

УДК 541.64:536.4

ПЛАВЛЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА¹

© 1997 г. В. А. Марихин, М. Ф. Милагин

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

Поступила в редакцию 07.02.96 г.

Принята в печать 09.07.96 г.

При использовании усовершенствованного многостадийного метода высокотемпературной твердофазной дополиконденсации получены пленочные образцы ПЭТФ с молекулярной массой \bar{M}_w до 3.6×10^5 . Для образцов с разной ММ методом ДСК при широком варьировании скоростей нагревания v и экстраполяции данных к $v = 0$, определены истинные температура плавления, ширина интервала плавления, энталпия плавления, степень кристалличности и значения параметра внутренней кооперативности процесса плавления. Полученные данные позволяют предполагать, что в образцах со сверхвысокой ММ образуются кристаллы из почти полностью распрымленных цепей.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы на примере сверхвысокомолекулярного ПЭ ($\bar{M}_w > 10^6$) показано, что при использовании гель-технологии как в лабораторных условиях, так и в промышленности можно получать волокна и пленочные нити с прочностью и начальным модулем, сравнимыми с теоретическими оценками [1–5].

Реализация этих подходов для ПЭТФ была бы крайне актуальной, поскольку потенциальные возможности практического применения высокопрочного и высокомодульного ПЭТФ значительно шире, чем у ПЭВП. Это обусловлено его существенно более высокой теплостойкостью, хорошей адгезией, значительной химической стойкостью, малым влагопоглощением, низким криптом и т.д. Кроме того, увеличение молекулярной массы ПЭТФ необходимо для улучшения механических характеристик волокон и пленок технического назначения, для производства эластичных литьевых изделий, повышения стойкости к гидролизу сеток бумагоделательных машин и т.д.

Как известно [6, 7], проведение реакции поликонденсации в расплаве при 280–290°C позволяет получать ПЭТФ хорошего качества с $\bar{M}_w \leq (2.5–3.0) \times 10^4$; повышению ММ при увеличении продолжительности реакции препятствуют эффекты термодеструкции, межмолекулярного сшивания и т.п.

По этим причинам все большее внимание в настоящее время уделяется увеличению ММ в результате дополиконденсации в твердой фазе продуктов обычного синтеза ПЭТФ (гранул) при их нагревании ниже температуры плавления в среде инертного газа или в вакууме.

Вопросы твердофазной дополиконденсации ПЭТФ рассматриваются в научной [6–13] и патентной литературе (см. список патентов в работах [7, 8, 11]). В большинстве случаев наблюдали заметное (в 1.5–2 раза) повышение ММ стандартного ПЭТФ при нагревании в течение нескольких часов при 230–240°C. В работе [11] показана высокая эффективность применения этого метода для регенерации промышленных отходов крупнотоннажного производства полиэфирных волокон. Имеются сведения о возможности более существенного увеличения ММ при твердофазной дополиконденсации – характеристическая вязкость $[\eta]$ увеличивалась до 2.18–2.41 дL/g по сравнению с обычным значением $[\eta] = 0.67$ дL/g [13, 14].

Показано [8–11], что для достижения высокой ММ необходимы высокие температуры реакции, длительные времена и большая удельная поверхность частиц полимера. Вместе с тем анализ опубликованной информации не позволяет, по нашему мнению, судить о потенциальных возможностях метода твердофазной дополиконденсации в отношении получения предельно высоких значений молекулярной массы ПЭТФ. Практически отсутствуют также сведения о структуре и физико-химических свойствах сверхвысокомолекулярного ПЭТФ.

Цель настоящей работы – нахождение температурно-временных режимов многоступенчатой твердофазной дополиконденсации продуктов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09325а), частично – Международного научного фонда (грант R41000), частично – Международного научного фонда и Правительства России (грант R41300).

промышленного синтеза, обеспечивающих достижение сверхвысоких значений ММ, и исследование теплофизических свойств полученных образцов в ПЭТФ методом ДСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазную дополиконденсацию ПЭТФ осуществляли в высоком вакууме (до 5×10^{-5} мм рт. ст.) при ступенчатом нагревании образцов вплоть до $T_p = 523$ К. Максимальное время реакции достигало 20–25 ч. В качестве исходных образцов использовали пленки ПЭТФ с размерами $0.1 \times 25 \times 50$ мм, которые получали путем прессования промышленных гранул (АО "Химволокно", г. Могилев) при 553 К с последующим быстрым охлаждением в холодной воде. По данным ДСК, ДЛП и РСА, полученные пленки имели изотропную аморфную структуру.

