

УДК 541.64.542.954.539.2

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ДОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА: КИНЕТИКА И РАЗВИТИЕ МОРФОЛОГИИ<sup>1</sup>

© 2000 г. Ю. М. Бойко, В. А. Марихин

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

Поступила в редакцию 14.10.1999 г.

Принята в печать 15.06.2000 г.

Исследована кинетика твердофазной дополиконденсации ПЭТФ в высоком вакууме ( $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст.). Определены значения константы скорости твердофазной дополиконденсации в диапазоне 230–250°C. Показано, что твердофазная дополиконденсация ПЭТФ является химической реакцией второго порядка при степенях поликонденсации  $P_n < 700$ , которая характеризуется значением кажущейся энергии активации 205 кДж/моль. Установлено, что при  $T = 250^\circ\text{C}$  при временах отжига 10 ч и более наблюдается четырехкратное падение константы скорости реакции, что приводит к уменьшению темпов прироста ММ при  $P_n > 700$ . Предложена модель изменения структуры в процессе твердофазной дополиконденсации, позволяющая объяснить обнаруженное замедление скорости прироста ММ, существенное повышение температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  с ростом ММ, а также оценить предельные возможности увеличения ММ методом твердофазной дополиконденсации.

### ВВЕДЕНИЕ

ПЭТФ является одним из наиболее перспективных крупнотоннажных полимеров, производство которого непрерывно увеличивается. По своим эксплуатационным характеристикам (теплостойкость, механические свойства и др.) ПЭТФ занимает промежуточное положение между жесткоцепными и гибкоцепными полимерами. И хотя он уступает по этим показателям первым, его неоспоримым преимуществом перед ними является давно налаженное высокорентабельное промышленное производство.

В то же время получаемый по традиционной технологии синтеза в расплаве ПЭТФ обладает сравнительно невысокой ММ ( $\sim 3 \times 10^4$  [1, 2]), что ограничивает области его применения и не позволяет добиваться улучшения эксплуатационных свойств за счет повышения ММ. Это связано с тем, что удлинение молекулярной цепи в результате поликонденсации ведет к резкому возрастанию вязкости расплава, вследствие чего существенно затрудняется возможность его перемешивания, необходимого для равномерного протекания реакции во

всем объеме. Затрудняется также и диффузия выделяющегося в процессе реакции этиленгликоля из объема расплава к его поверхности. По этой причине присутствующий в расплаве этиленгликоль может реагировать с полимерной цепью, приводя к нежелательному уменьшению ММ. Для продолжения процесса становится необходимым повышение температуры реакции, следствием которого, однако, является нежелательная термоокислительная деградация полимера [1, 3–6]. В связи с этим наиболее распространенным методом дальнейшего повышения молекулярной массы ПЭТФ, получаемого традиционным синтезом в расплаве, является дополиконденсация в твердом [5, 7–11] или в гелеобразном состоянии [12]. Оба эти метода позволяют существенно повысить ММ до значений около  $3 \times 10^5$  [9, 12]. Метод твердофазной дополиконденсации более перспективный с экологической точки зрения, так как в нем не используются растворители и, как следствие, отсутствует необходимость их удаления после завершения процесса, что является необходимым при дополиконденсации в гелеобразном состоянии.

Как известно [1, 2], при дополиконденсации ПЭТФ, синтезируемого из дигликолевого эфира

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

терефталевой кислоты, основными химическими реакциями при отсутствии термодеструктивных процессов являются переэтерификация активных концов цепей с выделением этиленгликоля (результатом является удлинение линейной цепи) и реакция межэфирного обмена между концевой гидроксильной группой одной цепи и сложно-эфирной группой срединного участка другой цепи. В последнем случае образуется новая цепь и новый активный конец цепи. В ряде работ [13–15] было показано, что такое межцепное перераспределение сегментов приводит к сужению ММР. Существенно отметить, что в результате дополиконденсации с участием этих двух процессов преимущественно образуются линейные макромолекулы, так как вероятность образования циклических макромолекул существенно уменьшается по мере роста длины цепи [1].

Из общих соображений можно заключить, что для протекания реакции твердофазной дополиконденсации с увеличением ММ в образце при температуре реакции должна быть достаточно высокая сегментальная подвижность, обеспечивающая возможность сближения активных концов цепей на расстояния, необходимые для протекания реакции переэтерификации. Этому будет способствовать достаточно низкая степень кристалличности [9, 16], которая даже после длительного отжига при  $T > 200^\circ\text{C}$  не превышает 50%, и достаточно высокие температуры реакции, превышающие не только температуру стеклования  $T_c$  макромолекул в неупорядоченных межламельярных прослойках, но и температуру размораживания молекулярной подвижности в кристаллитах ПЭТФ (так называемая температура  $\alpha$ -релаксации в кристаллах  $T_{\alpha c}$ ) [17–19].

Важное значение имеет также необходимость эффективного удаления образующегося в результате переэтерификации этиленгликоля, температура кипения которого составляет  $198^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении.

Общепринято полагать, что реакция переэтерификации протекает в неупорядоченных межламельярных прослойках. Это представляется вполне естественным, поскольку, как показано экспериментально и как следует из общих термодинамических условий минимизации свободной энергии кристалла [20], концы цепей должны выталкиваться из объема кристалла в неупорядоченную прослойку в процессе кристаллизации. Именно в этих прослойках возможен контакт выходящих из разных ламелей концов цепей, необходимый для конденсации.

Хотя возрастание ММ при твердофазной дополиконденсации уже отмечается при  $180^\circ\text{C}$  [7], процесс обычно проводят при  $T > 200^\circ\text{C}$ , что представляется вполне естественным с учетом отмеченных выше факторов. Температуры проведения реакции  $T > 200^\circ\text{C}$  существенно (более чем на  $70^\circ\text{C}$ ) превышают температуру стеклования в неупорядоченных прослойках частично кристаллического ПЭТФ [17, 18], несмотря на то, что они заметно увеличиваются (до  $110$ – $130^\circ\text{C}$ , в зависимости от степени кристалличности [17, 18]) по сравнению с  $T_c \approx 70^\circ\text{C}$  для полностью аморфного ПЭТФ. Необходимо также отметить, что наиболее эффективно твердофазная дополиконденсация проходит при  $T > T_{\alpha c}$ , которая по данным [16, 19, 21] составляет около  $200$ – $220^\circ\text{C}$ . Температурный диапазон проведения твердофазной дополиконденсации ограничивается сверху температурой плавления  $T_{\text{пл}}$ .

