

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА¹

© 2000 г. Ю. М. Бойко*, В. А. Марихин*, В. П. Будтов**, Б. И. Турышев**

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Акционерное общество открытого типа "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 08.07.99 г.
Принята в печать 25.11.99 г.

Изучены динамические механические свойства при растяжении аморфных пленок ПЭТФ в диапазоне $-150\ldots+130^\circ\text{C}$ при четырех значениях частоты $\nu = 3.5, 11, 35$ и 110 Гц . Исследованы образцы со значениями $M_\eta = 15 \times 10^3$ и 76×10^3 . Установлено, что в изученном диапазоне температур значения динамического модуля упругости E' и модуля потерь E'' возрастают с повышением ММ. Выявленные особенности динамического механического поведения связаны с уменьшением концентрации концов цепей и более дефектным ближним порядком во взаимном расположении участков макромолекул в высокомолекулярном ПЭТФ. Расчетные значения эффективной энергии активации механических потерь ΔH для α - и β -переходов увеличиваются с ростом ММ.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование механического поведения полимеров в условиях динамического нагружения позволяет выявить характерные температурные области, в которых проявляются определенные типы молекулярной подвижности. Наличие таких областей, их положение на температурной шкале, а также их интенсивность определяются как химическим строением полимерной цепи, так и надмолекулярной структурой.

В спектрах внутреннего трения ПЭТФ наблюдаются два основных релаксационных процесса в диапазоне температур между -150°C и температурой плавления $T_{\text{пл}}$ [1–12]. Общепринято полагать, что высокотемпературный α -процесс, проявляющийся для аморфного и кристаллического ПЭТФ в диапазоне $60\ldots180^\circ\text{C}$, связан с микроброуновской сегментальной подвижностью разупорядоченных аморфных областей. В частности, Eichhoff и Zachmann [13] рассматривают процесс α -релаксации как последовательную реализацию с ростом температуры вращательного движения

групп CH_2 (низкотемпературная ветвь α -пика), фениленовых групп в некристаллических областях (при температурах выше температуры максимума α -пика T_α), и, наконец, микроброуновского сегментального движения. Отметим, что для полностью аморфного ПЭТФ α -процесс локализован в более узкой температурной области с температурой максимума $T_\alpha = 65\ldots70^\circ\text{C}$ [6–9, 12]. Для кристаллического ПЭТФ значение T_α выше, а сам α -пик становится более размытым, что сопровождается значительным (более чем на десятичный порядок) уменьшением максимального уровня механических потерь по сравнению с аморфным полимером [3, 6–9, 12, 14, 15].

Если в трактовке механизма α -релаксации в ПЭТФ к настоящему времени сложилось практически единое мнение, гораздо меньше ясности существует в объяснении механизмов, ответственных за низкотемпературный процесс β -релаксации при значениях $T = -70\ldots-30^\circ\text{C}$ [3–10, 12, 16]. Это связано с тем, что интенсивность данного процесса и температура его проявления слабо зависят как от фазового состояния, так и от степени кристалличности [2, 7, 8, 10, 12, 16]. Среди возможных причин, ответственных за β -релаксацию,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33264а).

рассматривают сегментальное движение, включающее в себя существенно ограниченное вращение гибких алифатических групп в гликоловом остатке [1, 5], замедленное вращение групп CH_2 (низкотемпературная составляющая) и COO (высокотемпературная составляющая) [12]. Существует также предположение о том, что ключевую роль в β -процессе играют концевые гидроксильные группы [17].

Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные, позволяющие ответить на вопрос, каким образом изменение концентрации концевых групп может оказывать влияние на вязкоупругое поведение в ПЭТФ в целом, в том числе на интенсивность α - и β -релаксации? Следует принять во внимание, что для ответа на этот вопрос необходимо исключить влияние кристалличности как фактора, существенно затрудняющего интерпретацию релаксационного поведения ПЭТФ, поскольку наличие кристаллитов в значительной мере демпфирует подвижность в неупорядоченных областях частично закристаллизованного полимера, затрудняя выявление различия вязкоупругого поведения в зависимости от концентрации концов цепей. На основании сказанного выше очевидно, что оптимальным объектом исследования для решения этой задачи является аморфный ПЭТФ с различной ММ. Поэтому в настоящей работе проведено исследование динамического механического поведения аморфных образцов ПЭТФ, существенно (в 5 раз) различающихся в концентрации концевых групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали два типа аморфных образцов ПЭТФ. Низкомолекулярный образец ($M_\eta = 15 \times 10^3$) получали прессованием промышленных гранул производства АО "Химволокно" (г. Могилев) при 280°C с последующей быстрой закалкой в воде с тающим льдом при $0\text{--}4^\circ\text{C}$. Пленки толщиной около 100 мкм затем подвергали ступенчатому отжигу в высоком вакууме (до 0.06 Па) при температурах вплоть до 245°C (так называемая твердофазная дополиконденсация). При этой температуре продолжительность отжига составляла 20 ч. Полученный таким образом высокомолекулярный образец вновь расплавляли и закаливали при условиях, аналогичных приведенным выше. M_η данного образца составляла 76×10^3 . Значение M_η определяли по значению характеристической вязкости растворов ПЭТФ в ди-

хлоруксусной кислоте при 45°C . Более подробно условия твердофазной дополиконденсации и методика определения M_η описаны в работах [18, 19].