Молекулярную массу \bar{M}_w образцов оценивали по величине характеристической вязкости $[\eta]$ (дл/г), используя соотношение [15]

$$[\eta] = 4 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{1/2} \quad (1)$$

Характеристическую вязкость растворов ПЭТФ в дихлоруксусной кислоте измеряли при 294 К в капиллярном вискозиметре Оствальда.

В связи с тем, что для определения ММ из $[\eta]$ в ряде работ [7, 8, 11] используются выражения, отличающиеся от соотношения (1), были проведены контрольные измерения ММ нескольких образцов методом поступательной диффузии [16]. Результаты этих измерений подтвердили справедливость использования соотношения (1) для вычисления молекулярной массы ПЭТФ.

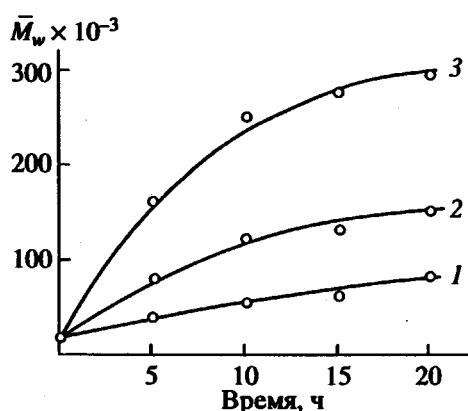


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы \bar{M}_w пленок ПЭТФ от времени и температуры твердофазной дополиконденсации. $T = 503$ (1), 513 (2) и 523 К (3).

Теплофизические характеристики изучали с помощью метода ДСК на приборе ДСМ-2М. Для образцов с $M \sim 7$ мг находили температуры максимумов пиков плавления $T_{\text{пп}}$ и интервалы плавления $\Delta T_{\text{пп}} = T_2 - T_1$. Значения температур начала T_1 и конца плавления T_2 определяли по способу, использованному в работе [17]. Энталпию плавления $\Delta H_{\text{пп}}$ рассчитывали по площади пика плавления. Степень кристалличности оценивали из соотношения $\kappa = \Delta H_{\text{пп}} / \Delta H_{\text{пп}}^{\circ}$, где $\Delta H_{\text{пп}}^{\circ} = 140$ Дж/г – энталпия плавления совершенного кристалла ПЭТФ [18].

Истинные значения температуры $T_{\text{пп}}^{\prime \prime}$ и ширины интервала плавления $\Delta T_{\text{пп}}^{\prime \prime}$ получали путем экстраполяции линейных участков зависимостей $T_{\text{пп}}$, T_1 и T_2 от $v^{1/2}$ (v – скорость нагревания) к значению $v = 0$. Скорость нагревания варьировали в широких пределах 0.5–64 град/мин. Точность измерения $T_{\text{пп}}$ составляла ± 1 К, энталпии плавления – около 5%. Все измерения проводили при пропускании потока чистого азота через измерительный блок ДСК. Это делалось с целью обеспечения постоянного теплового контакта и уменьшения эффектов окислительной деструкции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения вязкости показали, что в процессе приготовления исходных аморфных пленок из предварительно высущенных гранул ПЭТФ происходило существенное (двухкратное) падение ММ образцов – от $\bar{M}_w = 3.1 \times 10^4$ ($[\eta] = 0.7$ дл/г) до $\bar{M}_w = 1.5 \times 10^4$ ($[\eta] = 0.5$ дл/г). Это связано, очевидно, с термодеструкцией, активированной механическими напряжениями в процессе прессования (553 К). При последующей твердофазной дополиконденсации приготовленных пленок наблюдалось значительное увеличение молекулярной массы ПЭТФ. Приращение ММ зависело от температуры и продолжительности реакции сополимеризации в соответствии с общими закономерностями, установленными ранее (рис. 1). Однако в настоящей работе удалось достигнуть существенно больших, нежели ранее, значений ММ вплоть до $\bar{M}_w = 3.0 \times 10^5$, отвечающей температуре реакции $T_p = 523$ К и длительности процесса около 20 ч. В ряде случаев нам удавалось достигать даже значений $\bar{M}_w \sim 4.0 \times 10^5$.