При проведении твердофазной дополиконденсации принципиальное значение имеют несколько факторов, включая отвод выделяющихся низкомолекулярных продуктов реакции, подвижность концов цепей с реакционноспособными группами и вероятность их контакта. С ростом ММ в процессе твердофазной дополиконденсации число таких групп, естественно, падает. Уменьшается, следовательно, и вероятность их контакта. Эта вероятность становится еще меньше из-за того, что при конденсации концов макромолекул, принадлежащих соседним ламелям, возможно образование проходных межламельярных молекул-связок, которые будут являться дополнительными стericескими препятствиями для сегментальной подвижности [13, 15, 22]. Нам представляется, что на определенном этапе реакции, когда число таких проходных связок будет велико, следует ожидать существенного замедления темпов прироста ММ. Тем не менее даже в этом случае существует вероятность сближения двух концевых групп и их взаимодействие, ведущее к удлинению цепи, так как, благодаря межэфирному обмену, может обеспечиваться специфическая миграция химически активных групп полимеров в объеме, локализованная вдоль межламельярных поверхностей складок.

В настоящее время потенциальные возможности метода твердофазной дополиконденсации с точки зрения увеличения ММ изучены недостаточно. Мало внимания в литературе уделено также анализу изменений структуры ПЭТФ в процессе твердофазной дополиконденсации. Поэтому цель настоящей работы – анализ кинетики твердофазной дополиконденсации в ПЭТФ с учетом возможных ограничений из-за структурных

изменений, происходящих в результате длительного отжига при высоких температурах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов использовали аморфные пленки ПЭТФ толщиной около 100 мкм, полученные прессованием промышленных гранул (акционерное общество "Химволокно", г. Могилев) при 280°C с последующей быстрой закалкой в воде с тающим льдом ( $T = 4^\circ\text{C}$ ). При такой толщине слоя обеспечивается эффективный отвод этиленгликоля из реакционной среды [23]. Твердофазную дополиконденсацию проводили в высоком вакууме ( $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст.) при ступенчатом подъеме температуры от 120 до 250°C с последующим отжигом при значениях времени  $t$  от 5 до 20 ч по методике [9].

Средневязкостную молекулярную массу  $M_\eta$  определяли по значению характеристической вязкости  $[\eta]$  (дл/г) с использованием уравнения [24]

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

Значения  $[\eta]$  растворов ПЭТФ в дихлоруксусной кислоте измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 45°C. Величина  $M_\eta$  гранул исходного ПЭТФ составляла  $3 \times 10^4$ . Следует отметить, что прессование этих гранул для получения аморфных пленок, служивших исходным материалом для осуществления твердофазной дополиконденсации, приводило к двукратному падению  $M_\eta$  до  $1.5 \times 10^4$  [9]. Это может быть обусловлено практически мгновенным гидролизом молекул в процессе прессования пленок на воздухе [25, 26], поскольку протекание интенсивной термической деструкции при выбранной температуре прессования (280°C) возможно лишь при больших временах (десятков минут) [27] в отличие от  $t < 2$  мин, использованного в настоящей работе.

ПЭТФ относится к числу полимеров, характеризующихся достаточно узким ММР, с коэффициентом полидисперсности обычно в диапазоне 1.1–3.0 [8, 15, 23, 28]. В частности, для высокомолекулярного ПЭТФ, полученного дополиконденсацией в гелеобразном состоянии [28] и твердофазной дополиконденсацией [8], было показано, что  $M_w/M_n \approx 2$ . Поэтому в дальнейшем мы будем использовать приведенное значение отношения средневесовой к средневязкостной молекулярной массе для определения степени полимеризации

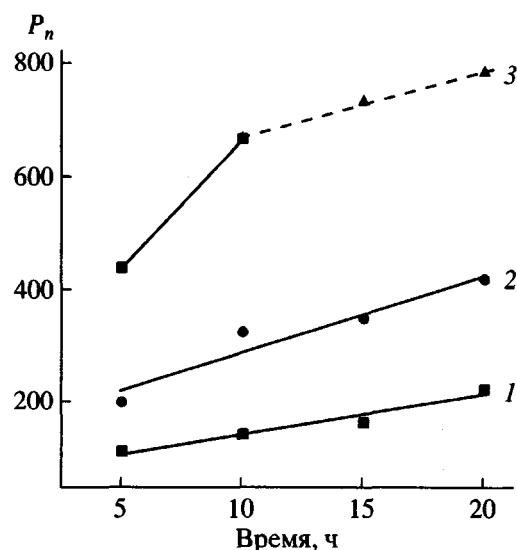


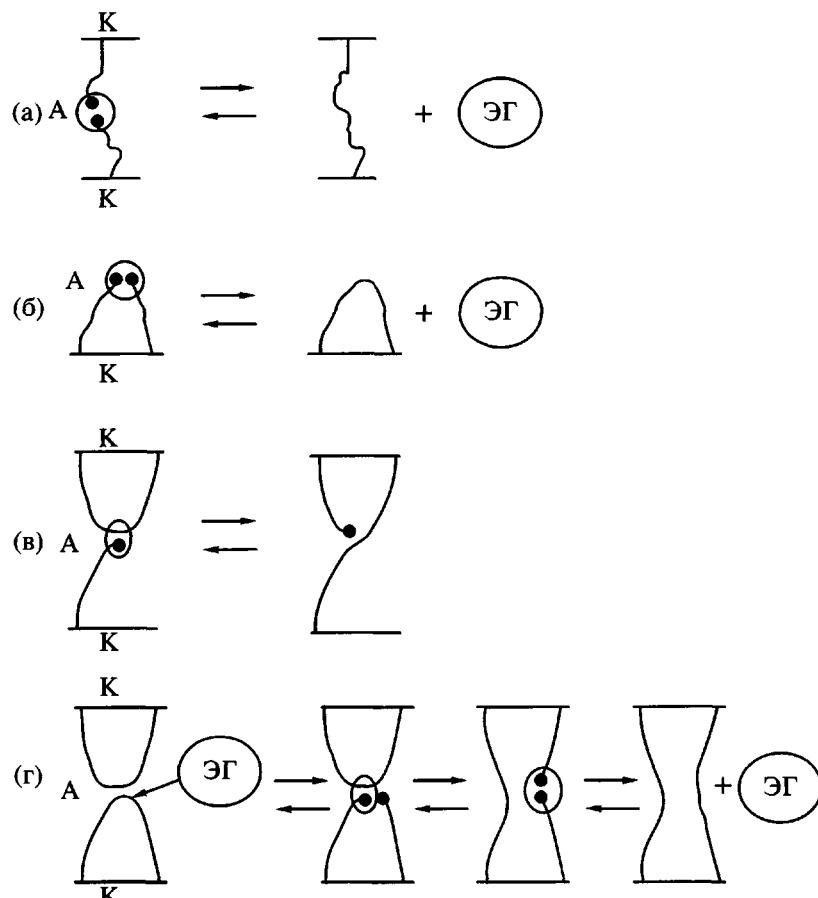
Рис. 1. Степень полимеризации ПЭТФ как функция времени отжига при температурах 230 (1), 240 (2) и 250°C (3). Линии через экспериментальные точки соответствуют анализу методом наименьших квадратов.