Динамические механические свойства при растяжении (комплексный модуль упругости E^* и тангенс угла механических потерь $\tan\delta$) измеряли на автоматическом приборе "Rheovibron DDV-III-EP", ("Toyo Baldwin Co.", Япония) при четырех значениях частоты $v = 3.5, 11, 35$ и 110 Гц в температурном диапазоне $-150\text{...}+130^\circ\text{C}$. Скорость нагревания составляла 2 град/мин. Расстояние между захватами 30 мм при амплитуде колебаний 25 мкм позволило исследовать релаксационные свойства образцов в области квазилинейной вязкоупругости (при деформациях менее 0.1%). Динамический модуль упругости E' и модуль потерь E'' определяли по известным соотношениям [11] $E' = |E^*|\cos\delta$ и $E'' = |E^*|\sin\delta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости динамического модуля E' для низкомолекулярных и высокомолекулярных образцов сопоставлены на рис. 1а и 1б при частотах 3.5 и 110 Гц. На основании этих данных можно отметить несколько характерных отличий изменения E' с температурой для низкомолекулярного и высокомолекулярного ПЭТФ. Прежде всего это более высокие значения E' для высокомолекулярного образца (на 20% и более) во всем исследованном диапазоне температур и частот. Аналогичный эффект роста E' с увеличением ММ наблюдали в частично кристаллическом линейном ПЭНП в экспериментах на крутильном маятнике [20]. Значение E' уменьшается с ростом температуры от -150 до 0°C для двух образцов. На кривых низкомолекулярного и высокомолекулярного образцов отмечается перегиб при $T \approx -100^\circ\text{C}$, связанный с релаксационным переходом, после которого падение модуля с ростом температуры происходит более интенсивно. В этой же температурной области наблюдается излом на температурной зависимости акустического модуля ПЭТФ [11, 21].

Как правило, низкотемпературные переходы в полимерах носят мелкомасштабный характер. В случае аморфного ПЭТФ этот переход может быть обусловлен заторможенным вращением вокруг одиночных связей C—O и C—C в гликоловом остатке. Подобное утверждение согласуется с данными ЯМР Eichhoff и Zachmann [13], свидетельствующими о том, что около половины CH_2 -групп в аморфном ПЭТФ могут претерпевать вращение при $T = -100^\circ\text{C}$. С последующим ростом температуры до -10°C при $v = 110\text{ Гц}$ отмечается