К сожалению, не представляется возможным провести прямое сопоставление достигнутых нами значений ММ с данными работ [13, 14], поскольку в этих работах приводятся лишь значения $[\eta]$ для таких растворителей, для которых отсутствуют соотношения между $[\eta]$ и \bar{M}_w .

Теплофизические характеристики высокомолекулярных пленок ПЭТФ, полученных методом твердофазной дополиконденсации

Образец №	T, К	Время, ч	[η], дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$T_{пл}^*$	$\Delta T_{пл}^*$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	κ, %	$v \times 10^{-2}$, г/моль	$l_v, \text{\AA}$
					К					
1	503	5	0.90	43	519	2	57	41	160	900
2	503	20	1.19	85	524.5	1.5	63.5	45.5	220	1240
3	513	20	1.62	160	533.5	1.5	69	49.5	225	1270
4	523	5	1.68	170	538	1.5	68	48	230	1290
5	523	15	2.14	280	543	1.5	62	44	235	1310
6	523	20	2.40	300	545	1	61	43.5	355	1700

Как видно из рис. 1, наиболее важный фактор, определяющий достижение высоких значений ММ, – температура реакции. В данной работе процесс дополиконденсации осуществлялся при температурах до $T_p = 523$ К. Эта температура несколько выше $T_p = 513$ К, которая, согласно работе [10], является предельной для проведения твердофазной дополиконденсации из-за усиления эффектов термодеструкции и межмолекулярного сшивания.

Для всех образцов с разными значениями ММ зависимости приведенной вязкости $(\eta_2 - 1)/c$ (η_2 – относительная вязкость) от концентрации раствора с оказались линейными. Среднее по всем измеренным образцам значение константы Хагтингса $k = 0.4$, что близко к значению k для ПЭТФ в 0- растворителе [16]. Отсюда можно заключить, что использованный нами режим проведения твердофазной дополиконденсации вплоть до $T_p = 523$ К позволяет получать неразветвленные макромолекулы ПЭТФ. В этой связи можно думать, что метод твердофазной дополиконденсации еще не исчерпал себя, и дальнейшее повышение T_p (выше 523 К) позволит не только существенно сократить время достижения нужного значения \bar{M}_w , но и поднять верхний предел ММ выше 3.0×10^5 .

Как уже отмечалось, твердофазная дополиконденсация обычно осуществляется путем многоступенчатого длительного отжига исходных образцов с низкой ММ. При постепенном нагревании образца от комнатной температуры до значений $T_p \sim 523$ К неизбежно должны протекать как процессы первичной кристаллизации ПЭТФ из исходного стеклообразного состояния, так и последующая реорганизация частично кристаллической структуры, образовавшейся при низких температурах. Так, в работе [18] наблюдали начало образования упорядоченных надмолекулярных структур даже при температурах ниже температуры стеклования.

В этой связи представляет значительный интерес не только изучение теплофизических ха-

теристик ПЭТФ различных ММ, но и выявление влияния характера надмолекулярной структуры на процесс твердофазной дополиконденсации.

Изучение плавления с помощью ДСК показало (рис. 2, таблица), что наблюдается существенное (на 26 К) возрастание истинной температуры плавления (до 545 К) по мере увеличения ММ исследуемых образцов. Отметим, что варьирование в широких пределах скорости нагревания позволило для образцов ПЭТФ разной ММ впервые определить значения $T_{пл}^*$ путем экстраполяции зависимостей $T_{пл}(v^{1/2})$ к значению $v \rightarrow 0$ (рис. 2). Как известно [17, 20], таким способом удается избежать существенного методического завышения $T_{пл}$ исследуемых образцов, обусловленного перегревом при сканировании теплового потока в ячейке ДСК, особенно при высоких скоростях нагревания.