$P_n$ , допуская, что  $M_w \approx M_n$  и используя значение ММ мономерного звена 192.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости степени поликонденсации  $P_n$  от времени изотермического отжига при трех значениях температуры показаны на рис. 1. Видно, что значение  $P_n$  возрастает практически линейно с временем отжига при  $T = 230$  и  $240^\circ\text{C}$ . Это указывает на то, что взаимодействие функциональных групп идет по закону реакции второго порядка [29]. Такой результат согласуется с данными других авторов по изучению твердофазной дополиконденсации в ПЭТФ [8, 23]. При увеличении температуры отжига от 240 до 250°C (рис. 1, крияя 3) сначала наблюдается резкий (в 3.5 раза) рост скорости реакции дополиконденсации. Однако при  $T = 250^\circ\text{C}$  при временах реакции больше 10 ч отмечается существенное уменьшение темпов прироста ММ, что связано, по-видимому, с уменьшением числа активных концевых групп, понижением вероятности их перемещения вдоль поверхности складок и, как следствие, уменьшением скорости реакции.

Как уже отмечено выше, реакция твердофазной дополиконденсации начинается уже при 180°C [7], но с очень низкой скоростью. Можно полагать, что реакция при таких температурах включает лишь конденсацию близлежащих концов цепей в соответствии со схемой, показанной



**Рис. 2.** Схематическое представление реакций, возможных при твердофазной дополиконденсации: а, б – взаимодействие концов цепей, принадлежащих различным ламелям (а) и одной и той же ламели (б); в – реакция межэфирного обмена конец цепи-петля; г – гликолиз петли, приводящий к образованию проходных молекул. А, К и ЭГ соответственно обозначают аморфную прослойку, кристаллит и этиленгликоль.

на рис. 2а, 2б. Существенный рост молекулярной массы ПЭТФ при твердофазной дополиконденсации наблюдается, лишь начиная с 220°C [7, 8], что подтверждается и нашими результатами, приведенными на рис. 1. Это представляется естественным, поскольку указанная температурная область соответствует температуре начала интенсивной молекулярной подвижности в кристалле, так называемой  $\alpha$ -релаксации кристалла ПЭТФ  $T_{\alpha c} \approx 0.85$ ,  $T_{pl} \approx 220^{\circ}\text{C}$  [19]. Данная температура совпадает с температурой излома на температурных зависимостях плотности [21] и большого периода (данные малоуглового РСА [16]). При  $T > T_{\alpha c}$  цепи в кристаллите ПЭТФ могут совершать трансляционно-вращательное движение с выходом участка цепи из кристаллита на расстояния, сопоставимые с длиной мономерного звена [19, 30] ( $l_{mon} = 10.75$  Å для ПЭТФ [31]). Мы полагаем, что этот процесс (в дополнение к повышенной сегментальной подвижности в неупорядоченных межламельярных прослойках) увеличивает веро-

ятность контакта химически активных групп и стимулирует дальнейший рост скорости приращения ММ.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, может быть определена константа скорости реакции твердофазной дополиконденсации  $k$ , представляющая собой тангенс угла наклона зависимости  $P_n(t)$  к оси абсцисс [29]. Значения  $k$ , определенные из данных рис. 1, приведены в таблице.

Зависимость  $\ln k - 1/T$  представлена на рис. 3, причем для  $T = 250^{\circ}\text{C}$  взяты значения  $k$  при  $t \leq 10$  ч. Как видно, линейный характер зависимости  $\ln k - 1/T$  свидетельствует о том, что константа скорости твердофазной дополиконденсации подчиняется уравнению Аррениуса. Значение  $E_a$ , рассчитанное из данных рис. 3, составляет 205 кДж/моль. Для величины предэкспоненциального множителя получено значение  $k_0 = 6.7 \times 10^{20}$  г/моль с. Сопоставляя найденную нами величину  $E_a$  со значе-

ниями  $E_a$ , полученными для процессов поликонденсации и дополиконденсации ПЭТФ другими авторами [5, 23, 32–35], необходимо учитывать достаточно широкий разброс значений этого параметра от 85 до 178 кДж/моль [5, 21, 32–35]. В определенной мере, как нам представляется, подобная ситуация характерна для большинства исследований, в которых фактически определяется некая эффективная, валовая энергия активации, характеризующая сложный многоступенчатый процесс. Нам представляется, что в значение эффективной энергии активации валового процесса твердофазной полимеризации вносят свой вклад процессы как химической, так и физической (молекулярная динамика) природы. В настоящее время невозможно достаточно надежно определить долю вклада каждой из составляющих в аддитивное по смыслу значение общей энергии активации.

