

3. Некрасов А. В., Разводовский Е. Ф., Пучкова Н. Г., Эльцефон Б. С., Соколов В. В., Архипова О. Г., Иванова А. С., Арутюнов В. Д., Купина Л. М. А. С. 523908 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 29.
4. Meisenheimer J., Creesk H. Ber., 1919, v. 52, N 8, p. 1667.
5. Rasvodovskii E. F., Nekrasov A. V., Pushaeva L. M., Morozova I. S. Markevich M. A., Berlin Al. Al., Ponomarenko A. T., Enikolopyan N. S., J. Macromolec. Sci., A, 1974, v. 8, N 2, p. 241.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
30.IX.1982

УДК 541.64:539.2

ВТОРИЧНЫЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕФТАЛАТЕ В ОБЛАСТИ 310 К

*Синевич Е. А., Шибанов Ю. Д., Аулов В. А.,
Бакеев Н. Ф.*

Наряду со стеклованием в полимерах наблюдаются вторичные релаксационные переходы, которые могут располагаться выше или ниже температуры стеклования T_c . В застеклованных полимерах они как бы разделяют область стеклообразного состояния на ряд участков — подсостояний. Хотя существенных изменений в строении материала вблизи температуры вторичного релаксационного перехода T_p не происходит, подсостояния застекленной полимерной системы могут заметно различаться по своим физико-механическим свойствам. Резкие аномалии, обнаруженные [1] при изучении действия некоторых жидких сред на механические свойства аморфного ПЭТФ, позволили предположить [2], что в области 310 К в этом полимере существует вторичный релаксационный переход. Чтобы подтвердить это, были исследованы свойства ПЭТФ в интервале между комнатной температурой и T_c несколькими независимыми методами.

Использовали пленки прозрачного аморфного ПЭТФ толщиной от 50 до 600 мкм промышленного изготовления. Для механических испытаний образцы вырубали в виде двухсторонних лопаток с размером рабочей части 5×20 мм. Растижение на воздухе и в жидких средах проводили на динамометре «Инстрон» со скоростью 1,5 с^{-1} по методике [3]. Динамические механические свойства исследовали резонансным методом на установке ВЭЛ-4, возбуждая продольные колебания с частотами ~100 Гц. Относительная погрешность измерений не превышала 3%. Тангенс угла диэлектрических потерь определяли с помощью моста Е8-2 на частоте 1 кГц, зажимая пленку между плоскими электродами в терmostатируемой измерительной ячейке. Чтобы получить более надежный контакт, на поверхность некоторых образцов напыляли в вакууме тонкий слой серебра. Для исследования радиотермолюминесценции (РТЛ) невакуумированные образцы облучали при температуре жидкого азота на установке ^{60}Co (доза 1 Мрад). Облученные образцы разогревали со скоростью 0,25 град/с, регистрируя световое излучение с помощью фотоумножителя ФЭУ-79.

Известно, что в аморфном ПЭТФ основной релаксационный переход (стеклование) наблюдается в области 350–360 К. Кроме стеклования для аморфного ПЭТФ известен вторичный релаксационный переход, который дает размытый максимум на температурной зависимости тангенса угла механических и диэлектрических потерь в области 210 К [4, 5]. Аналогичный максимум получен и при исследовании теплопроводности ПЭТФ [6]. Детальное изучение релаксационных процессов в ПЭТФ с помощью крутильного маятника при частоте 1 Гц показало [7] множественный характер этого максимума: его удалось разделить на три пика с вер-

шинами при 120, 160 и 210 К. Кристаллизация ПЭТФ приводила к появлению нового пика при 26 К, а ориентированный кристаллический ПЭТФ давал еще один пик при 46 К [7]. Слабо выраженные максимумы в области 270–330 К можно заметить на кривой интенсивности РГЛ аморфного ПЭТФ, приведенной в работе [8], хотя указаний на существование в этой области вторичных релаксационных переходов обнаружить в литературе не удалось.

