

УДК 541.64:539.199

## О РОЛИ АТОМОВ ХЛОРА В ПРОЯВЛЕНИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. Г. М. Бартенев, Г. М. Синицына

Институт физической химии Российской академии наук  
117915, Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 01.06.95 г.

Анализ спектров внутреннего трения в ПВХ и полихлоропрене, а также в их неполярных аналогах – ПЭ и полибутадиене, приводит к выводу, что атом хлора в линейных хлорсодержащих полимерах по-разному влияет на релаксационные переходы. Релаксационные переходы группы I связаны с подвижностью  $\text{CH}_2$ -групп ( $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксация) и с распадом связей C–C ( $\delta_{\text{C}}$ -релаксация). На эти процессы хлор влияния практически не оказывает. В других карбоцепных полимерах эти переходы наблюдаются при тех же температурах. К группе II относятся  $\alpha$ -релаксация (сегментальная подвижность) и  $\lambda$ -процессы релаксации (выше  $T_g$ ), связанные с распадом микрообъемных узлов – ассоциатов сегментов. Хлор не ответствен за эти крупномасштабные переходы, но в результате межмолекулярных взаимодействий влияет на температуры и энергии активации релаксационных переходов. Релаксационные переходы  $\beta_{\text{Cl}}$ ,  $\pi_{\text{Cl}}$  и  $\delta_{\text{Cl}}$ , относящиеся к группе III, целиком обязаны своим происхождением хлору. Так,  $\beta_{\text{Cl}}$ -релаксация связана с подвижностью хлорсодержащих групп в цепях,  $\pi_{\text{Cl}}$ -релаксация обвязана распаду диполь–дипольных поперечных связей (локальных физических узлов) и  $\delta_{\text{Cl}}$ -релаксация связана с распадом химических связей C–Cl. В ПЭ и полибутадиене переходы группы III отсутствуют.

Из анализа данных по релаксационным процессам в хлорсодержащих линейных полимерах – ПВХ и полихлоропрене (ПХП), следует, что атом хлора существенно влияет на релаксационные свойства этих полимеров по сравнению с линейными полимерами (ПЭ, полибутадиен и другие), содержащими в цепи атомы только углерода и водорода. Для линейного ПЭ наиболее достоверно значение температуры стеклования  $T_g = -80^\circ\text{C}$  [1]. При замене в одной из двух групп  $\text{CH}_2$  атома водорода на хлор получаем ПВХ с  $T_g$  от 68 до  $105^\circ\text{C}$  [2–4] в зависимости от микроструктуры полимерной цепи. Согласно данным работ [3, 5], в образцах ПВХ с изотактичностью, изменяющейся от 0 до 21%,  $T_g$  уменьшается от 111 до  $30^\circ\text{C}$ . Для промышленных марок ПВХ наиболее типично значение  $T_g = 80^\circ\text{C}$  [4], с которым в дальнейшем будем иметь дело при расчетах.

Далее, согласно работам [1, 6],  $T_g$  линейных *цикло*- и *транс*-полибутадиенов (ПБ), не содержащих 1,4-виниловые звенья, равна  $-110^\circ\text{C}$ . При замене в одной из групп CH водорода на хлор получаем ПХП, для которого наиболее типична  $T_g = -40^\circ\text{C}$  [7, 8]. В работе [9] приведено значение  $T_g = -55^\circ\text{C}$ , но в дальнейшем для расчетов примем общепринятую величину  $T_g = -40^\circ\text{C}$ , которая подтверждается также правилом Кауцмана:  $T_g = (2/3)T_s$ , где  $T_s$  – температура плавления, равная  $80^\circ\text{C}$  [7]. Расчет дает  $T_g = -39^\circ\text{C}$ .

### Влияние атома хлора на температуру стеклования полимера

Замена атома водорода на хлор в ПЭ и ПБ приводит к получению полярных полимеров с дипольным моментом звена  $\mu = 1.66$  и  $1.45 \text{ \AA}$  соответственно. Замена водорода на хлор в ПЭ в каждой второй группе  $\text{CH}_2$  приводит к увеличению  $T_g$  от  $-80$  до  $+80^\circ\text{C}$  (ПВХ), т.е. на  $160 \text{ K}$ . Соответствующая замена в ПБ вызывает увеличение  $T_g$  от  $-110$  до  $-40^\circ\text{C}$  (ПХП), т.е. на  $70 \text{ K}$ .

В ПВХ на четыре атома углерода в цепи приходится два атома хлора, а у ПХП – один. Под линейной плотностью расположения атомов хлора в полимерной цепи будем понимать  $n$  – число атомов хлора на один атом углерода. Для ПЭ  $n = 0$ , для ПХП  $n = 0.25$  и для ПВХ  $n = 0.5$ .

Вклад межмолекулярного взаимодействия между двумя цепями, обусловленный присутствием полярного атома хлора, пропорционален в среднем  $n^2$ . Если принять, что увеличение  $T_g$  по сравнению с ПЭ ( $T_g = -80^\circ\text{C}$ )  $\Delta T_g = Cn^2$ , то для ПВХ с  $\Delta T_g = 160 \text{ K}$  и  $n = 0.5$  константа  $C = 640 \text{ K}$ . Тогда для ПХП при  $n = 0.25$  расчет дает  $\Delta T_g = 40 \text{ K}$ , и повышение  $T_g$  при переходе от ПЭ с  $T_g = -80^\circ\text{C}$  к ПХП приводит для последнего к значению  $T_g = -40^\circ\text{C}$ , что совпадает с экспериментальным значением. Прогноз для смеси ПВХ–ПХП (50 : 50) дает для  $\Delta T_g = Cn_1n_2$  ( $n_1 = 0.5$ ,  $n_2 = 0.25$ ) значение  $\Delta T_g = 80 \text{ K}$ . Следовательно, для смеси расчетное