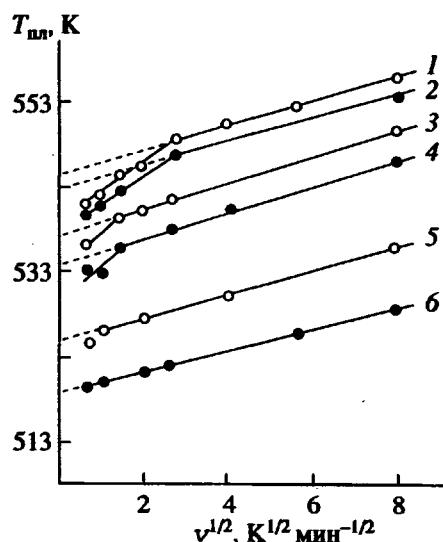


Рис. 2. Зависимость температуры плавления $T_{пл}$ от скорости нагревания v для пленок ПЭТФ с $M \times 10^{-4} = 30$ (1), 28 (2), 17 (3), 16 (4), 8.5 (5) и 4.3 (6).

Как видно из рис. 2, большая часть экспериментальных данных описывается линейными зависимостями $T_{\text{пл}}(v^{1/2})$ в соответствии с работой [20]. Однако при медленных скоростях нагревания образцов с большой ММ, имеющих высокие значения $T_{\text{пл}}$, наблюдаются отклонения от линейных зависимостей. Мы полагаем, что эти отклонения обусловлены термодеструкцией ПЭТФ, протекающей в образцах в процессе измерения при высоких температурах даже в атмосфере чистого азота.

Путем экстраполяции зависимостей $T_1(v^{1/2})$ и $T_2(v^{1/2})$ к $v \rightarrow 0$ была определена истинная ширина интервала плавления $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{н}}$ исследуемых образцов, которые оказались весьма малыми, не более 1–2 К (таблица). В таблице приведены также значения энталпий плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степени кристалличности κ . Видно, что, несмотря на продолжительный (20–25 ч) отжиг при достаточно высоких температурах ($T_p \sim 523$ К), более половины объема каждого образца все еще находятся в незакристаллизованном состоянии. Поэтому можно полагать, что процесс дополиконденсации может быть продолжен при повышении T_p выше 523 К, так как вследствие невысоких значений может быть достигнут необходимый уровень молекулярной подвижности, требующейся для протекания реакции в твердой фазе.

Представленные в таблице значения ширины интервала плавления образцов позволяют оценить параметр v внутрицепной кооперативности перехода типа порядок–беспорядок, как это было выполнено на примере ПЭ [17]. Указанный па-

метр, который равен числу мономерных звеньев в минимальном участке цепи, переходящем как целое из кристалла в состояние клубка, определяется из соотношения

$$v = 2R(T_{\text{пл}}^{\text{н}})^2 / (\Delta T_{\text{пл}}^{\text{н}} \Delta H), \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, ΔH – изменение энергии межмолекулярного взаимодействия в расчете на повторяющееся звено. В первом приближении $\Delta H \approx \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$.

В таблице приведены оценки параметра v для исследованных нами образцов, а также соответствующие длины распрямленного участка цепи l_v .

Как и следовало ожидать [17], малая ширина интервала плавления ($\Delta T_{\text{пл}}^{\text{н}} \sim 1$ К) свидетельствует о значительной длине распрямленных участков макромолекулы ПЭТФ, участвующих в элементарном акте процесса плавления – от 900 до 1700 Å. Сравнивая эти величины со значениями ММ в соответствующем столбце таблицы, можно заключить, что в исследуемых образцах макромолекулы могут образовывать в кристаллитах не более 3–8 складок.

На рис. 3 сопоставлены значения $T_{\text{пл}}^{\text{н}}$ и \bar{M}_w образцов, полученных при различных температурно-временных режимах твердофазной дополиконденсации. Видно, что существует определенная корреляция между этими величинами, позволяющая на основании данных ДСК оценивать ММ образцов. При повышении ММ от 4.3×10^3 до 3.0×10^5 наблюдается возрастание истинной температуры плавления кристаллитов, сформированных в процессе реакции, от 519 до 545 К. Последнее значение лишь на несколько градусов ниже равновесной температуры плавления идеального кристалла ПЭТФ из полностью выпрямленных

цепей ($T_{\text{пл}}^{\circ} = 553$ К [18]).