Что касается значений  $E_a$  для собственно химической реакции переэтерификации (активных) концов цепей, то, по-видимому, она близка к величине  $E_a = 97$  кДж/моль, полученной для некаталитической поликонденсации ПЭТФ в расплаве [34]. В этом случае значения коэффициента самодиффузии молекул достаточно велики, и можно думать, что вклад в валовое значение  $E_a$ , помимо химической составляющей, других составляющих невелик. Относительно низкое значение  $E_a = 88$  кДж/моль было получено в работе [28] при проведении дополиконденсации ПЭТФ с целью увеличения ММ в гель-состоянии. Это представляется нам вполне естественным, поскольку из-за высокой сегментальной подвижности и в этом состоянии дополнительный вклад от физической составляющей также должен быть минимальным. Как следствие, заметное увеличение  $E_a$  должно наблюдаться при проведении реакции в твердом состоянии и в тем большей степени, чем выше степень кристалличности образца и более совершенна его надмолекулярная структура; в частности, чем более совершенен кристаллический сердечник ламелей и чем больше число выпрямленных проходных отрезков макромолекул в межламellarных прослойках (так называемые двойные–тройные складки, которые эффективно затрудняют сегментальную подвижность гибких отрезков). Как известно [20, 36], совершенствованию структуры способствует увеличение температуры и длительности как первичной кристаллизации полимера из расплава, так и процессе отжига образцов. Нам представляется, что достаточно высокие значения  $E_a$ , полученные Schaaf и др. [5] (125 кДж/моль), Chen и др. [35] (178 кДж/моль) для твердофазной дополиконденсации, а также

Значения константы скорости твердофазной дополиконденсации ПЭТФ в зависимости от температуры и времени отжига

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	$k, \text{г/моль}\cdot\text{с}$
230	5–20	0.37
240	5–20	0.71
250	5–10	2.34
	10–20	0.63

найденное нами значение  $E_a = 205$  кДж/моль, подтверждают высказанные выше предположения.

Как уже отмечено, наиболее высокие значения ММ достигаются при температуре отжига 250°C. Однако при этой температуре наблюдается четырехкратное падение константы скорости реакции при  $t \geq 10$  ч, как это следует из данных таблицы. Данный факт свидетельствует о существенном понижении эффективности метода твердофазной дополиконденсации для достижения значений  $M > (3–4) \times 10^5$ . Для анализа причин замедления твердофазной дополиконденсации и оценки ресурсов достижения возможно более высоких значений ММ нам представляется необходимым рассмотреть изменение структуры ПЭТФ в процессе ступенчатого высокотемпературного отжига при одновременном увеличении длины макромолекул.

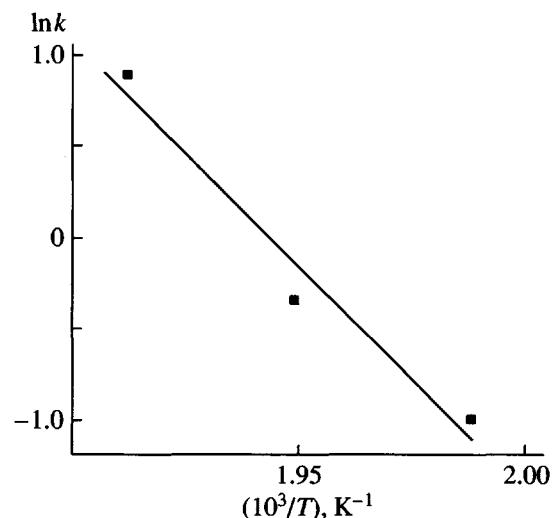


Рис. 3. Логарифм константы скорости твердофазной дополиконденсации как функция обратной температуры.

При анализе развития морфологии сделаем ряд допущений. Ранее было показано [9], что степень кристалличности ПЭТФ  $K$  в процессе твердофазной дополиконденсации при режимах отжига, аналогичных изученным здесь, практически не зависит от условий процесса ( $T, t$ ) и составляет  $45 \pm 4\%$ . На этом основании для дальнейших расчетов принято значение  $K = 0.45 = \text{const}$ . Далее, как показали Fischer и Fakirov [16], при возрастании температуры отжига от 230 до  $250^\circ\text{C}$ , что полностью соответствует условиям твердофазной дополиконденсации в нашей работе, величина большого периода ПЭТФ  $L$  возрастает незначительно – от  $\sim 160$  до  $190 \text{ \AA}$  и при  $240^\circ\text{C}$  (т.е. среднем значении  $T$  в нашей работе) составляет  $L = 180 \text{ \AA}$ . С учетом того, что величина  $L$  практически постоянна при каждой из исследованных температур в диапазоне времен отжига  $1\text{--}10^4$  мин [16], средняя толщина сердечника ламели  $l_{kp}$ , составляющая  $L \times K = 180 \times 0.45 \approx 80 \text{ \AA}$ , принята для дальнейшего анализа. Тогда доля длины цепи, расположенная в неупорядоченной межламелярной прослойке, составит  $(1 - K) \times \rho_a/\rho_k = 0.50$ , где для значений плотности аморфных областей  $\rho_a$  и кристаллитов  $\rho_k$  приняты величины 1.335 [37] и  $1.455 \text{ g/cm}^3$  [31] соответственно. Следовательно, доля длины цепи, расположенная в кристаллическом сердечнике, также составит 0.50. Для минимального значения  $M_w = 43 \times 10^3$ , достигаемого в процессе твердофазной дополиконденсации при  $T = 230^\circ\text{C}$  и  $t = 5$  ч, можно легко определить среднее значение длины цепи  $\Lambda = P_n \times l_{mon}$ , где  $l_{mon}$  – длина мономерного звена. Используя значения  $l_{mon} = 10.75 \text{ \AA}$  [31] и  $P_n = 112$ , находим  $\Lambda \approx 1200 \text{ \AA}$ .

Рассмотрим кристаллит в форме параллелепипеда толщиной  $l_k = 80 \text{ \AA}$  и содержащий по 20 отрезков макромолекул на каждой боковой грани, т.е. 400 участков молекул в сечении. Будем считать, что данный кристаллит образован путем складывания с большим периодом  $L = 180 \text{ \AA}$  некоторого числа  $M$  макромолекул, при этом на долю неупорядоченной прослойки приходится толщина  $l_a = L - l_k = 180 - 80 = 100 \text{ \AA}$ . Легко показать, что число молекул  $M$  можно определить из соотношения

$$M = N_{\text{сеч}} (0.5 \Lambda / l_k)^{-1}, \quad (2)$$

где  $N_{\text{сеч}}$  – число молекул в сечении кристаллита. Приняв  $N_{\text{сеч}} = 400$ ,  $\Lambda = 1200 \text{ \AA}$  и  $l_k = 80 \text{ \AA}$ , находим значение  $M = 53$ . Полагая, что химически активные концы цепей сосредоточены в межкристаллитных (межламелярных) прослойках, на основании приведенных выше аргументов представляется очевидным, что количество концов цепей

$2M$  по обе стороны такого кристаллита составит 106, или по 53 с каждой стороны.