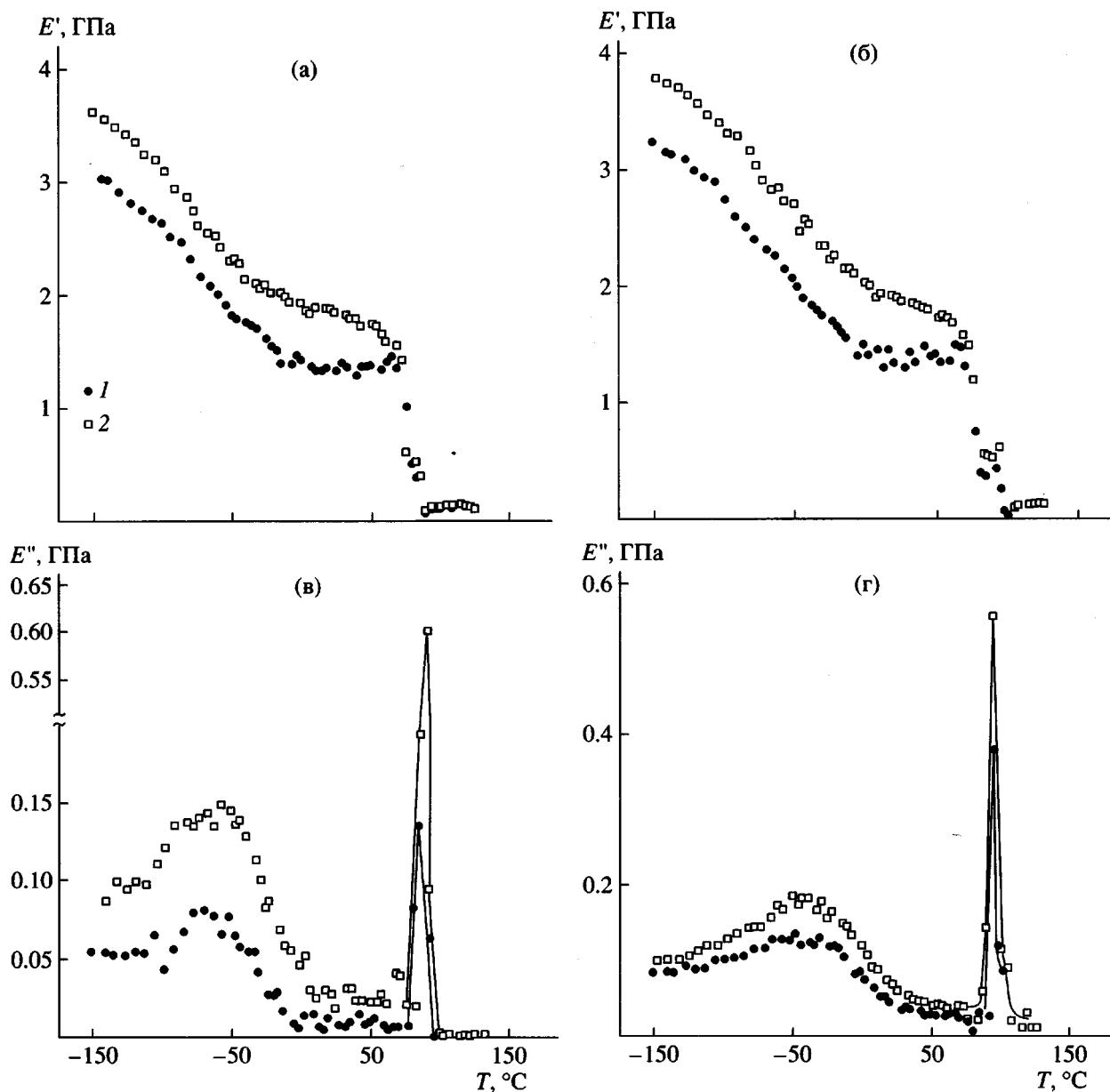


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (а, б) и модуля потерь E'' (в, г) для низко- (1) и высокомолекулярного (2) образцов ПЭТФ при частоте 3.5 (а, в) и 110 Гц (б, г).

монотонное падение значения E' для обоих образцов. Однако при наиболее низком значении частоты $v = 3.5$ Гц в этом же температурном диапазоне для низкомолекулярного образца наблюдается S-образный участок с точками перегиба при температуре около -50 и -30°C , в то время как для высокомолекулярного образца имеется один излом при температуре примерно -40°C . Температурная область проявления этих перегибов на зависимостях $E'(T)$ для двух образцов соответствует температурной области β -релаксации в ПЭТФ [3–12, 16]. Тот факт, что отмеченные изломы проявляются при более низкой частоте 3.5 Гц

(рис. 1а) и практически не отмечаются на кривых $E'(T)$ при частоте 110 Гц (рис. 1б), указывает на достаточно заторможенный характер реорганизации в полимерной цепи в процессе β -релаксации с временем релаксации около 0.05 с.

Наиболее заметные качественные различия на зависимостях $E'(T)$ двух образцов с разной ММ проявляются при $T > -10^\circ\text{C}$. Во-первых, для высокомолекулярного образца падение значения E' с ростом температуры продолжается, в то время как для низкомолекулярного образца наблюдается достаточно протяженное плато вплоть до 65 – 70°C со

значением $E = 1.35$ ГПа, которое не зависит от частоты в диапазоне 3.5–110 Гц. Второе отличие зависимостей $E(T)$ двух образцов заключается в том, что в области α -перехода для низкомолекулярного ПЭТФ плато модуля сопровождается резким “обвалом” модуля, а для высокомолекулярного образца области резкого падения модуля предшествует плавный перегиб. При этом весьма важным является то, что при температурах, когда на зависимостях E для высокомолекулярного образца наблюдается перегиб, и значение E падает (50–70°C при $v = 3.5$ Гц и 60–70°C при $v = 110$ Гц), величина E для низкомолекулярного образца остается постоянной. Отметим также уменьшение темпа падения E при росте температуры от –40 до +50°C для высокомолекулярного образца с уменьшением частоты от 110 до 3.5 Гц. Другими словами, с уменьшением частоты поведение высокомолекулярного ПЭТФ приближается к поведению низкомолекулярного ПЭТФ. Отмеченные факты позволяют нам сделать предположение, что при температурах, предшествующих α -релаксации, ближний порядок участков макромолекул (в основном копланарное расположение ароматических колец) в низкомолекулярном ПЭТФ является более совершенным. Можно думать, что изменения ближнего порядка с ростом T от 0 до 70°C в низкомолекулярном ПЭТФ не происходит, поскольку, как показано в работе [13] методом ЯМР, вращательные движения ароматических групп наблюдаются лишь при $T > T_\alpha$. В таком случае сохраняется “жесткость” цепи, в результате чего значение E не зависит ни от температуры, ни от частоты. В высокомолекулярном ПЭТФ, где ближний порядок менее совершенен, рост температуры от –50 до +50°C приводит к интенсивному падению модуля при максимальной частоте 110 Гц. Уменьшение частоты колебаний до 3.5 Гц, однако, ведет к понижению интенсивности падения модуля E' для высокомолекулярного ПЭТФ. В связи с этим при низких частотах нельзя исключить возможность некоторого подстраивания фениленовых колец в высокомолекулярном ПЭТФ в процессе циклического деформирования при $T_\beta < T < T_\alpha$.