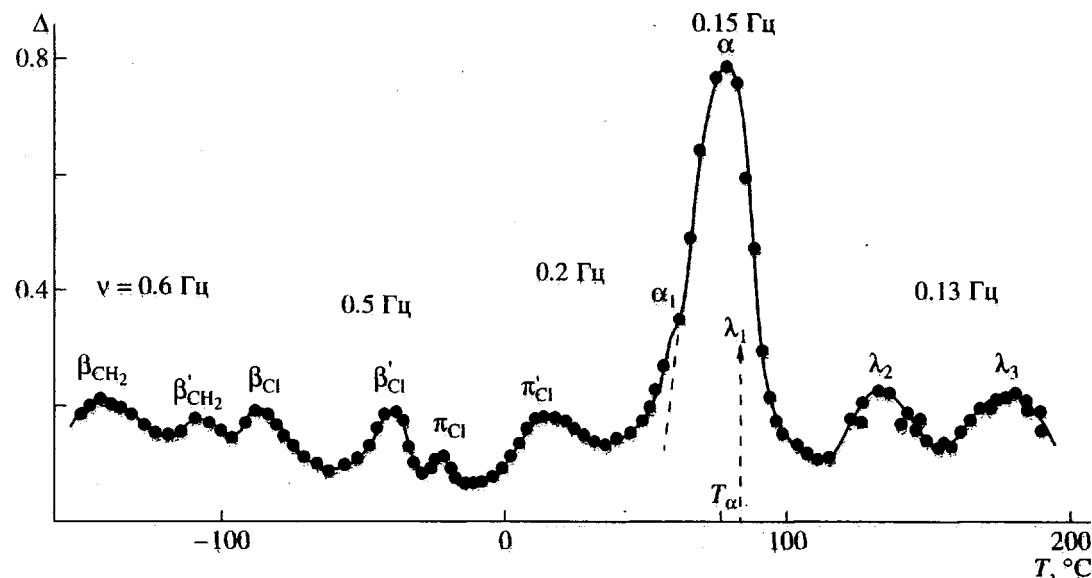


Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПВХ при частотах 0.13–0.6 Гц по данным [3].  $\Delta$  – логарифмический декремент затухания.

значение  $T_g = 0^\circ\text{C}$ . Так как ПВХ и ПХП – совместные полимеры, смесь ПВХ–ПХП должна иметь одну температуру стеклования.

Удаление в ПЭ по одному водороду в разных группах приводит к переходу к ПБ со снижением  $T_g$  от  $-80$  до  $-110^\circ\text{C}$ , т.е. на  $30\text{ K}$ . Переход от ПБ к ПХП с заменой водорода в одной группе СН на хлор дает повышение  $T_g$  от  $-110$  до  $-40^\circ\text{C}$ , т.е. на  $70\text{ K}$ . Как видно, замена в ПЭ водорода в каждой второй группе  $\text{CH}_2$  на хлор приводит к ПВХ и повышению  $T_g$  на  $160\text{ K}$ , т.е. на один атом хлора приходится  $80\text{ K}$ , что близко к  $70\text{ K}$ .

Интересно отметить, что переход от ПБ с  $T_g = -110^\circ\text{C}$  к цис-полиизопрену  $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2]_n$  с заменой в одной из СН-групп водорода в ПБ на метильную группу  $\text{CH}_3$  дает увеличение температуры стеклования ( $T_g = -70^\circ\text{C}$ ) на  $40\text{ K}$  вместо  $70\text{ K}$  при переходе от ПБ к ПХП. Это различие связано с тем, что группа  $\text{CH}_3$  слабополярная и ее влияние будет слабее.

Для аналога ПЭ–ПТФЭ одни исследователи приводят  $T_g = -97^\circ\text{C}$ , другие  $127^\circ\text{C}$  [10]. Так как температура плавления известна и равна  $T_g = 600\text{ K}$ , то по правилу Кауцмана  $T_g = 127^\circ\text{C}$ . Этот расчет подтверждает правоту тех исследователей, которые считают, что для ПТФЭ  $T_g = 127^\circ\text{C}$ . Следовательно, при замене в ПЭ водородов на фтор  $T_g$  возрастает от  $-80$  до  $127^\circ\text{C}$ , т.е. на  $207\text{ K}$ . Другой пример – полиглифторхлорэтилен. По данным работы [10]  $T_g = 50^\circ\text{C}$  и  $T_s = 485\text{ K}$ , а по правилу Кауцмана  $T_g = 47^\circ\text{C}$ .

#### Релаксационные процессы в хлорсодержащих полимерах

Из наиболее известных полимеров в ряду ПЭ ( $n = 0$ ), ПВХ ( $n = 0.5$ ) и ПВДХ ( $n = 1$ ) мы располагаем наиболее достоверными данными о релаксационных свойствах ПЭ и ПВХ [1, 3], а в ряду цис-ПБ ( $n = 0$ ) и ПХП ( $n = 0.25$ ) данные имеются для обоих полимеров [1, 8, 9].

В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости механических потерь (спектры внутреннего трения) для ПВХ по данным [3, 4] при частотах, различающихся на порядок. Данные работ [3, 4] относятся к диапазону частот от  $10^{-3}$  до  $10^4$  Гц и области температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+350^\circ\text{C}$ . Использование комплекса методов и большая статистика отдельных измерений (через 2–3 К) позволили наблюдать тонкую структуру спектров и большое число разрешимых максимумов. Анализ спектров при всех частотах показывает, что исследуемые материалы (ПВХ с  $T_g = 80^\circ\text{C}$  и  $68^\circ\text{C}$ ) характеризуются в стеклообразном состоянии (ниже  $T_\alpha$ , где  $T_\alpha$  – температура  $\alpha$ -максимума, связанного с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние) тремя мелкомасштабными процессами, расщепленными на два:  $\beta_{\text{CH}_2}$  и  $\beta'_{\text{CH}_2}$ ,  $\beta_{\text{Cl}}$  и  $\beta'_{\text{Cl}}$ ,  $\pi_{\text{Cl}}$  и  $\pi'_{\text{Cl}}$ . Соответственно на спектрах (рис. 1 и 2) наблюдается для каждого процесса пара максимумов, которым при данной частоте соответствуют два значения времен релаксации –  $\tau$  и  $\tau'$ . Первый расщепленный процесс связан с вращением группы  $\text{CH}_2$ , второй – с вращением группы  $\text{CHCl}$  в полимерной цепи с преодолением внутрицепных потенциальных барьеров. Третий  $\pi_{\text{Cl}}$ -процесс

