факта. Во-первых, известно, что у хлорсодержащих полимеров [22] при высоких температурах выделяется HCl, по-видимому, в результате распада связи C–Cl и выделения хлора. Во-вторых, в наших опытах (рис. 2 и 3) в области пика δ_{Cl} происходит увеличение частоты свободных колебаний от 3 до 6 Гц, что указывает на увеличение жесткости материала и увеличение модуля упругости в 4 раза (модуль сдвига $G' \sim \nu^2$ [11]).

Эти факты приводят к выводу, что в области температур выше 200°C происходит отрыв атомов хлора и образуются ненасыщенные валентные связи атомов углерода, которые в последующем образуют химические поперечные связи C–C. У ПХП в результате этого в химической сетке наряду с C–O поперечными связями появляются поперечные связи C–C. Число химических узлов сетки возрастает, следовательно, возрастает и жесткость материала.

Данные о химических процессах релаксации в ПХП и ПВХ приведены в табл. 2.

Таким образом, в сшитом ПХП наблюдаются химические процессы релаксации трех типов: δ_{Cl} , δ_{C} и δ_0 , связанные с распадом связей C–Cl, C–C и C–O. Возрастающие значения энергии активации и температур переходов указанных химических процессов релаксации свидетельствуют о том, что менее прочные связи в исследуемых полимерах – это связи C–Cl, а наиболее прочные – связи C–O. Но все они относятся к слабым химиче-

ским связям, так как табличные данные о прочности химических связей, по Коттереллу [17], значительно выше. Так, по Коттереллу, прочность связей C–Cl, C–C, C–O равна 325, 345 и 357 кДж/моль, т.е. наименее прочные связи – это связи C–C и наиболее прочные – C–O.

Химические процессы релаксации наблюдаются у ПХП и ПВХ в интервале 250 - 400°C. Продукты пиролиза, свидетельствующие о распаде полимера, согласно данным работы [22], появляются при 400°C и выше. Отсюда следует, что проявление подвижности химических связей, связанной с разрывом и рекомбинацией их, в области наблюдаемых нами химических процессов релаксации не сопровождается в целом химическим распадом полимера. Распадаются только слабые химические связи, составляющие небольшую долю от общего числа химических связей, включающего как прочные, так и слабые химические связи в полимерах [18 - 21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972.
2. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Хихлевская Н.В., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 3.
3. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Синицына Г.М. // Plaste und Kautschuk, 1993 (in press).
4. Перепечко И.И., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 54.
5. Ованесов Г.Т., Машурян А.М., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1052.
6. Lee W.A., Rutherford R.A. // Polymer Handbook. N. Y.: Wiley, 1975.
7. Cooper W. // Encyclopedia of Polymer Sci. and Techn. N. Y.: Intersci, 1966. V. 5. P. 433.
8. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
9. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
10. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
11. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973; Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
12. Бартенев Г.М., Караваев М.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
13. Del Val J.J., Alegria A., Colmenero Ju., Mijangos C., Martinez G., Millan J.L. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 12. S. 3257.
14. Ribbeles J.L.G., Calleja J.M.G. // Polymer. 1987. V. 28. № 13. P. 2262.
15. Dvornic P.R., Lenz W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3769.
16. Chikahisa Yo., Morooka T. // Polymer J. 1979. V. 11. № 2. P. 145.
17. Cottrell T.L. The Strengths of Chemical Bonds. L.: Butterworths, 1958.
18. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
19. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1660.
20. Бартенев Г.М., Ботуров К., Журавлев Л.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 69 - 72.
21. Бартенев Г.М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 61.
22. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 439.

Relaxation Properties of Polychloroprenes

G. M. Bartenev*, L. A. Akopyan**, M. V. Zobina**, G. M. Sinitsyna*, and A. V. Danilov*

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

**Research Institute of Rubber Coatings and Articles, Narvskii pr. 22, St. Petersburg, 198020 Russia

Abstract – Fifteen mechanical loss maxima were identified in the spectra of internal friction of polychloroprenes in the temperature range from -160 to +450°C. Eleven of these maxima correspond to various physical relaxation transitions and four to chemical relaxation processes. Low-temperature small-scale β , β_1 , π , and π -relaxation (glass transition) processes split into two maxima, as is observed in PVC. The splitting is caused by the existence of two amorphous structures, which is a common cause for such effects in all linear polymers. At medium temperatures, three λ -transitions are observed that are due to dissociation of microvolume physical junctions of the molecular network. At high temperatures, the observed δ_{Cl} , δ_C , and δ_O maxima correspond to chemical relaxation processes associated with dissociation of the C–Cl, C–C, and C–O bonds. An assignment of all relaxation transitions is reported both for polychloroprene and PVC. The β_1 , π , and δ_{Cl} transitions are due to the chlorine atom in polychloroprene and PVC. In addition, in PVC, as compared to polychloroprene, the more frequently occurring polar atom of chlorine increases the intermolecular interactions, thus shifting the small-scale transitions (only slightly) and α - and λ -transitions (markedly) to higher temperatures. Chemical relaxation processes retain their positions. The number of relaxation transitions in polychloroprene is the same as in PVC, except for the δ_O transition, which is due to the scission of C–O cross-linkages in cross-linked polychloroprene. The origin of most relaxation processes in polychloroprene is the same as in PVC; however, the positions on the temperature scale and activation energies of the corresponding transitions are different.