Третье различие зависимостей $E(T)$ для двух образцов в области положительных температур наблюдается при $T > T_\alpha$. При температуре ~80°C для высокомолекулярного образца отмечается плато со значением $E \approx 0.5$ ГПа. Наличие такого плато в низкомолекулярном образце выражено слабее, а значения E ниже, чем в высокомолекулярном образце. Дальнейший рост значения T выявляет наличие еще одного более протяженного плато при $T = 80$ –130°C – так называемого плато высокоэластичности [11]. Его ширина для низкомолекулярного образца составляет ~20°C при 3.5 Гц (при 110 Гц не наблюдается). Для высокомолекулярного образца это плато вдвое шире (его ширина составляет ~40°C при $v = 3.5$ Гц и ~25°C при $v = 110$ Гц), а верхний температурный предел исследования вязкоупругих свойств, связанный с потерей образцом формы, для высокомолекулярного образца выше на 25–30°C по сравнению с низкомолекулярным образцом.

Наличие плато высокоэластичности в аморфном ПЭТФ в ряде случаев объясняют возможностью кристаллизации при $T > T_\alpha$ [6, 8]. В частности, обоснованность такой интерпретации в работе [8] подтверждается “восстановлением” значений E при $T > T_\alpha$ практически до значений E' , предшествующих α -переходу (при этом сохранение образцом формы в процессе испытания наблюдается по крайней мере до 180°C). В то же время в изученном нами ПЭТФ значения E по обе стороны α -перехода сильно различаются: значения E при $T < T_\alpha$ на десятичный порядок выше значений E' при $T > T_\alpha$. Поэтому наблюдаемое на рис. 1 плато высокоэластичности, по нашему мнению, не может быть связано с кристаллизацией, а наиболее вероятной причиной его проявления является способность к сопротивлению механическому нагружению все еще сохраняющейся сетки межмолекулярных зацеплений, более эффективной для высокомолекулярного ПЭТФ и приводящей к уширению плато. Такая трактовка наличия плато за счет формирования более эффективной межмолекулярной сетки в высокомолекулярном полимере, а не за счет кристаллизации, подтверждается наличием плато высокоэластичности в высокомолекулярном некристаллизующемся атактическом ПС [11].

Перейдем теперь к рассмотрению механических потерь, возникающих при циклическом квазилинейном вязкоупругом деформировании. На рис. 1в, 1г сопоставлены температурные зависимости модуля потерь E'' для низкомолекулярного и высокомолекулярного ПЭТФ на частотах 3.5 и 110 Гц. Как видно, для двух образцов наблюдается достаточно широкий низкотемпературный β -пик и весьма узкий высокотемпературный α -пик. Значения E'' выше для высокомолекулярного образца во всем диапазоне T . Этот эффект становится ярче с уменьшением частоты от 110 до 3.5 Гц: в области β -релаксации значения E'' для высокомолекулярного ПЭТФ вдвое больше соответствующих значений E'' для низкомолекулярного ПЭТФ при частоте 3.5 Гц (рис. 1в). Так как значение E'' является мерой энергии, диссирируемой единицей объема вязкоупругого тела за один период колебаний, следовательно, в высокомолекулярном ПЭТФ потери в 2 раза выше, чем в низкомолекулярном ПЭТФ.

кулярном ПЭТФ происходит более интенсивное внутреннее трение в области β -перехода. Это может быть объяснено либо более высокой подвижностью определенных участков цепи, ответственных за β -релаксацию в высокомолекулярном ПЭТФ (в том числе, возможно, и концевых групп), либо более высокой объемной концентрацией таких участков. Оценим сначала роль концов цепей в β -процессе. Из рис. 1в, 1г видно, что при увеличении ММ в 5 раз (эквивалентно уменьшению в 5 раз концентрации концов цепей, поскольку значения плотности двух образцов близки), уровень потерь возрастает. Следовательно, можно сделать вывод, что вклад подвижности концов цепей в процесс β -релаксации ПЭТФ практически отсутствует, и предположение Reddish [17] о их доминантной роли в β -процессе не подтверждается нашими результатами. Поэтому представляется очевидным, что основная роль в процессе β -релаксации принадлежит сегментальной подвижности основной цепи, а более высокий уровень потерь в высокомолекулярном ПЭТФ обусловлен ярче выраженной подвижностью в алифатических участках цепи высокомолекулярного ПЭТФ по сравнению с низкомолекулярным ПЭТФ вследствие менее совершенного ближнего порядка соседних сегментов цепей в высокомолекулярном ПЭТФ.