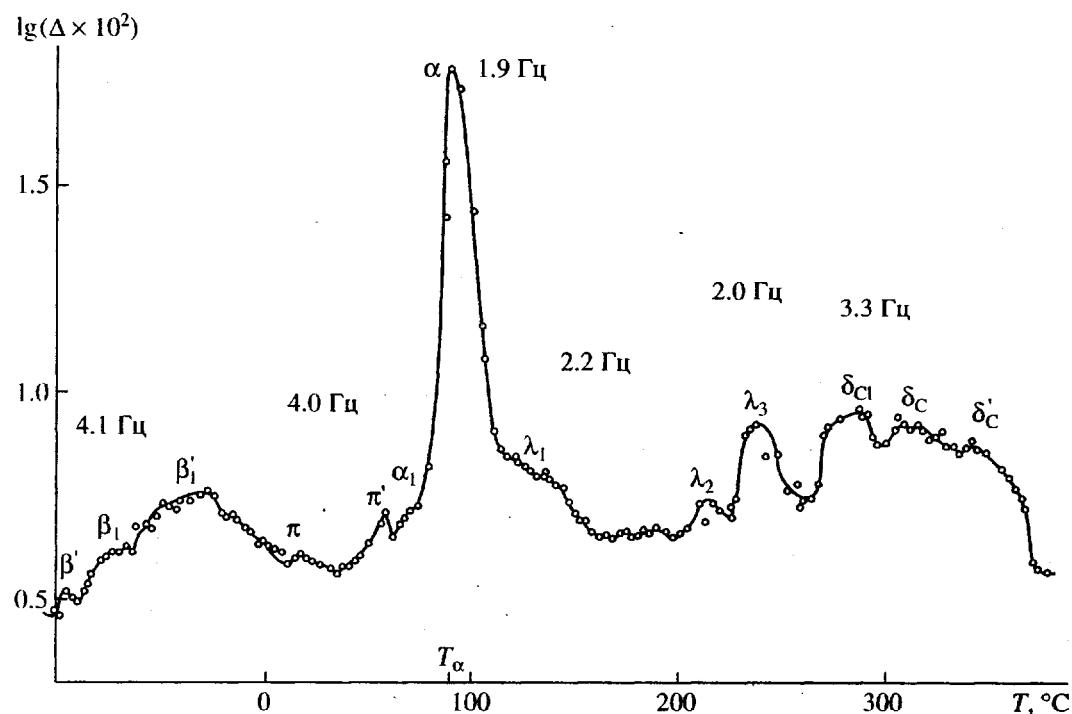


Рис. 2. Спектр внутреннего трения ПВХ при частотах 1.9–4.1 Гц по данным работы [3].

релаксации связан с распадом диполь-дипольных физических узлов молекулярной сетки, образованных полярными атомами хлора соседних цепей. Природа  $\pi$ -процессов релаксации для полимеров подробно рассмотрена в работе [11]. Кроме этого, в работе [12] авторы считают, что они также наблюдали в ПВХ ниже  $T_c$  процесс релаксации, связанный с распадом локальных межмолекулярных связей между C–Cl диполями, т.е.  $\pi_{\text{Cl}}$ -процесс релаксации.

Как известно, условие наблюдения максимумов механических потерь имеет вид

$$2\pi\nu t_i = c_i, \quad (1)$$

где  $\nu$  – частота,  $t_i$  –  $i$ -ое время релаксации,  $c_i$  – безразмерная константа (по Дебаю для мелкомасштабных процессов релаксации  $c_i = 1$ ). Время релаксации определяется двумя параметрами  $B_i$  и  $U_i$  в уравнении Больцмана–Аррениуса:  $t_i = B_i \exp(U_i/kT)$ , где  $B_i$  – коэффициент, представляющий собой период колебания структурной единицы ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCl}$ , диполь-дипольной связи  $\text{Cl} \dots \text{Cl}$  и др.) около положения равновесия. Энергия активации  $U_i$  равна потенциальному барьеру, который преодолевает структурная единица при переходе из одного в другое равновесное состояние. Таким образом, двум временам релаксации  $t$  и  $t'$  каждого процесса релаксации соответствуют два максимума или две моды на релаксационном спектре ПВХ.

В дальнейшем для определенности будем иметь дело для каждого мелкомасштабного ре-

лаксационного процесса, состоящего из двух мод, только с первой – низкотемпературной (главной) модой. При этом обе моды характеризуются одним и тем же значением коэффициента  $B_i$  и различными значениями энергии активации  $U_i$ . Расщепление процессов релаксации наблюдается не для всех полимеров и даже не для всех образцов одного и того же полимера, полученных в различных технологических условиях. Объяснение расщепления переходов в ПВХ дано в работе [13] и обсуждено в работе [3]. В работе [13] исследованы образцы ПВХ с различным содержанием изотактических, гетеротактических и синдиотактических групп в полимерных цепях. Изотактическая структура ПВХ ведет к повышению свободного объема и изменению полярности. Первый фактор способствует снижению температуры стеклования и увеличению молекулярной подвижности. С уменьшением изотактичности энергия активации  $\beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\beta_{\text{Cl}}$ -релаксаций уменьшается. Таким образом, подтверждается предположение о существовании в некоторых полимерах двух аморфных структур с различной микроструктурой. Так как изотактичность ведет к изменению полярности звена, возможны и два типа диполь-дипольной связи и соответственно различие времен релаксации  $\pi_{\text{Cl}}$ - и  $\pi'_{\text{Cl}}$ -процессов релаксации. Данные об этих переходах приведены в табл. 1–3.