Необходимо отметить, что процесс кристаллизации длинных полимерных молекул из расплава при атмосферном давлении и больших переохлаждениях является результатом мультиплетного зародышебразования [20]. Поэтому одна и та же молекула кристаллизуется либо в различных плоскостях складывания данной ламели, либо переходит в соседнюю ламель [38–40]. Последнее обстоятельство может приводить к образованию небольшого числа проходных молекул даже в исходном низкомолекулярном полимере. Поскольку число подобных молекул в настоящей работе не определяли, в дальнейшем мы их не учитывали.

Наиболее легко в реакцию конденсации попарно вступают расположенные в неупорядоченных областях концы цепей, выходящие из кристаллитов соседних ламелей. В таком случае возникает некоторое количество новых проходных цепей между кристаллитами (рис. 2а). Если же взаимодействуют близко расположенные концы цепей, выходящие из одного и того же кристаллита, то они замкнутся с образованием новой складки и выделением этиленгликоля (рис. 3б). Последний либо может быть просто удален из объема полимера при вакуумной откачке или потоком инертного газа, либо в процессе диффузационного перемещения в объеме полимера он может атаковать участки макромолекул в неупорядоченной области с образованием нового конца макромолекулы, но уже в другом, отдаленном от первоначального, месте (рис. 2г). Такой же эффект может быть осуществлен, если конец цепи атакует рядом расположенную проходную молекулу, образуя новый проходной отрезок и новый конец цепи (рис. 2в). Два последних механизма позволяют объяснить способ перемещения активного конца цепи вдоль поверхности ламели так, что в каком-либо месте этот конец цепи найдет еще один активный конец цепи, выходящий из близлежащего кристаллита соседней ламели, расположенной напротив. В этом случае образуется новый проходной отрезок по схеме на рис. 2а.

Нам представляется, что в процессе твердофазной поликонденсации реализуются все перечисленные выше схемы, вероятность которых будет зависеть от интенсивности сегментальной подвижности цепей, активации ротационно-трансляционного движения цепей в кристаллитах ( $\alpha_c$ -процесс), скорости удаления этиленгликоля из объема полимера, степени кристалличности полимера и конкретного строения неупорядоченных межламе-

лярных прослоек (содержания регулярных складок, петель, проходных отрезков, концов цепей).

Рассмотрим, к каким видоизменениям строения и свойств неупорядоченных областей будет приводить твердофазная дополиконденсация ПЭТФ только по схеме реакции переэтерификации концов цепей в неупорядоченных межламеллярных прослойках с образованием проходных отрезков при росте значения  $M_w$  от  $43 \times 10^3$  до  $17 \times 10^4$  и далее до  $3 \times 10^5$  при трех исследованных нами значениях температуры реакции  $T = 230, 240$  и  $250^\circ\text{C}$ . На рис. 4 схематически представлена торцевая (перпендикулярная направлению цепей) поверхность кристаллита, содержащего 400 участков макромолекул. Кристалллит разбит на прямоугольные ячейки с размерами  $4.57 \times 5.95 \text{ \AA}$ , которые соответствуют значениям параметров  $a$  и  $b$  элементарной кристаллографической ячейки ПЭТФ (для простоты рассматриваем прямоугольную, а не триклиническую ячейку ПЭТФ). На рис. 4 крестиками обозначены концы цепей, вышедшие из кристаллита и находящиеся в неупорядоченной прослойке, а темными точками – возникающие в процессе твердофазной поликонденсации проходные молекулы, соединяющие кристаллиты, расположенные напротив друг друга в соседних ламелях (двойные–тройные складки). Количество концов цепей  $N_1$  обратно пропорционально  $M_w$  и при принятых значениях  $L = 180 \text{ \AA}$  и  $l_k = 80 \text{ \AA}$  для  $M_w = 43 \times 10^3$  (рис. 4а) оно оказывается равным 106 по обе стороны ламели, т.е. один конец цепи в среднем находится на восемь элементарных кристаллографических ячеек.

Проходные цепи в данном случае практически отсутствуют, поэтому нет особых ограничений для осуществления реакции переэтерификации между достаточно подвижными и близко расположенным концами цепей в соседних ламелях (по схеме рис. 2а). Из рис. 4б видно, что рост ММ при твердофазной поликонденсации до  $17 \times 10^4$  приведет к существенному уменьшению по сравнению с первоначальным числа концов цепей (до  $N_1 = 26$ ), взамен которых появляется большое число проходных молекул  $N_2 = 40$ , которое составляет уже около 10% от общего количества участков цепей, выходящих из кристаллита. Концы цепей в данном случае находятся в среднем на расстояниях  $30–35 \text{ \AA}$ , что, несомненно, затрудняет условия реализации прямой реакции переэтерификации и потребует, как отмечалось выше, “включения” и других механизмов, обеспечивающих трансляцию отрезков цепей. Как следует из рис. 4в, эта тенденция еще более усугубляется при достижении  $M_w = 3 \times 10^5$  – число концов цепей падает до  $N_1 = 14$ , а средние расстояния между ними уже