Весьма размытая форма β -пика, по нашему мнению, указывает на достаточно ограниченный характер подвижности ароматических групп в цепи. Кроме того, асимметричность β -пика свидетельствует о его мультиплетном характере, особенно с учетом наблюдаемых на низкотемпературной ветви пика двух слабых максимумов. Следовательно, можно сделать вывод, что в β -релаксацию ПЭТФ могут вносить вклад несколько релаксационных процессов. Подробнее этот эффект обсужден ниже.

Для высокотемпературного α -процесса при $T = 80\text{--}90^\circ\text{C}$ наблюдается такая же, как и для β -процесса, тенденция изменения модуля потерь с повышением ММ – значения E'' возрастают. Это означает, что концентрация концевых групп не оказывает влияния и на α -релаксацию в ПЭТФ. Так как в процессе α -релаксации наряду с полной реализацией подвижности в алифатических участках цепи размораживается и вращательное движение ароматических групп [1, 5], ближний порядок нарушается и сегменты цепи могут скользить относительно друг друга при деформировании в процессе измерения [4]. Энергетические потери будут выше, если такое взаимопроскальзывание происходит легче, т.е. в системе с меньшей взаимоупорядоченностью участков цепей и большей

свободой вращения ароматических колец, что свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о более дефектном ближнем порядке в высокомолекулярном ПЭТФ.

Таким образом, проведенный анализ температурных зависимостей модуля упругости и модуля потерь в аморфном ПЭТФ показал, что обе эти величины возрастают с увеличением ММ и уменьшаются с повышением концентрации концов цепей.

Дополнительная информация о вязкоупругом поведении может быть получена при анализе температурных зависимостей $t_{\eta\delta} = E''/E'$, что позволяет определить соотношение между рассеиваемой энергией и обратимой упругой энергией в единице объема образца за один период колебаний. На рис. 2а представлены температурные зависимости $t_{\eta\delta}$ для двух образцов при $v = 3.5 \text{ Гц}$. Зависимости имеют широкий асимметричный β -пик при -50°C и интенсивный узкий α -пик, характеризующийся высокими значениями потерь. Как и в случае E'' (рис. 1в, 1г), потери в высокомолекулярном ПЭТФ в области β -релаксации выше. Для анализа β -процесса, на рис. 2б–2д приведены значения $t_{\eta\delta}$ при четырех значениях частоты. При частоте 110 Гц (рис. 2б) значения $t_{\eta\delta}$ для двух образцов практически совпадают, и только в вершине максимума уровень потерь для высокомолекулярного ПЭТФ несколько выше. С падением частоты это различие становится более существенным (рис. 2в) и при $v = 3.5 \text{ Гц}$ (рис. 2д) оно максимальным: интенсивность β -релаксации (высота пика) в высокомолекулярном ПЭТФ в 1.5 раза выше, чем в низкомолекулярном.

Уменьшение частоты, наряду с обнаруженным эффектом возрастания значения $t_{\eta\delta}$ с ростом ММ, также позволяет выявить дополнительные максимумы на низкотемпературной ветви β -пика. Наиболее четко два дополнительных максимума при ~ -130 и -85°C наблюдаются для высокомолекулярного ПЭТФ при частоте 3.5 Гц, наряду с основным максимумом при $T = -50^\circ\text{C}$. Для низкомолекулярного ПЭТФ эти максимумы выражены слабее. Более яркая выраженность дополнительных максимумов в высокомолекулярном ПЭТФ хорошо коррелирует с более высоким уровнем потерь в высокомолекулярном ПЭТФ, а также указывает на то, что молекулярная подвижность в высокомолекулярном ПЭТФ интенсивнее, чем в низкомолекулярном ПЭТФ. Иначе говоря, наличие дополнительных пиков в высокомолекулярном