Таблица 1. Релаксационные переходы группы I (главные моды) в линейных полимерах\*

Релаксационные переходы	Температуры переходов $T_i$ , К ( $\pm 3\%$ ) при $v = 1$ Гц и значения $U_i$ , кДж/моль (в скобках)				$\kappa = T_{i,\text{ПВХ}}/T_{i,\text{ПХП}}$	Природа релаксационных переходов	Коэффициент $B_i$ , с ( $\pm 20\%$ )
	ПЭ	ПВХ	ПБ	ПХП			
$\beta_{\text{CH}_2}$	132 (30)	130 (28)	140 (32)	122 (28)	1.07	Вращение групп $\text{CH}_2$ (мелкомасштабная релаксация, $c_i \approx 1$ )	$1.6 \times 10^{-13}$
$\delta_c$	433 (105)	566 (137)	562 (136)	566 (137)	1.00	Распад слабых химических C–C-связей (мелкомасштабная релаксация, $c_i = 1$ )	$3.3 \times 10^{-14}$

\* ПЭ – линейный полиэтилен (ПЭВП), ПБ – линейный полибутадиен (*цикло*-полибутадиен), ПХП – полихлоропрен.

Таблица 2. Релаксационные переходы группы II (главные моды) в линейных полимерах

Релаксационные переходы	Температуры переходов $T_i$ , К ( $\pm 3\%$ ) при $v = 1$ Гц и значения коэффициента $B_i$ , с (в скобках)				$\kappa = T_{i,\text{ПВХ}}/T_{i,\text{ПХП}}$	Природа релаксационных переходов	Коэффициент $B_i$ , с ( $\pm 20\%$ )
	ПЭ	ПВХ	ПБ	ПХП			
$\alpha$	235	376	177	243	1.55	Сегментальная подвижность (крупномасштабный и кооперативный процесс, $c_i \approx 10$ ) $B_i = 5 \times 10^{-12}$ с ( $\pm 20\%$ )	
$\lambda_1$	$357$ ( $5 \times 10^{-8}$ )	$403$ ( $3.2 \times 10^{-8}$ )	$327$ ( $1.1 \times 10^{-4}$ )	320 (–)	1.26	Распад микрообъемных физических $\lambda$ -узлов молекулярной сетки линейного полимера (трех типов)	
$\lambda_2$	$414$ ( $5 \times 10^{-7}$ )	$493$ ( $3.2 \times 10^{-7}$ )	$410$ ( $8 \times 10^{-4}$ )	390 (–)	1.26	Крупномасштабные процессы, $c_i \approx 10$	
$\lambda_3$	$495$ ( $5 \times 10^{-6}$ )	$538$ ( $2.5 \times 10^{-6}$ )	$528$ ( $4 \times 10^{-3}$ )	428 (–)	1.26		

Примечание. Для ПБ (полибутадиена высокой плотности) в качестве  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ -переходов приведены три первых из наблюдавшихся пяти  $\lambda$ -переходов (см. работу [1] с. 222). Стандартные температуры стеклования  $T_g$  для ПЭ, ПВХ, ПБ и ПХП соответственно равны:  $-80$ ,  $+80$ ,  $-107$  и  $-40^\circ\text{C}$ .

Таблица 3. Релаксационные переходы группы III (главные моды) в хлорсодержащих линейных полимерах, происхождение которых обязано присутствию хлора в полимерных цепях

Релаксационные переходы	Коэффициент $B_i$ , с ( $\pm 20\%$ )	Температуры переходов $T_i$ , К ( $\pm 3\%$ ) при $v = 1$ Гц и значения $U_i$ , кДж/моль (в скобках)		$\kappa = T_{i,\text{ПВХ}}/T_{i,\text{ПХП}}$	Природа релаксационных переходов	Коэффициент $B_i$ , с ( $\pm 20\%$ )
		ПВХ	ПХП			
$\beta_{\text{Cl}}$	$3.2 \times 10^{-13}$	193 (43.0)	173 (38.5)	1.12	Вращение групп $\text{CHCl}$ (ПВХ) и групп $\text{CCl}=\text{CH}$ (ПХП) в полимерных цепях (мелкомасштабная релаксация, $c_i \approx 1$ )	
$\pi_{\text{Cl}}$	$0.8 \times 10^{-12}$	270 (59.0)	257 (55.5)	1.05	Распад диполь-дипольных связей – локальных физических узлов молекулярной сетки (мелкомасштабная релаксация, $c_i \approx 1$ )	
$\delta_{\text{Cl}}$	$3.3 \times 10^{-14}$	54.0 (130)	530 (128)	1.02	Распад химических связей $\text{C}-\text{Cl}$ в фрагментах цепей $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C} \\ = \\ \text{H} \end{array}$	

Представляет интерес рассмотреть, насколько достоверно отнесение максимумов механических потерь к той или иной группе в цепи полимера. В качестве примера рассмотрим наиболее низко-

температурный максимум, обозначенный как  $\beta_{\text{CH}_2}$  в предположении, что соответствующий релаксационный переход связан с подвижностью метиленовых  $\text{CH}_2$ -групп в цепи. Подсистема ме-

тиленовых групп присутствует в цепях многих полимеров, но в ПЭ она единственная.

По данным работ [14, 15], основная аморфная фаза ПЭ ниже температуры стеклования характеризуется  $\beta$ -максимумом, который из сказанного выше относится к подсистеме метиленовых групп и обозначается как  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переход. Частотно-температурная зависимость этого процесса релаксации приведена на рис. 3. В ПЭО [16] с повторяющейся единицей цепи  $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$  имеются две подсистемы – метиленовые группы и шарнирный кислород, которые дают два низкотемпературных максимума. Как видно из рис. 3, более низкотемпературный переход дает частотно-температурную зависимость, совпадающую с данными для ПЭ; его энергия активации составляет 30 кДж/моль. Энергия активации второго перехода (не приведенного на рис. 3) равна 34.5 кДж/моль.