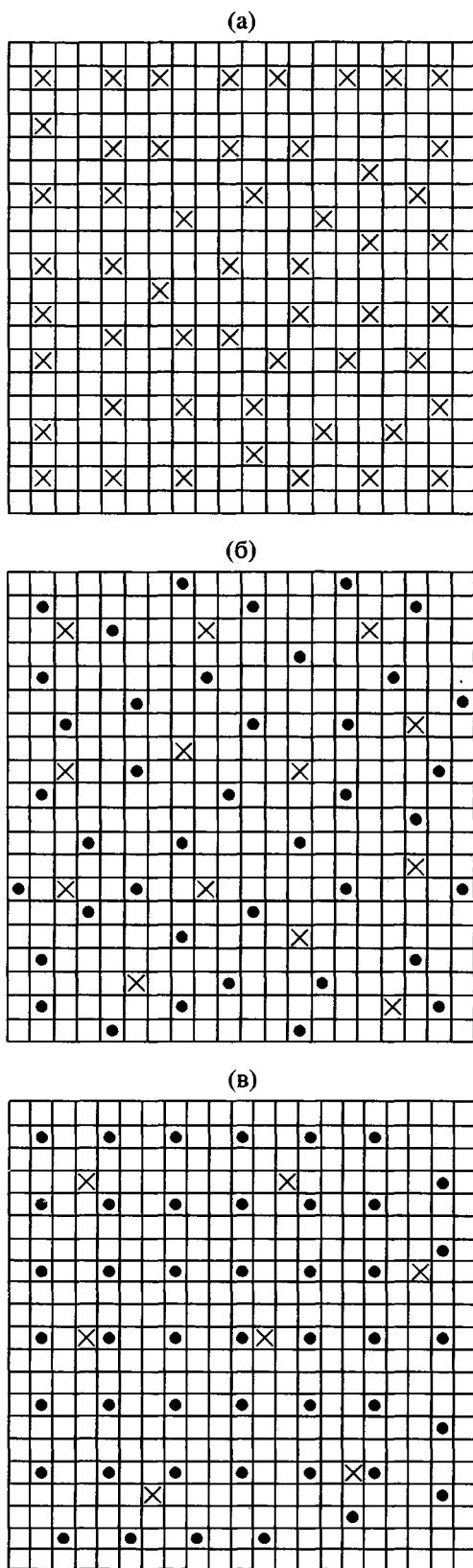


Рис. 4. Схематическое представление развития морфологии в процессе твердофазной дополиконденсации:  $M_w = 43 \times 10^3$  (а),  $17 \times 10^4$  (б),  $3 \times 10^5$  (в). Пояснения в тексте.

доходят до 45–50 Å. Естественно, продолжает увеличиваться число молекул-связок – до  $N_2 = 46$  (этот рост числа проходных цепей в пределах одного кристаллита не столь значителен по сравнению с рис. 4б, поскольку в пределах данного кристаллита происходит заметное увеличение числа складок одной макромолекулы при повышении ММ). Следует отметить, что еще в большей степени падает вероятность контакта активных концов различных макромолекул (что необходимо для возрастания ММ): наличие проходных молекул будет создавать дополнительные стерические барьеры, ограничивающие подвижность как самих концов цепей, так и других элементов, входящих в межламелярные прослойки. В частности, известно, что температура стеклования  $T_c$  в этих прослойках для частично кристаллического ПЭТФ существенно повышается по сравнению с  $T_c$  для полностью аморфного полимера [17].

Возникновение большого числа проходных цепей, помимо рассмотренного выше влияния на скорость твердофазной дополиконденсации, позволяет объяснить обнаруженный нами ранее [9] эффект очень существенного увеличения истинной (экстраполированной к  $v \rightarrow 0$ , где  $v$  – скорость нагревания образца в приборе ДСК) температуры плавления  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$  образцов ПЭТФ после твердофазной дополиконденсации – для образца с  $M_w = 3 \times 10^5$  значение  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}} = 272^\circ\text{C}$ , что на  $26^\circ\text{C}$  превышало значения  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$  ПЭТФ обычных ММ. Столь высокие значения  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}} = 272^\circ\text{C}$  уже близки к значениям равновесной температуры плавления  $T_{\text{пл}}^0 \approx 280^\circ\text{C}$  [41] для бездефектного кристалла из полностью выпрямленных цепей несмотря на то, что в подобных образцах, подвергнутых высокотемпературному (вплоть до  $250^\circ\text{C}$ ) длительному отжигу, имеется достаточно низкая степень кристалличности (<50%), а толщина кристаллического сердечника ламелей, которая и определяет значения  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$ , меньше 100 Å [16].

Воспользуемся хорошо известным уравнением Томсона–Гиббса, чтобы определить прирост значения  $T_{\text{пл}}$ , который произошел бы только за счет увеличения толщины кристаллического сердечника ламелей от  $l_k = 72$  до  $86$  Å при соответствующем росте температуры отжига (реакции твердофазной дополиконденсации) от  $230$  до  $250^\circ\text{C}$  [16]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left( 1 - \frac{2\gamma}{\Delta H^0 l_k \rho_k} \right) \quad (3)$$

Здесь  $T_{\text{пл}}^0$  – температура плавления бесконечно большого кристалла,  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия торцевых граней,  $\Delta H^0$  – теплота плавления кристалла,  $l_k$  – толщина ламели и  $\rho_k$  – плотность кристалла. Расчетное значение этого прироста  $\Delta T_{\text{пл}}$  при использовании значений  $T_{\text{пл}}^0 = 280^\circ\text{C}$  [41],  $\gamma = 55 \times 10^7 \text{ Дж/см}^2$  [42],  $\Delta H^0 = 140 \text{ Дж/г}$  [43] и  $\rho_k = 1.455 \text{ г/см}^3$  составляет менее  $7^\circ\text{C}$ , что существенно меньше наблюдаемой на опыте величины  $\Delta T_{\text{пл}} > 20^\circ\text{C}$  [9]. Кроме того, как уже отмечено, в диапазоне температур  $230$ – $250^\circ\text{C}$  при  $T = \text{const}$  с увеличением времени отжига одновременно происходит рост ММ и  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$  за счет протекания твердофазной дополиконденсации, тогда как значение  $l_k$  (влияющее на  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$ ) остается практически неизменным.

Приведенные выше факты позволяют сделать вывод, что основной причиной существенного роста  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$  образцов ПЭТФ с высокой и сверхвысокой ММ является уменьшение торцевой удельной поверхностной энергии кристалла за счет образования большого числа выпрямленных проходных молекул (межкристаллитных мостиков) вместо имевшихся ранее регулярных складок и петель.

Как это видно из рис. 4б, 4в, в образцах с высокой и сверхвысокой ММ проходные отрезки, соединяющие весьма тонкие ламели, расположены очень близко друг от друга, на расстояниях  $\sim 15$  Å (всего три элементарных кристаллографических ячейки), и, по нашему мнению, поэтому они эффективнодерживают стопки ламелей от плавления при температурах, определяемых соотношением Томсона–Гиббса при экспериментально наблюдавшихся значениях  $l_k$ . Из сопоставления данных по повышению температуры плавления и росту числа проходных молекул можно заключить, что увеличение значения  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$  на  $1^\circ\text{C}$  эквивалентно возникновению одной–двух проходных молекул в анализируемом межкристаллитном объеме, что, естественно, сказывается на изменении удельной поверхностной энергии  $\gamma$ .