Показано [1, 2], что механические свойства аморфного ПЭТФ при растяжении в некоторых жидкых средах существенно изменяются в области 310–320 К. При этом наблюдается изменение макроскопической картины деформации. Растяжение образцов ПЭТФ в пропаноле при комнатных температурах сопровождается образованием множества крейзов

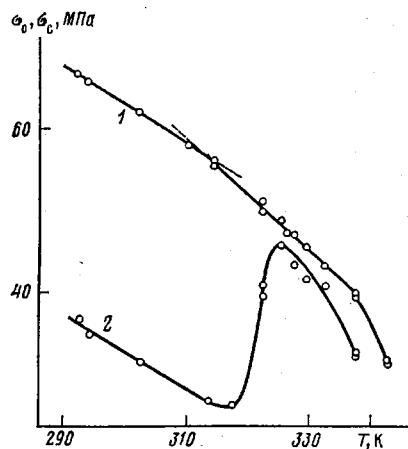


Рис. 1

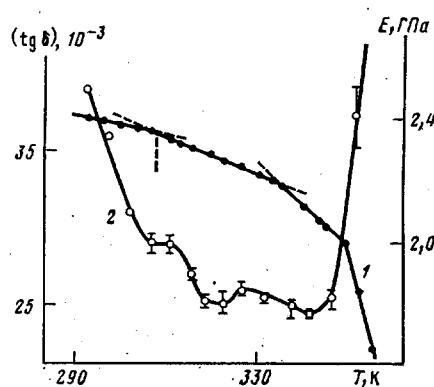


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости пределов вынужденной эластичности образцов ПЭТФ толщиной 50 мкм для растяжения на воздухе (1) и в пропаноле (2).

Рис. 2. Температурные зависимости динамических механических свойств модуля упругости (1) и $\tan \delta$ (2) ПЭТФ

(«трещин серебра»), тогда как выше 320 К образец растягивается в пропаноле с образованием шейки, как на воздухе. Совокупность экспериментальных данных позволила предположить [2], что обнаруженные явления связаны с изменением диффузионных характеристик ПЭТФ вследствие изменения внутримолекулярной подвижности полимера, т. е. являются следствием вторичного релаксационного перехода при T_p . Действительно, в первом приближении можно рассматривать «размороженные» при T_p участки макромолекул как своеобразные «дверцы», позволяющие молекулам среды быстро проникать в напряженный материал перед вершиной крейза. Локальная пластификация полимера в этой области приводит к затуплению крейза и прерывает его рост. В результате деформация образца приобретает сдвиговый характер, как при растяжении на воздухе, и предел вынужденной эластичности ПЭТФ в среде σ_c становится почти таким же, как на воздухе σ_0 .

По-видимому, температура, при которой начинается рост σ_c , близка к T_p . Тогда из экспериментов по растяжению аморфного ПЭТФ в пропаноле следует, что $T_p \approx 310$ К. В этой же области расположен излом на графике температурной зависимости σ_0 (рис. 1). Несколько меньшей получается величина T_p , если рассматривать изменение эффективности действия раствора (3 моль/л) пропанола в воде, которая в данных условиях является инактивным компонентом. Отношение σ_c/σ_0 при повышении температуры от 293 до 303 К уменьшается с 0,75 до 0,70, но затем начинает воз-

растать и составляет 0,75 при 308 К и 0,81 при 313 К. Это дает величину $T_p \approx 305$ К и может свидетельствовать о том, что вплоть до T_p ни растворы пропанола, ни чистый пропанол не вызывают существенной пластификации аморфного ПЭТФ при деформации. Пластификация должна была бы смещать T_p к более низким температурам и тем сильнее, чем выше концентрация активного вещества [4, 9].

Результаты изучения динамических механических свойств аморфного ПЭТФ хорошо коррелируют с данными, полученными при растяжении образцов ПЭТФ в жидких средах. На графике температурной зависимости модуля упругости E наблюдается излом при 310 К (в той же области, где происходит изменение эффективности действия сред). На соответствую-

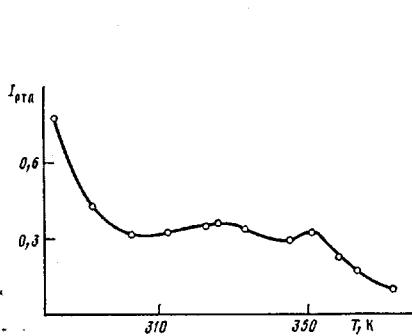


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности РТЛ образцов ПЭТФ толщиной 0,5 мм

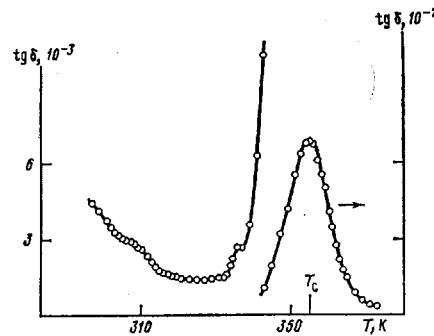


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь образцов ПЭТФ толщиной 120 мкм

щем графике тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ выделяется «плечо» (рис. 2). Это не может быть связано со стеклованием. Спад величины E , вызванный приближением к T_c , так же как и резкое уменьшение величин σ_0 и σ_c , наблюдали гораздо выше (в области 350 К). Интересно отметить, что на графиках температурных зависимостей E , σ_0 и σ_c иногда проявлялся еще один излом при ~ 330 К. Возможно, он тоже связан с изменением внутримолекулярной подвижности в ПЭТФ. Однако эта температурная область представляла для нас меньший интерес, так как в ней не происходило резкого изменения эффективности действия использованных жидких сред.