Данные для ПВХ и ПХП также ложатся на общую линейную зависимость (рис. 3), если они взяты опять-таки для низкотемпературного максимума  $\beta_{\text{CH}_2}$  (рис. 1 и 4). Таким образом, у всех четырех полимеров, у которых общим в структуре цепей является присутствие групп  $\text{CH}_2$ , наблюдается низкотемпературный максимум  $\beta_{\text{CH}_2}$  с одинаковыми и теми же релаксационными характеристиками.

Как видно из рис. 3, частотно-температурная зависимость  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации выражается линейной зависимостью  $y = a - bx$ , где  $y = \lg v$  и  $x = 10^3/T$ . Сопоставление этой зависимости с уравнением Больцмана–Аррениуса показывает, что  $a = \lg v_0$  и  $b = U_i/2.3k$ , причем по данным рис. 3  $a = 12.0$  и  $b = 1.57 \times 10^3 \text{ К}$ . Поэтому значения релаксационных констант для  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации равны:  $U_i = 30(\pm 1)$  кДж/моль и  $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$ .

Так как коэффициент  $B_i$  по физическому смыслу – это время одной попытки частицы перейти через потенциальный барьер [17], значение  $B_i = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$  можно оценить по данным ИК-спектроскопии. Одна из полос поглощения в ИК-спектре полимеров, содержащих группы  $\text{CH}_2$ , по данным [18, 19] соответствует интервалу частот 160–260  $\text{см}^{-1}$  ( крутильные колебания связей C–C) или периодам колебаний  $\theta_i = (1.6–2.0) \times 10^{-13} \text{ с}$ . Если считать  $\theta_i$  временем одной попытки, то наблюдается хорошее согласие между данными релаксационной и колебательной спектрометрии.

На спектрах внутреннего трения ПВХ имеется главный  $\alpha$ -максимум и слабый  $\alpha'$ -переход с одним и тем же значением коэффициента  $B_i = B_\alpha = 5 \times 10^{-12} \text{ с}$  и близкими значениями энергии активации (80.5 и 74.4 кДж/моль при частоте  $v = 1 \text{ Гц}$ ). Процесс  $\alpha$ -релаксации является крупномасштабным, так как сегмент включает 20–30 атомов уг-

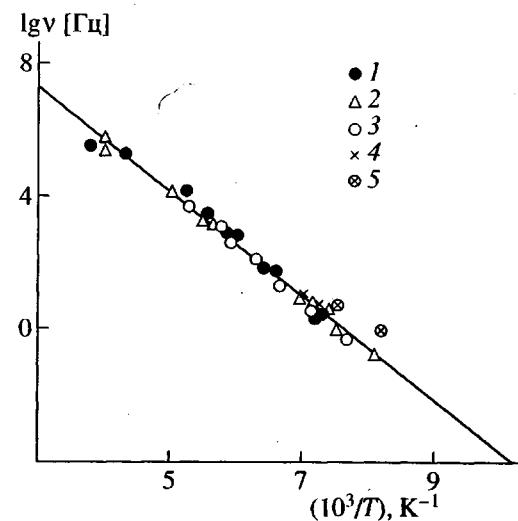


Рис. 3. Частотно-температурная зависимость  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксации в полимерах, содержащих в цепях метиленовые группы: 1 – ПЭ, 2 – ПЭО, 3, 4 – ПВХ, по данным работ [3] и [4] соответственно, 5 – полихлоропрен, по данным работы [9].

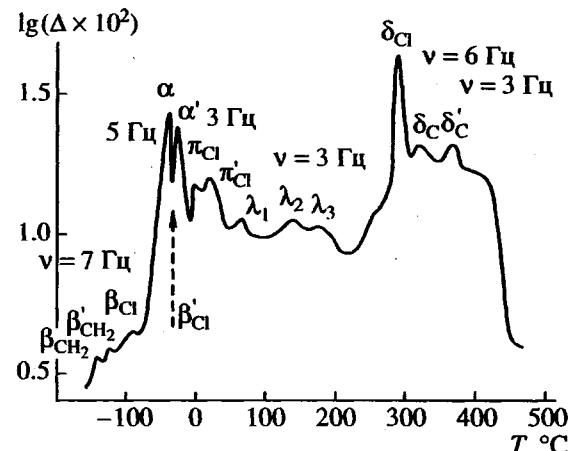


Рис. 4. Спектр внутреннего трения полихлоропрена при частотах 3–7 Гц по данным работы [9].

лерода и соответственно большое число групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CHCl}$ .

Как видно из рис. 4, эти же расщепленные процессы наблюдаются и в ПХП [9] с тем отличием, что переходы  $\pi_{\text{Cl}}$  и  $\pi'_{\text{Cl}}$  оказываются выше температуры  $T_g$ , а  $\beta'_{\text{Cl}}$ -переход попадает для частоты  $v = 5 \text{ Гц}$  в область  $\alpha$ -релаксации. Кроме того, расщепление  $\alpha$ -релаксации на два пика происходит более отчетливо. У ПВХ и ПХП наблюдаются три  $\lambda$ -процессы релаксации, связанные с распадом нескольких типов микрообъемных узлов молекуллярной сетки, характерных для аморфной структуры многих линейных полимеров [1]. Время жизни  $\lambda$ -узлов очень велико, что приводит к медленным физическим процессам релаксации в ли-

нейных полимерах в высокоэластическом состоянии. Время же жизни диполь-дипольных локальных физических узлов мало, и они распадаются в области температур, лежащих гораздо ниже области  $\lambda$ -релаксаций. После распада  $\pi$ -узлов физическая сетка полимера содержит только  $\lambda$ -узлы. У ПВХ (рис. 2) и у ПХП (рис. 4) отчетливо видны  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ - и  $\lambda_3$ -максимумы.