Хорошо известно [21], что при отжиге частично кристаллических гибкоцепных полимеров, в том числе и ПЭТФ, наблюдается значительное увеличение толщины исходных ламелей, особенно при приближении T_p к $T_{\text{пл}}$. Принимая во внимание высокие значения $T_{\text{пл}}^{\text{н}}$, малые интервалы плавления $T_{\text{пл}}^{\text{н}}$ и большие значения параметра v , можно предполагать, что в наших условиях в процессе твердофазной дополиконденсации происходит существенное увеличение толщины кристаллов с уменьшением количества складок, в среднем до пяти. Иначе говоря, в образцах образуются кристаллы из почти полностью выпрямленных цепей.

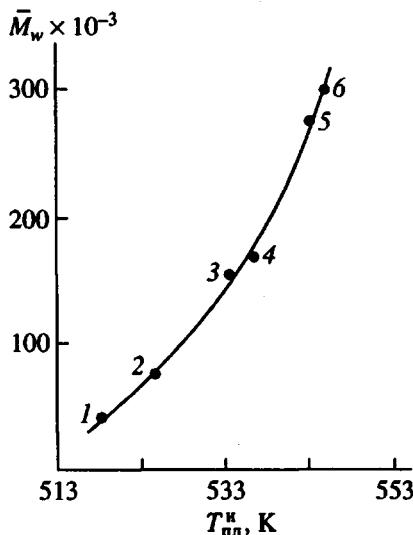


Рис. 3. Молекулярная масса \bar{M}_w как функция температуры плавления $T_{\text{пл}}^{\text{n}}$ пленок ПЭТФ. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

Авторы выражают благодарность Е.В. Беляевой и В.М. Егорову за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith P., Lemstra P. // J. Macromol. Chem., Short. Commun. 1979. V. 180. № 6. P. 2983.
2. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Цинке Д., Хиртце Р., Вайгель П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 210.
3. Kanamoto T., Tsaruta A., Porter R.S. // Polym. J. 1983. V. 15. № 4. P. 327.
4. Adv. Mater. 1991. V. 13. № 13. P. 5.
5. Chim. e ind. (Ital.). 1992. V. 74. № 1. P. 47.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
7. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976.
8. Симонова М.И., Айзенштейн Э.М., Шевченко В.В. // Хим. волокна. 1973. Т. 15. С. 14.
9. Chang S., Sheu M.-F., Chen S.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 10. P. 3289.
10. Schaaf E., Zimmermann H., Dietzel W., Lohmann P. // Acta Polymerica. 1981. V. 32. № 5. S. 250.
11. Тамазина В.Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Л.: ЛИТЛП, 1987.
12. Bamford C.H., Wayne R.P. // Polymer. 1970. V. 10. № 8. P. 681.
13. Ito M., Takahashi K., Kanamoto T. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. № 3. P. 1257.
14. Заявка 631196712. Япония // РЖХим. 1990. 7Ф113 П.
15. Moore W.R., Sanderson D. // Polymer. 1968. V. 9. № 1. P. 153.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
17. Марихин В.А., Берштейн В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
18. Yeh G.S.Y. // J. Macromol. Sci. B. 1972. V. 6. P. 462.
19. Yeh G.S.Y., Geil P.H. // J. Macromol. Sci. B. 1967. V. 1. № 1. P. 235.
20. Illers K. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 10. P. 911.
21. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.

Thermophysical Properties of Ultrahigh Molecular Mass Poly(ethylene terephthalate)

V. A. Marikhin and M. F. Milagin

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

Abstract—Film samples of PET with a molecular mass \bar{M}_w up to 3.6×10^5 were produced using an improved multistage method of high-temperature solid-state afterpolycondensation. True melting temperatures, the width of the melting range, enthalpy of melting, crystallinity, and the parameter of intrachain cooperativity for the melting process were measured for the samples having various molecular weights by means of differential scanning calorimetry with widely varied heating rates v and extrapolation of the data to $v = 0$. The results obtained indicate that crystallites with almost perfectly extended chains are formed in the ultrahigh-molecular-weight samples.