Существование вторичного релаксационного перехода в интервале между комнатной температурой и T_c ПЭТФ было подтверждено методом РТЛ. Пик, соответствующий T_c , располагался на графике температурной зависимости интенсивности РТЛ при 351 К. Кроме того, на полученной кривой имелся еще один (более размытый) максимум с вершиной при ~ 320 К (рис. 3). Он может представлять собой наложение двух пиков с вершинами при 310 и 330 К. Но в любом случае его существование свидетельствует о размораживании в исследуемых образцах внутримолекулярной подвижности, не связанный с сегментальной.

Переход в области 310 К наблюдали и на графиках температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 4). Однако он давал лишь небольшое плечо, тогда как стеклованию и низкотемпературному релаксационному переходу в аморфном ПЭТФ соответствовали пики гораздо большей интенсивности [4, 7]. Таким образом, наиболее четко выраженный переход обнаружен на графиках зависимости σ_c от температуры. Следовательно, растяжение полимера в определенных жидкостях может быть использовано как чувствительный метод выявления релаксационных переходов.

Следует отметить, что в области 310 К в работе [10] наблюдали интенсивный максимум диэлектрических потерь после длительной обработки поверхности ПЭТФ высоковольтным электрическим разрядом. Однако обнаруженные явления имеют не релаксационную природу (максимум не смешался по шкале температур при изменении частоты), а связаны с образованием на поверхности ПЭТФ продуктов деструкции [10]. В нашем случае поверхностное окисление или деструкция пленок ПЭТФ вряд ли играли заметную роль: при увеличении толщины образцов от 50 до 600 мкм были получены аналогичные зависимости величин σ_c и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры. Тем не менее представляется важным выяснить, как будет изменяться T_g при варьировании частоты поля и скорости деформации полимера. Такие данные могут облегчить понимание механизма обнаруженных нами явлений.

Пока еще трудно однозначно отнести выявленный переход к какому-либо виду внутримолекулярной подвижности. В ряде работ [4, 5, 7, 11] по изучению низкотемпературной релаксации в аморфном ПЭТФ процессы в области 160–210 К, дающие интенсивный максимум динамических механических и диэлектрических потерь, связывают с вязкоупругой переориентацией постоянных диполей в главной цепи (с подвижностью *транс-и гош-COO-*групп). Максимум в области 110–120 К приписывают заторможенному вращению последовательностей из нескольких метиленовых звеньев. Показательно, что при измерении диэлектрических потерь интенсивность релаксационного процесса, связанного с вращением CH_2 -групп в гликолевых остатках, оказывается гораздо меньшей, чем для процесса с участием постоянных диполей COO-групп [4, 7]. В наших экспериментах релаксация в области 310 К также довольно слабо выявлялась при измерении диэлектрических потерь. По-видимому, и в этом случае она не связана с подвижностью полярных групп. Однако размер «размороженных» участков оказывается достаточно большим, чтобы обеспечить возможность быстрого проникновения молекул жидкой среды в напряженный полимер. Вероятно, что данный релаксационный процесс определяется ротационными колебаниями или вращением фенильных колец в макромолекулах ПЭТФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перцов Н. В., Синевич Е. А., Иванова Н. И. Пласт. массы, 1972, № 2, с. 25.
2. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1912.
3. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
4. Illers K. H., Breuer H. J. Colloid Sci., 1963, v. 18, № 1, p. 1.
5. Бойер Р. Д. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 11.
6. Steere R. C. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 11, p. 1673.
7. Armeniades C. D., Baer E. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1345.
8. Takai Y., Mori K., Mizutani T., Ieda M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 18, № 10, p. 1861.
9. Pizzoli M., Pezzin G., Ceccorulli G. J. Macromolec. Sci. B, 1977, v. 14, № 2, p. 241.
10. Багиров М. А., Климова Н. В., Малин В. П. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук, 1966, № 5, с. 65.
11. Ishida Y., Yamafuji K., Ito H., Takayanagi M. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1962, B. 184, № 2, S. 97.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.X.1982