На спектрах ПВХ и ПХП в области высоких температур видны максимумы  $\delta_{\text{Cl}}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  и  $\delta'_{\text{C}}$ . Эти релаксационные переходы относятся к химическим процессам релаксации, так как объясняются распадом химических связей при высоких температурах. Процессы  $\delta_{\text{C}}$ - и  $\delta'_{\text{C}}$ -релаксации характерны для карбоцепных полимеров [1] и связаны с распадом слабых связей С–С, находящихся в полимерных цепях [20]. Напротив,  $\delta_{\text{Cl}}$ -процесс релаксации относится только к хлорсодержащим полимерам и к распаду С–Cl химических связей.

Рассмотрим более подробно природу высокотемпературных максимумов. Как видно (рис. 2 и 4), на спектрах выше 300°C наблюдаются два близких максимума, обозначаемые  $\delta_{\text{C}}$  и  $\delta'_{\text{C}}$  в соответствии с такими же максимумами на спектрах других карбоцепных полимеров [1]. Для определенности рассмотрим природу одного из  $\delta_{\text{C}}$ -максимумов.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, этот и другие релаксационные процессы, наблюдаемые при частотах  $v > 1$  Гц и выше 300°C, относятся в карбоцепных полимерах к термофлуктуационному распаду так называемых слабых связей С–С, присутствующих в цепях полимеров. Релаксация напряжения и динамическая механическая спектроскопия [1] приводят к следующим результатам:  $\delta_{\text{C}}$ -релаксация для карбоцепных полимеров при заданных частоте или времени релаксации наблюдается при одних и тех же температурах;  $\delta_{\text{C}}$ -релаксации характеризуются энергией активации, находящейся в пределах  $U_i = 130$ –140 кДж/моль; коэффициент  $B_i$  во всех случаях один и тот же:  $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$  с ( $\pm 20\%$ ). Предположение о том, что эти характеристики относятся к связям С–С, доказано многими другими независимыми методами.

Так, доказано [20, 21], что процесс разрушения твердых полимеров определяется разрывом слабых связей С–С с энергией активации  $U_0 = 130$ –140 кДж/моль. К этому же результату приводят данные пиролиза и масс-спектрометрии полимеров [20, 21]. Они показывают, что  $\delta_{\text{C}}$ -процесс релаксации связан с распадом связей С–С.

Кроме того, важное значение для выяснения природы  $\delta_{\text{C}}$ -релаксации имеет численное значение предэкспоненциального коэффициента  $B_i$ . По данным релаксационной спектрометрии для

$\delta_{\text{C}}$ -релаксации всех карбоцепных полимеров  $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$  с ( $\pm 20\%$ ). Кроме того, методы колебательной спектроскопии [1, 21] дают для связей С–С в полимерах период валентных колебаний, равный  $\theta_i = (3.2\text{--}3.3) \times 10^{-14}$  с. Такое согласие между данными колебательной и релаксационной спектрометрии не случайно и приводит к выводу, что  $\delta_{\text{C}}$ -релаксация относится к распаду валентных связей С–С.

Если предположить, что  $\delta_{\text{C}}$ -максимум, наблюдаемый для обоих хлорсодержащих полимеров при  $T_i = 310$ –320°C, относится к распаду связей С–С, то можно определить соответствующую энергию активации и сравнить ее с данными пиролиза и масс-спектрометрии карбоцепных полимеров.

Энергию активации  $U_i$  можно рассчитать по уравнению релаксационной спектрометрии

$$U_i = 2.3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i},$$

где для  $\delta_{\text{C}}$ -максимума (рис. 2 и 4)  $v = 3.0$ –3.3 Гц,  $T_i = 583$ –593 K, а  $c_i \approx 1$  и  $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$  с; получим, что  $U_i = 136$ –138 кДж/моль. Соответственно для  $\delta'_{\text{C}}$ -максимума имеем  $U_i = 141$ –145 кДж/моль. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше данными для карбоцепных полимеров.

Известно, что при длительном наблюдении, например, при релаксации напряжения, распад связей С–С и С–Cl в ПВХ и ПХП происходит при более низких температурах, чем это следует из спектров внутреннего трения при динамических режимах испытания. Распад связей С–Cl при длительном наблюдении начинается со 100°C, а распад связей С–С – выше, начиная со 140–150°C. При динамических механических испытаниях с частотами, для которых приведены спектры внутреннего трения, этим частотам соответствуют относительно малые времена релаксации, а при низких температурах – большие времена релаксации. И при низких и при высоких температурах вначале происходит  $\delta_{\text{Cl}}$ -переход, а затем  $\delta_{\text{C}}$ -переход. Поэтому максимум на спектрах, наблюдаемый ниже 300°C, можно отнести к  $\delta_{\text{Cl}}$ -релаксации, связанной с распадом связей С–Cl.

Для оценки энергии активации  $\delta_{\text{Cl}}$ -релаксации примем экспериментальные значения температур перехода при соответствующих частотах на спектрах внутреннего трения и прежнее значение  $B_i = 3.3 \times 10^{-14}$  с. В результате получим значения  $U_i = 130$  кДж/моль (ПВХ) и 128 кДж/моль (ПХП).

С увеличением частоты  $v$  время релаксации  $\tau$  уменьшается, а температура перехода смещается в область высоких температур. Например, у ПВХ при  $v = 1$  Гц для  $\delta_{\text{Cl}}$ -релаксации  $T_i = 540$  K = 267°C, что соответствует времени релаксации  $\tau = 0.16$  с. Поэтому при высокой температуре скорость  $\delta_{\text{Cl}}$ -релаксации столь велика, что процесс распада свя-

зей C–Cl происходит за доли секунды. При низкой температуре процесс идет столь медленно, что за доли секунды он практически не наблюдается.