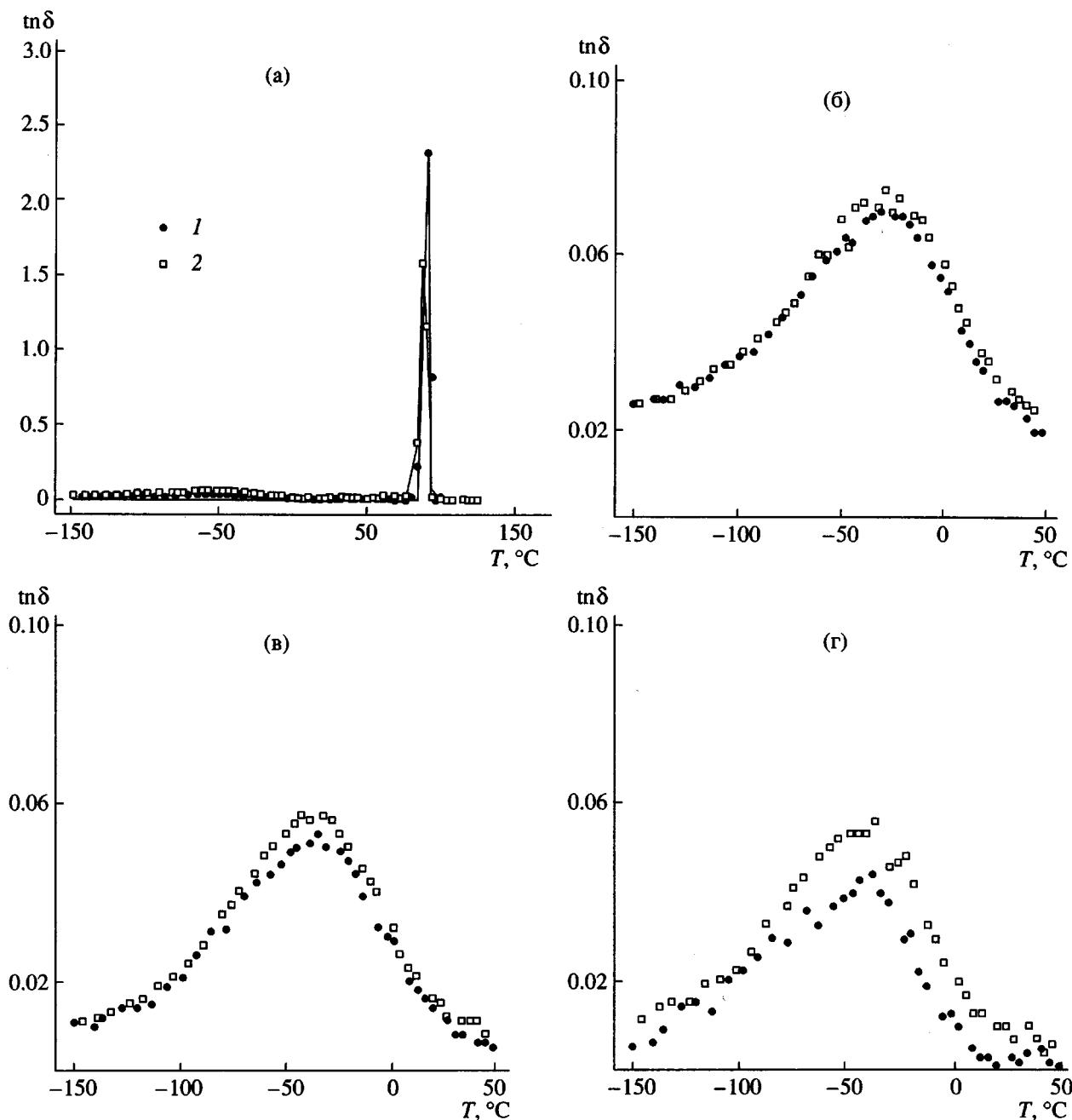


Рис. 2. Температурные зависимости $\tan \delta$ для низко- (1) и высокомолекулярного (2) образцов ПЭТФ при частоте 3.5 (а, д), 110 (б), 35 (в) и 11 Гц (г); б-д – область β -релаксации.

ПЭТФ связано с реализацией подвижности определенных структурных единиц и заторможенностью их подвижности в низкомолекулярном ПЭТФ.

Проведенный анализ вязкоупругого поведения аморфного ПЭТФ в области отрицательных температур указывает на достаточно сложный характер β -процесса и его мультиплетность. Его основной причиной, по-видимому, является подвижность в алифатических участках цепи. Как уже было отмечено Illers и Breuer [12], низкотем-

пературные компоненты β -процесса могут быть связаны с вращательным движением групп CH_2 , а основной пик при -50°C – с вращательным движением групп COO , так как данные диэлектрических измерений [17] указывают на участие полярных групп в β -процессе. Действительно, подвижность групп COO , непосредственно примыкающих к неподвижным в этой области температур ароматическим группам, должна размораживаться при более высоких температурах по сравнению с раз-