Таким образом, предлагаемая нами модель изменения надмолекулярной структуры ПЭТФ (рис. 4) в результате нескольких типов реакций при твердофазной дополиконденсации (рис. 2) позволяют объяснить как наблюдаемое замедление скорости реакции (скорости увеличения ММ), так и существенный рост  $T_{\text{пл}}^{\text{ист}}$  в процессе отжига образцов ПЭТФ, когда одновременно происходит твер-

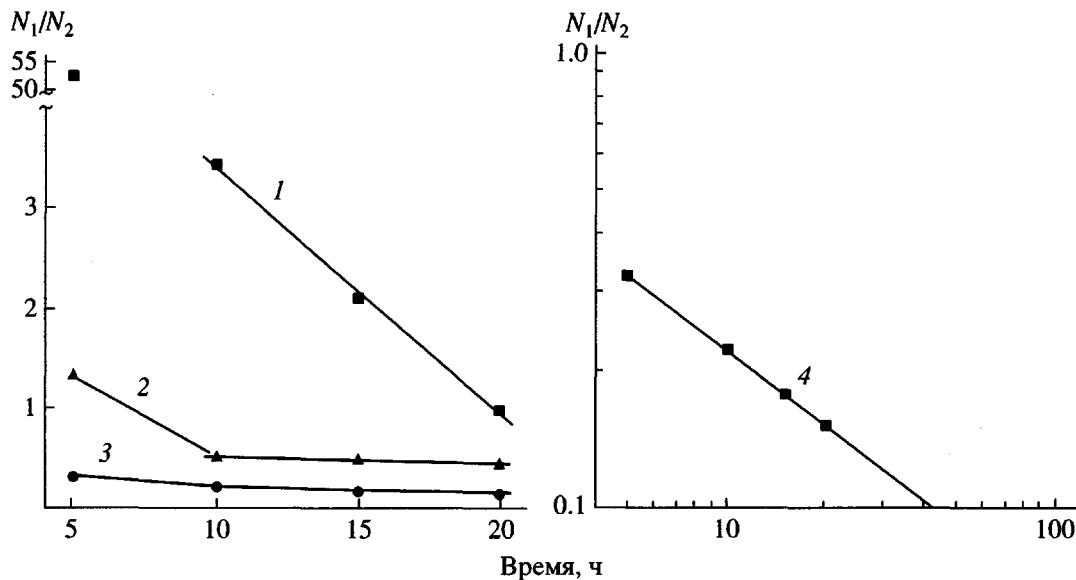


Рис. 5. Изменение отношения числа концов цепей к числу проходных молекул от времени отжига при 230 (1), 240 (2) и 250°C (3, 4); 4 – зависимость в двойных логарифмических координатах.

дофазная дополиконденсация. Эта модель хорошо согласуется с понижением деформируемости ПЭТФ в процессе твердофазной поликонденсации, что в работе [15] также связывали с образованием межкристаллитных сшивок.

Наряду с основным рассмотренным выше механизмом образования проходных цепей из-за переэтерификации концов цепей (рис. 2а), а также вследствие образования определенной доли таких молекул-связок за счет межэфирного обмена по схеме рис. 2в, некоторыми авторами допускается образование межкристаллитных сшивок путем взаимодействия по механизму петля–петля [13, 15, 22]. Мы хотели бы подчеркнуть, что для осуществления подобного взаимодействия необходим либо гидролиз (в присутствии воды) хотя бы одной петли, либо разрушение полимерной цепи в результате термодеструкции. Поскольку процесс твердофазной дополиконденсации происходит в вакууме при  $T \leq 250^\circ\text{C}$ , мы полагаем, что эти возможности маловероятны. Вместе с тем трансформация петли в два активных конца цепи может быть вызвана путем ее гликолиза молекулой этиленгликоля (рис. 2г), выделяющейся при конденсации и мигрирующей вдоль поверхности ламели, прежде чем быть удаленной из полимера при вакуумной откачке (или потоком инертного газа). Далее возможно протекание реакций образовавшихся при этом двух активных концов цепей с соседними участками макромолекул по различным схемам (рис. 2а–2в). Все рассмотренные дополнительные модели могут еще в большей степени способствовать образованию

новых проходных отрезков в дополнение к тем ~16%, которые получаются при рассмотрении реакции, согласно рис. 4в.

Рассмотренные выше схемы реакций (рис. 2) и структурные изменения (рис. 4) позволяют оценить предельно достижимые значения ММ в результате твердофазной дополиконденсации. С этой целью проанализируем динамику изменения отношения числа концов цепей  $N_1$  к числу проходных молекул  $N_2$  за время реакции от 5 до 20 ч. Значения  $N_1$  и  $N_2$  будем относить к неупорядоченной прослойке, расположенной между двумя модельными кристаллитами (рис. 4), содержащими в сечении по 400 макромолекулярных участков. Значения  $N_1$  и  $N_2$  определяются из следующих соотношений:  $N_1 = N_1^0 / (M_n / M_n^0)$  и  $N_2 = (N_1^0 - N_1) / 2$ , где  $N_1^0$  и  $M_n^0$  относятся к условиям твердофазной дополиконденсации при  $230^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Расчитанные таким образом величины  $N_1/N_2$  для трех значений  $T = 230, 240$  и  $250^\circ\text{C}$  приведены на рис. 5. Видно, что величина  $N_1/N_2$  убывает как с возрастанием продолжительности реакции, так и с повышением температуры реакции. Характерно, что увеличение времени реакции наиболее сильно (изменение  $N_1/N_2$  в 50 раз) проявляется лишь при относительно низких температурах ( $230^\circ\text{C}$ , кривая 1), тогда как при  $T = 250^\circ\text{C}$  это изменение составляет ~2 раза при росте времени от 5 до 20 ч (кривая 3). Влияние температуры реакции также очень существенное при переходе от 230 до  $240^\circ\text{C}$  (изменение  $N_1/N_2$  также в ~50 раз),

тогда как при переходе на те же  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  к следующей наиболее высокой использованной нами температуре  $250^\circ\text{C}$  это изменение составляет всего 2–3 раза. Кроме того, на всех зависимостях рис. 5 наблюдается излом при  $t = 10$  ч, указывающий на понижение скорости расходования химически активных групп для каждой из температур как за счет уменьшения концентрации концов цепей, так и вследствие роста концентрации проходных цепей.