Например, для ПВХ температуре  $T_g = 127^\circ\text{C}$  соответствует  $v = 4 \times 10^{-5}$  Гц или  $\tau_i = c_i/2\pi v = 4 \times 10^3$  с (время наблюдения составляет  $\sim 1$  ч). Это значит, что при  $127^\circ\text{C}$  у ПВХ в течение 1 ч происходит заметный распад связей C–Cl, что практически и наблюдается в статических условиях испытаний.

Уместно отметить следующую особенность метода динамической механической спектроскопии. При анализе химических процессов релаксации возможно наблюдение только первой стадии химических превращений, а именно – термофлуктуационный распад химических связей, последующие химические превращения находятся вне возможностей механической релаксационной спектрометрии.

#### Три группы релаксационных процессов

Все наблюдаемые релаксационные переходы в хлорсодержащих полимерах можно разбить на три группы, представленные в табл. 1–3. В этих таблицах для определенности приведены данные только для главных мод в том случае, если наблюдаются расщепленные переходы.

К группе I (табл. 1) относятся мелкомасштабные переходы, происхождение которых не зависит от того, присутствует ли атом хлора в полимерной цепи или нет. Из данных табл. 1 видно, что таких релаксационных переходов два. Один относится к  $\beta_{\text{CH}_2}$ , другой – к  $\delta_{\text{C}}$ -релаксации. В ПВХ, ПХП и их не содержащих хлор аналогах (ПЭ и ПБ) наблюдается один и тот же процесс релаксации  $\beta_{\text{CH}_2}$ , связанный с вращательной подвижностью группы  $\text{CH}_2$  и характеризующийся одним и тем же коэффициентом  $B_i = 1.6 \times 10^{-13}$  с, близкими температурами перехода и энергиями активации. Для большого числа хлорсодержащих полимеров [22] данное правило хорошо выполняется. В табл. 1 приведено отношение температур перехода  $\beta_{\text{CH}_2}$  в ПВХ и ПХП ( $k = 1.07$ ). Это отношение близко к единице, как и отношение температур  $\beta_{\text{CH}_2}$ -перехода в ПЭ и ПВ (к = 1.02), что свидетельствует о слабом влиянии атомов хлора на поведение группы  $\text{CH}_2$  в полимерах. Аналогичный вывод следует для процесса  $\delta_{\text{C}}$ -релаксации, связанного с термофлуктуационным распадом связей C–C. Для ПБ, ПВХ и ПХП характерны практически совпадающие значения  $T_g$  и  $U_i$ , и  $k = 1.00$ . ПЭ имеет более слабые связи C–C [20].

К группе II (табл. 2) относятся крупномасштабные переходы, происхождение которых так-

же не зависит от атома хлора, но на их времена релаксации и температуры переходов существенное влияние оказывает полярность полимера, которая усиливает межмолекулярные взаимодействия. Например, при переходе от неполярного ПЭ высокой плотности ( $n = 0$ ) к полярному ПВХ ( $n = 0.5$ )  $T_g$  возрастает на 160 К. При переходе от ПХП ( $n = 0.25$ ) к ПВХ ( $n = 0.5$ )  $T_g$  увеличивается на 120 К, а  $k = 1.55$ .

Что касается  $\lambda$ -переходов, то распад микрообъемных физических узлов характеризуется тем большим временем их жизни, чем больше межмолекулярные взаимодействия. Как видно из табл. 2, температуры  $\lambda$ -переходов в ПВХ существенно выше, чем в ПЭ, а в ПБ и ПХП примерно равны (в ПБ несколько выше). Это связано с большими значениями  $B_i$  в ПБ и, следовательно, с большими размерами микрообъемных узлов [1].

Для всех  $\lambda$ -переходов, сравнивая ПВХ и ПХП, получим  $k = 1.26$ . Это означает, что влияние хлора при переходе от ПХП к ПВХ увеличивается для  $\lambda$ -переходов на 26%, тогда как у  $\alpha$ -переходов возрастает существенно больше – на 55%. Возникает вопрос, почему диполь–дипольные взаимодействия сильнее влияют на  $\alpha$ -релаксацию. Дело в том, что процесс стеклования более сложен по сравнению с другими релаксационными процессами [1]. Механизм стеклования связан не только с конформационными изменениями полимерной цепи (ориентация сегментов), но и с образованием “дырок” (свободного объема), куда может переместиться сегмент. Для других релаксационных процессов роль свободного объема мала или исключается. Такие переходы обычно мелкомасштабные с малыми размерами кинетических единиц, но к ним же относятся и крупномасштабные типа  $\lambda$ -переходов. Механизм  $\lambda$ -процессов релаксации связан с тем, что распад ориентационно упорядоченной микрообласти, играющей роль микрообъемного узла, происходит путем поsegmentального процесса адсорбции и десорбции сегментов. Для этих процессов не требуется образования “дырок”, и энергия активации определяется межмолекулярными взаимодействиями. В энергию активации  $\alpha$ -релаксации, кроме того, должна входить энергия образования свободного объема, что увеличивает  $U_\alpha$ .

При переходе от ПХП к ПВХ (табл. 2) повышение температуры  $\alpha$ -перехода на 55% происходит как вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия, так и из-за роста энергии образования свободного объема. Отношение  $T_{\lambda\text{ПВХ}}/T_{\lambda\text{ПХП}} = 1.26$  характеризует вклад только межмолекулярных взаимодействий (26%), следовательно, вклад от образования свободного объема составляет 29%.