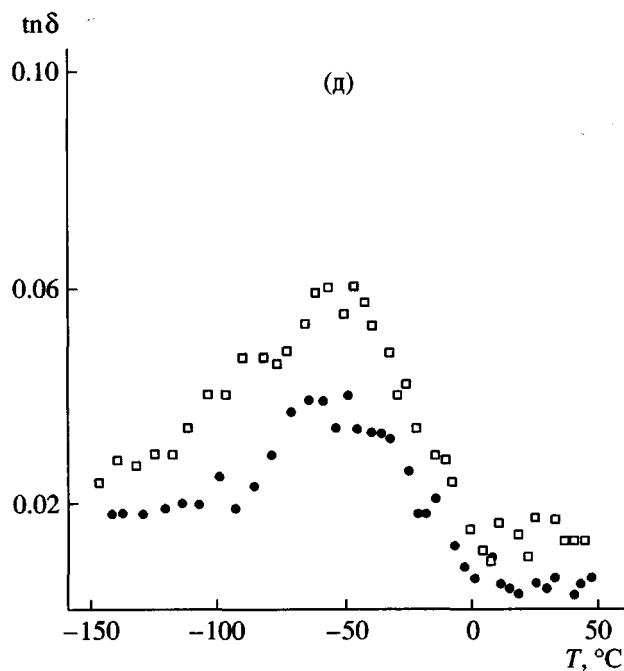
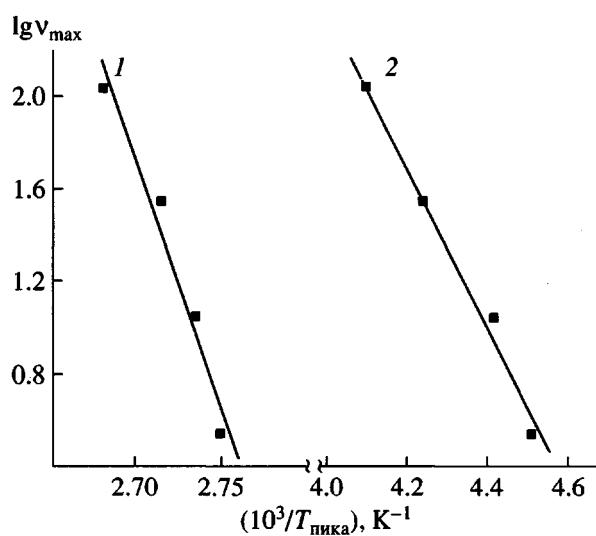


Рис. 2. Окончание.

Рис. 3. Аррениусовские зависимости логарифма частоты α - (1) и β -пиков (2) для высокомолекулярного ПЭТФ. Сплошные линии соответствуют анализу методом наименьших квадратов.

мораживанием подвижности групп CH_2 . Кроме того, подвижность групп COO должна быть интенсивнее в полимере с менее регулярным параллельным расположением бензольных колец, т.е. в высокомолекулярном ПЭТФ.

В области α -пика значения $\tan \delta$ выше для низкомолекулярного ПЭТФ (рис. 2а), т.е. проявляется противоположная описанному выше тенденция

изменения значений $\tan \delta$ и E'' с изменением ММ. Эта особенность связана с тем, что значения E' при T_α на зависимостях $\tan \delta(T)$ значительно выше в случае высокомолекулярного образца (рис. 1а, 1б). Поэтому, несмотря на более высокие значения модуля потерь E'' в высокомолекулярном ПЭТФ (рис. 1в, 1г), наблюдается возрастание максимального значения $\tan \delta$ при T_α с уменьшением ММ.

Необходимо также отметить, что обнаруженный в настоящей работе эффект одновременного повышения значений E' и E'' с изменением структурных и молекулярно-массовых характеристик для полимеров, как правило, не характерен и является достаточно интересным. Обычно возрастание значения E' сопровождается уменьшением значения E'' [11, 12, 16, 20, 22–25], в том числе и для ПЭТФ [12, 16] (включая аморфный полимер [16]), а также при увеличении ММ (в линейном ПЭНП [20]). Это представляется вполне обоснованным, так как с ростом жесткости образца (рост значения E') молекулярная подвижность становится менее интенсивной (уменьшение значения E'').

Таким образом, более высокая концентрация физических узлов в межмолекулярной сетке высокомолекулярного ПЭТФ, с одной стороны, обеспечивает более высокие значения модуля упругости, и с другой – служит препятствием для формирования эффективного ближнего порядка упаковки сегментов – параллельного расположения фениленовых групп.

Из данных рис. 2б–2д также следует, что положение β -пика на зависимостях $\tan \delta(T)$ смещается в область более высоких температур с ростом значения v (такая же тенденция характерна и для α -пика), что позволяет анализировать релаксационные явления с точки зрения процессов типа аррениусовских. На рис. 3 приведены зависимости логарифма частоты от обратной температуры положения максимума α - и β -пиков для высокомолекулярного ПЭТФ. Как следует из рис. 3, эти зависимости носят линейный характер. Следовательно, значения кажущейся энергии активации α - и β -переходов (ΔH_α и ΔH_β) могут быть рассчитаны по уравнению Аррениуса [11]

$$\Delta H = 2.3R \lg(v_2/v_1)/(1/T_1 - 1/T_2), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T_1 и T_2 – температуры одного и того же пика, измеренные при частотах v_1 и v_2 соответственно. Значения ΔH , рассчитанные из наклона зависимостей $\lg v - 1/T$ с использованием уравнения (1), приведены в таблице. Эти значения находятся в соответствии со значениями ΔH для низкомолекуляр-