Таким образом, представленные на рис. 5 данные позволяют утверждать, что проведение реакции твердофазной дополиконденсации по схеме, принятой как в настоящей работе, так и у других авторов [15, 22, 44], в конце концов приводит к очень низким значениям  $N_1/N_2$  как за счет достижения весьма высокой температуры реакции ( $250^\circ\text{C}$ ), так и из-за значительных времен реакции (вплоть до 20 ч). Столь низкие значения  $N_1/N_2$  свидетельствуют о существенном понижении эффективности твердофазной дополиконденсации, т.е. позволяют утверждать, что мы, по-видимому, достигли предельно возможных значений молекулярной массы ПЭТФ. Этот вывод также подтверждается данными рис. 5, на котором для наиболее высокой температуры реакции  $250^\circ\text{C}$  прямой 4 представлена зависимость  $\lg(N_1/N_2) = f(\lg t)$ . Из этой зависимости видно, что для исследованных нами времен реакции (5–20 ч) экспериментальные значения укладываются на линейную зависимость, экстраполяция которой к величине  $N_1/N_2 \approx 0.1$  (что должно соответствовать значению  $M_w = 4.5 \times 10^5$ ) дает время проведения реакции  $t = 40$ – $50$  ч. Контрольный эксперимент при  $T = 250^\circ\text{C}$  и  $t = 50$  ч практически не привел к какому-либо заметному увеличению ММ. Такой же результат был получен при повышении значения  $T$  до  $255^\circ\text{C}$  ( $t = 20$  ч).

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что возможности метода твердофазной дополиконденсации ПЭТФ, осуществляемого описываемым методом, по-видимому, ограничиваются достижениями значений  $M_w$  порядка  $(3\text{--}4) \times 10^5$  за разумное время.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Pierce E.M., Bulkin B.J., Ng M.Y. // Polymer Characterization. Advances Chemistry Series / Ed. by Craver C.D. Washington: Am. Chem. Soc., 1983. V. 203. P. 571.
4. Wu R., Huang G., Zhang X. // Препр. В Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1990. Т. 1. С. 192.
5. Schaaf E., Zimmermann H., Dietzel V., Lohmann P. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 5. S. 250.
6. Tate S., Narusawa H. // Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 1583.
7. Симонова М.И., Айзенштейн Э.М., Шевченко В.В. // Хим. волокна. 1973. Т. 15. № 1. С. 14.
8. Chang S., Sheu M.-F., Chen S.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 10. P. 3289.
9. Марихин В.А., Милагин М.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1021.
10. Wu D., Chen F., Li R., Shi Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6737.
11. Ito M., Takahashi K., Kanamoto T. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. № 3. P. 1257.
12. Tate S., Watanabe Y. // Polymer. 1995. V. 36. № 26. P. 4991.
13. McAlea K.P., Schultz J.M., Gardner K.H., Wig-nall G.D. // Polymer. 1986. V. 27. № 10. P. 1581.
14. Dubner W.S., Schultz J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 14. P. 2307.
15. Elenga R., Seguela R., Rietsch F. // Polymer. 1991. V. 32. № 11. P. 1975.
16. Fischer E.W., Fakirov S. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1041.
17. Illers K.H., Breuer H. // J. Colloid Sci. 1963. V. 18. № 1. P. 1.
18. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
19. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323; Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1123.
20. Wunderlich B. // Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1976. V. 2.
21. Cobbs W.H.Jr., Burton R.L. // J. Polym. Sci. 1953. V. 10. № 3. P. 275.
22. Miyagi A., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1972. V. 10. № 10. P. 2085.
23. Тамазина В.Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Л.: Ленинградский ин-т текстильной и легкой пром-сти, 1987.
24. Moore W.R., Sanderson D. // Polymer. 1968. V. 9. № 3. P. 153.

25. *Marschall I., Todd A.* // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. № 1. P. 67.
26. *Wampler R.C., Gregory D.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 9. P. 3253.
27. *Griswold P.D., Cuculo J.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 1. P. 163.
28. *Tate S., Ishimaru F.* // Polymer. 1995. V. 36. № 2. P. 353.
29. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
30. *Hoffman J.D., Williams G., Passaglia E.* // Transitions and Relaxations in Polymers / Ed. by Boyer R.F. New York: Wiley, 1966.
31. *Danbeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J.* // Proc. Roy. Soc. London. 1954. V. 226. № 1164–1167. P. 531.
32. *Bamford C.H., Wayne R.P.* // Polymer. 1970. V. 10. № 8. P. 681.
33. Симонова М.И., Айзенштейн Э.М. // Хим. волокна. 1975. № 5. С. 19.
34. *Challa G.* // Makromol. Chem. 1960. B. 38. S. 123.
35. *Chen F.C., Griskey R.G., Beyer G.H.* // Am. Inst. Chem. Eng. J. 1969. V. 15. № 5. P. 680.
36. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
37. *Huisman R., Heuvel H.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 2. P. 943.
38. *Stamm M., Fischer E.W., Dittenmeier M.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 262.
39. *Ballard G.H., Burgess A.N., Crowley T.L., Longman G.W., Schelton J.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 279.
40. *Guttmann G.M., Hoffman J.D., DiMarzio E.A.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 297.
41. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1976. V. 3.
42. *Fakirov S., Fischer E.W., Hoffmann R., Schmidt G.F.* // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1121.
43. *Yeh G.S.Y.* // J. Macromol. Sci. B. 1972. V. 6. № 3. P. 465.
44. *Fakirov S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1984. V. 22. № 11. P. 2095.

## Solid-Phase Additional Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate): Kinetics and Development of Morphology

Yu. M. Boiko and V. A. Marikhin

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

**Abstract**—The kinetics of the solid-phase additional polycondensation of PET in high vacuum ( $5 \times 10^{-5}$  mm-Hg) was studied. The rate constants of the solid-phase additional polycondensation in the 230–250°C range were determined. It was shown that, at the degrees of polycondensation  $P_n < 700$ , the solid-phase additional polycondensation of PET proceeds as a second-order chemical reaction and its apparent activation energy is 205 kJ/mol. It was demonstrated that, at  $T = 250^\circ\text{C}$  and annealing times of 10 h and longer, a fourfold reduction in the reaction rate constant is observed. This leads to the deceleration of the molecular mass growth at  $P_n > 700$ . The model is advanced to describe a variation in the polymer structure during the solid-phase additional polycondensation. This model allows one to explain deceleration of the molecular mass growth and a significant rise in the melting temperature  $T_m$  with the increasing molecular mass and provides an opportunity to estimate the ultimate molecular mass that can be achieved by the solid-phase additional polycondensation.