К группе III (табл. 3) относятся три мелкомасштабные  $\beta_{\text{Cl}^-}$ ,  $\pi_{\text{Cl}^-}$  и  $\delta_{\text{Cl}^-}$ -переходы (вращение групп

$\text{CHCl}$  у ПВХ и групп  $\text{CCl}=\text{CH}$  у ПХП; распад диполь-дипольных связей, играющих роль локальных физических узлов молекулярной сетки, и распад химических связей  $\text{C}-\text{Cl}$ ). Происхождение этих переходов целиком зависит от атома хлора. Как видно из табл. 3, при переходе от ПХП к ПВХ температура  $\beta_{\text{Cl}}$ -перехода возрастает на 12%, что, по-видимому, связано с влиянием на процесс торможения близко расположенных в цепях ПВХ ( $n = 0.5$ ) атомов хлора. В обоих случаях почти совпадают температуры  $\pi_{\text{Cl}}$ -переходов и  $\delta_{\text{Cl}}$ -переходов. Таким образом, можно сделать вывод, что в ПВХ и ПХП все мелкомасштабные переходы наблюдаются практически при одинаковых температурах, а крупномасштабные – наоборот, при разных температурах. В наибольшей степени различаются  $\alpha$ -релаксационные процессы, что связано с увеличением межмолекулярных взаимодействий и энергий образования свободного объема. Различие процессов  $\lambda$ -релаксации целиком относится к росту межмолекулярных взаимодействий при переходе от менее полярного к более полярному полимеру.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Линейные хлорсодержащие полимеры, типичным примером которых являются ПВХ и ПХП, характеризуются тремя группами релаксационных переходов.

К группе I (табл. 1) относятся два мелкомасштабных релаксационных процесса  $\beta_{\text{CH}_2}$  и  $\delta_{\text{C}}$ , наблюдавшиеся во всех карбоцепных линейных полимерах, содержащих в полимерных цепях группы  $\text{CH}_2$  и химические связи  $\text{C}-\text{C}$ , независимо от того, имеются атомы хлора в цепи или нет.

К группе II (табл. 2) относятся крупномасштабные релаксационные процессы, такие как  $\alpha$ -релаксация, ответственная за процесс стеклования, и группа  $\lambda$ -процессов релаксации, ответственная за медленные процессы физической релаксации. Происхождение этих релаксационных переходов в полимерах не связано с присутствием хлора в полимерных цепях, но полярные атомы хлора, увеличивая межмолекулярные взаимодействия, приводят к значительному увеличению энергий активации и температур релаксационных переходов группы II.

К группе III относятся мелкомасштабные релаксационные  $\beta_{\text{Cl}}$ ,  $\pi_{\text{Cl}}$ - и  $\delta_{\text{Cl}}$ -переходы, обязаные своим происхождением присутствию атомов хлора в хлорсодержащих полимерах. Первый из них ( $\beta_{\text{Cl}}$ ) связан с подвижностью групп в цепях, содержащих атомы хлора ( $\text{CHCl}$  и другие), второй ( $\pi_{\text{Cl}}$ ) связан с распадом диполь-дипольных связей между макромолекулами, играющих роль локальных

(“точечных”) физических узлов молекулярной сетки полимера, и третий ( $\delta_{\text{Cl}}$ ) связан с распадом химических связей  $\text{C}-\text{Cl}$  при высоких температурах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 439.
3. Bartenev G.M., Lomovskoy V.A., Sinitsyna G.M. // Plaste und Kautschuk. 1992. B. 39. № 12. S. 405.
4. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Хихловская Н.В., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 3.
5. Del Val J.J., Alegria A., Colmenero J., Mijangos C., Martinez G., Millan J.L. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 12. S. 3257.
6. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 12. S. 442.
7. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 828.
9. Бартенев Г.М., Акопян Л.А., Зобина М.В., Синицына Г.М., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1971.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 643, 659.
11. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 633.
12. Pezzin G., Ajroldi G., Garbuglio C. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. P. 2553.
13. Goodier J.N. // Trans. ASME. 1993. V. 55. P. 39.
14. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
15. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
16. Бартенев Г.М., Дакин В.И., Лазоренко М.В., Свентицкий Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1625.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Наука, 1975.
18. Берштейн В.А., Рыжов В.А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 1. С. 162.
19. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1856; 1989. Т. 31. № 3. С. 451.
20. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
21. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
22. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.

## Role of Chlorine Atoms in the Relaxation Behavior of Chlorine-Containing Polymers

G. M. Bartenev and G. M. Sinitsyna

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

**Abstract**—Examination of the internal friction spectra of PVC and polychloroprene and of their nonlinear analogs, PE and polybutadiene, showed that relaxation transitions in various linear chlorine-containing polymers were differently affected by chlorine atoms present in the polymer chains. Relaxation transitions of group I are associated with mobility of the  $\text{CH}_2$ -groups ( $\beta_{\text{CH}_2}$ -relaxation) and breakage of the C–C bonds ( $\delta_{\text{C}}$ -relaxation).

Both processes are virtually independent of the presence of chlorine atoms. Other carbochain polymers also experience the above relaxation transitions at similar temperatures. Relaxation transitions of group II involve the  $\alpha$ -relaxation (segmental mobility) and  $\lambda$ -relaxation processes (at temperatures above  $T_g$ ), which are related to decomposition of microvolume knots representing associates of segments. Chlorine atoms are not responsible for the above long-range relaxation transitions, but their temperatures and activation energies are affected by chlorine atoms involved in intermolecular interactions. Relaxation transitions of group III (the  $\beta_{\text{Cl}}$ ,  $\pi_{\text{Cl}}$ , and  $\delta_{\text{Cl}}$ -relaxation) are attributed only to the presence of chlorine atoms in polymer chains. The  $\beta_{\text{Cl}}$ -relaxation is associated with the mobility of chlorine-containing groups in polymer chains, the  $\pi_{\text{Cl}}$ -relaxation is explained by the breakage of the lateral dipole–dipole bonds (local physical nodes), and the  $\delta_{\text{Cl}}$ -relaxation is related to the breakage of C–Cl bonds. In PE and polybutadiene, no relaxation transitions of group III are observed absent.