Расчетные значения эффективной энергии активации α - и β -релаксации ПЭТФ

$M_\eta \times 10^{-3}$	Энергия активации, кДж/моль	
	α -релаксация	β -релаксация
15	358	51
76	408	82

ного полимера, определенными другими независимыми методами: в частности, методом ДСК [26] ($\Delta H_\beta = 50-55$, $\Delta H_\alpha = 280$ кДж/моль) и акустическим методом [11] ($\Delta H_\alpha = 420$ кДж/моль). Как следует из таблицы, значения ΔH для двух релаксационных процессов возрастают с повышением ММ. Это указывает на более резкую температурную зависимость максимального уровня потерь в областях α - и β -релаксации высокомолекулярного ПЭТФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные особенности реакции аморфного ПЭТФ на динамическое механическое нагружение могут быть интерпретированы следующим образом. Увеличение значений E' и уширение плато высокоэластичности E' с ростом ММ от 15×10^3 до 76×10^3 свидетельствуют о формировании в аморфном более высокомолекулярном ПЭТФ взаимопроникающей сетки с большей объемной концентрацией эффективных узлов зацеплений. Более высокие значения E'' для высокомолекулярного ПЭТФ указывают на ярче выраженное внутреннее трение при циклическом деформировании в процессе измерений и могут быть связаны с менее совершенным ближним порядком во взаимном расположении участков макромолекул в высокомолекулярном ПЭТФ по сравнению с низкомолекулярным ПЭТФ. Концентрация концевых групп не оказывает влияния на интенсивность α - и β -релаксации в ПЭТФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farrow G., McIntosh J., Ward I.M. // Makromol. Chem. 1960. V. 38. S. 147.
2. Zachmann H.G., Schermann W. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 241. № 1/2. S. 916.
3. Schermann W., Zachmann H.G. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 241. № 1/2. S. 921.
4. Kawagushi T. // J. Polym. Sci. 1958. V. 32. № 125. P. 417.
5. Meredith R., Hsu B.-S. // J. Polym. Sci. 1962. V. 61. № 172. P. 271.
6. Thompson A.B., Woods D.W. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 10. P. 1383.
7. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323.
8. Rong S.D., Williams H.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 7. P. 2575.
9. Illers K.H. // Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. № 4. P. 329.
10. Kunugi T., Suzuki A., Hashimoto M. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 6. P. 1951.
11. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
12. Illers K.H., Breuer H. // J. Colloid Sci. 1963. V. 18. № 1. P. 1.
13. Eichhoff U., Zachmann H.G. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 241. № 1/2. S. 928.
14. Dumbleton J.H., Murayama T. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1967. V. 220. № 1. P. 41.
15. Ito M., Tanaka K., Kanamoto T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 10. P. 2127.
16. Armeniades C.D., Kuriyama I., Roe J.M., Baer E. // J. Macromol. Sci., Phys. 1967. V. 1. № 4. P. 777.
17. Reddish W. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. № 6. P. 459.
18. Марихин В.А., Милагин М.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1021.
19. Бойко Ю.М., Марихин В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1817.
20. Fiedler P., Michler G.H., Braun D. // Acta Polymerica. 1986. V. 37. № 4. S. 241.
21. Перепечко И.И., Квачева Л.А., Ушаков Л.А., Светов А.Я., Гречишник В.А. // Пласт. массы. 1970. № 8. С. 43.
22. Бойко Ю.М., Гольдман А.Я. // Механика композит. материалов. 1990. № 1. С. 19.
23. Бойко Ю.М., Шерман М.Я. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 279.
24. Roy S.K., Kyu T., Manley R.St.-John // Macromolecules. 1988. V. 21. № 6. P. 1741.
25. Gibson A.G., Davies G.R., Ward I.M. // Polymer. 1978. V. 19. № 6. P. 683.
26. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

Effect of Molecular Mass on the Dynamic Mechanical Properties of Amorphous Poly(ethylene terephthalate)

Yu. M. Boiko*, V. A. Marikhin*, V. P. Budtov**, and B. I. Turyshev**

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Share Holding Co. Plastpolimer,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia

Abstract—The dynamic mechanical tensile properties of the amorphous PET films in the temperature range from -150 to $+130^{\circ}\text{C}$ and at four frequencies $\nu = 3.5, 11, 35$, and 110 Hz were studied using the polymer samples with $M_{\eta} = 15 \times 10^3$ and 76×10^3 . It was shown that, within the studied temperature interval, the storage modulus E' and the loss modulus E'' increase with the increasing molecular mass. The specific features of the dynamic mechanical behavior are related to a reduction in the concentration of chain ends and to the development of a more defect short-range order in the mutual arrangement of macromolecular fragments in a high-molecular-mass PET. The calculated values of the effective activation energy of mechanical losses ΔH for α - and β -transitions grow as the molecular mass of the polymer increases.