

УДК 541.64:539.199

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТА¹

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

*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 30.11.99 г.
Принята в печать 20.12.99 г.

Изучены динамические механические свойства при растяжении образцов частично кристаллического ПЭТФ в диапазоне температур T от -150 до $+250^{\circ}\text{C}$ и частот v от 3.5 до 110 Гц. Исследовали образцы низкомолекулярного ($M = 1.5 \times 10^4$) и высокомолекулярного полимера (M до 3×10^5), полученного методом твердофазной дополиконденсации. Анализ температурных зависимостей модуля упругости и модуля сдвига выявил торможение кооперативной сегментальной подвижности в неупорядоченной прослойке и существенное повышение температуры α_c -релаксации кристалла (на 20°C) для высокомолекулярного ПЭТФ. Это является одной из причин существенного замедления кинетики роста ММ при твердофазной полимеризации ПЭТФ.

ВВЕДЕНИЕ

Задача повышения молекулярной массы ПЭТФ решается путем дополиконденсации низкомолекулярного полимера ($M < 3 \times 10^4$) в гелеобразном [1] и твердофазном состоянии [2], что позволяет достичь значений ММ порядка $(3\text{--}4) \times 10^5$.

Весьма важным для оценки предельно достижимых значений ММ, а также для формирования наиболее оптимальной морфологии на промежуточных стадиях твердофазной дополиконденсации является изучение молекулярной подвижности в неупорядоченных межкристаллитных областях. Это связано с тем, что именно в этих областях преимущественно располагаются химически активные концы цепей, которые, исходя из общих термодинамических условий минимизации свободной энергии, выталкиваются из объема кристалла в процессе кристаллизации [3]. А для увеличения

ММ, естественно, необходимо “замыкание” активных концов с выделением молекулы этилен-гликоля [4].

Информация о молекулярной подвижности в неупорядоченной межкристаллитной прослойке ПЭТФ, полученного методом твердофазной дополиконденсации, может быть получена с использованием динамической механической спектроскопии. С этой целью в данной работе исследованы вязкоупругие свойства ряда частично кристаллических образцов ПЭТФ в диапазоне $M = (15 \times 10^3) - (3 \times 10^5)$ в широком интервале температур T ($-150\ldots+250^{\circ}\text{C}$) и частот v (3.5–110 Гц).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали три образца ПЭТФ различной ММ и степени кристалличности K , полученные кристаллизацией пленок аморфного полимера толщиной ~ 100 мкм со значением $M_{\eta} = 15 \times 10^3$ г/моль. Кристаллизацию образцов 2 и 3 проводили в глубоком вакууме (5×10^{-5} мм рт. ст) при ступенчатом повышении температуры до 245°C . Условия кристаллизации и характеристики ис-

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

Условия кристаллизации и характеристики исследованных образцов

Образец ПЭТФ	Условия кристаллизации			$M_\eta \times 10^{-3}$	$T_{пл}^*$, °C	Степень кристалличности
	давление, мм рт. ст.	T , °C	время, мин			
1	760	180	80	15	257	0.28
2	5×10^{-5}	245	0	74	257	0.34
3	5×10^{-5}	245	1200	300	276	0.41

* Измерена методом ДСК при скорости нагревания 16 град/мин.

следованных образцов приведены в таблице. Как видно, отжиг образца 3 при выбранных условиях приводит к значительному росту ММ – до 3×10^5 . Значение M_η определяли по характеристической вязкости растворов ПЭТФ в дихлоруксусной кислоте при 45°C по методике [2]. Термофизические характеристики образцов массой ~8 мг изучали методом ДСК на приборе ДСМ-2. Определяли температуры максимумов пиков плавления $T_{пл}$ и степень кристалличности из соотношения энталпии плавления образца и энталпии плавления совершенного кристалла ПЭТФ, принятой равной 140 Дж/г [5]. Скорость нагревания составляла 16 град/мин.

Вязкоупругие механические характеристики при растяжении (компоненты комплексного модуля упругости и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$) измеряли на приборе Rheovibron DDV-III-EP (Toyo Baldwin Co., Япония) при четырех значениях частоты $v = 3.5, 11, 35$ и 110 Гц в диапазоне температур $-150\dots+250$ °C. Скорость нагревания составляла 2 град/мин. Динамические свойства исследовали при амплитуде колебаний 25 мкм и расстоянии между зажимами 30 мм, т.е. при деформациях <0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости динамического модуля упругости E' и модуля потерь E'' при частоте 35 Гц представлены на рис. 1а для трех образцов ПЭТФ, различающихся как по степени кристалличности, так и по ММ. На зависимостях $E''(T)$ для всех образцов наблюдали два интенсивных пика: α -пик при ~ 110 °C, связанный с кооперативной сегментальной подвижностью в неупорядоченных областях, и β -пик при ~ -50 °C, обусловленный локальной подвижностью в алифатических участках цепи [6–18]. Динамический модуль упругости E' уменьшается с ростом температуры. При

этом участки интенсивного падения E' (-100 – 0 °C и 80 – 130 °C) хорошо коррелируют с положением на температурной шкале соответственно β - и α -максимумов модуля потерь. Температура середины этих участков совпадает с положением пика на зависимостях $E''(T)$, а начало и конец отвечает началу наиболее интенсивного роста и началу наиболее интенсивного падения модуля потерь при повышении температуры. Все это находится в соответствии с общепринятыми представлениями об изменении двух этих величин в областях релаксационных переходов [6].

Ниже области α -релаксации модуль упругости низкомолекулярного образца 1, характеризующегося минимальной степенью кристалличности, выше, чем для высокомолекулярных образцов 2 и 3. Такой результат хорошо коррелирует с более низкими значениями модуля потерь для низкомолекулярного образца, свидетельствующими о торможении молекулярной подвижности. Поскольку жесткость полимера при $T < T_\alpha$ определяется жесткостью более “рыхлых” по сравнению с кристаллитами неупорядоченных областей, это может быть связано как с большей долей неупорядоченных областей $A = 1 - K$, так и с более “плотным” ближним порядком расположения сегментов в неупорядоченных областях низкомолекулярного полимера по сравнению с высокомолекулярным образцом.

Аналогичные результаты были получены и для аморфного ПЭТФ [19]. При повышении температуры до 80°C и с началом размораживания кооперативной микроброуновской сегментальной подвижности значение модуля упругости всех образцов выравниваются, а при $T > T_\alpha$ значение E'' увеличивается с ростом ММ (и степени кристалличности). Полагаем, что вследствие α -релаксации ближний порядок в аморфных областях (комплексное расположение ароматических групп) нарушается, так как при α -релаксации обеспечивается

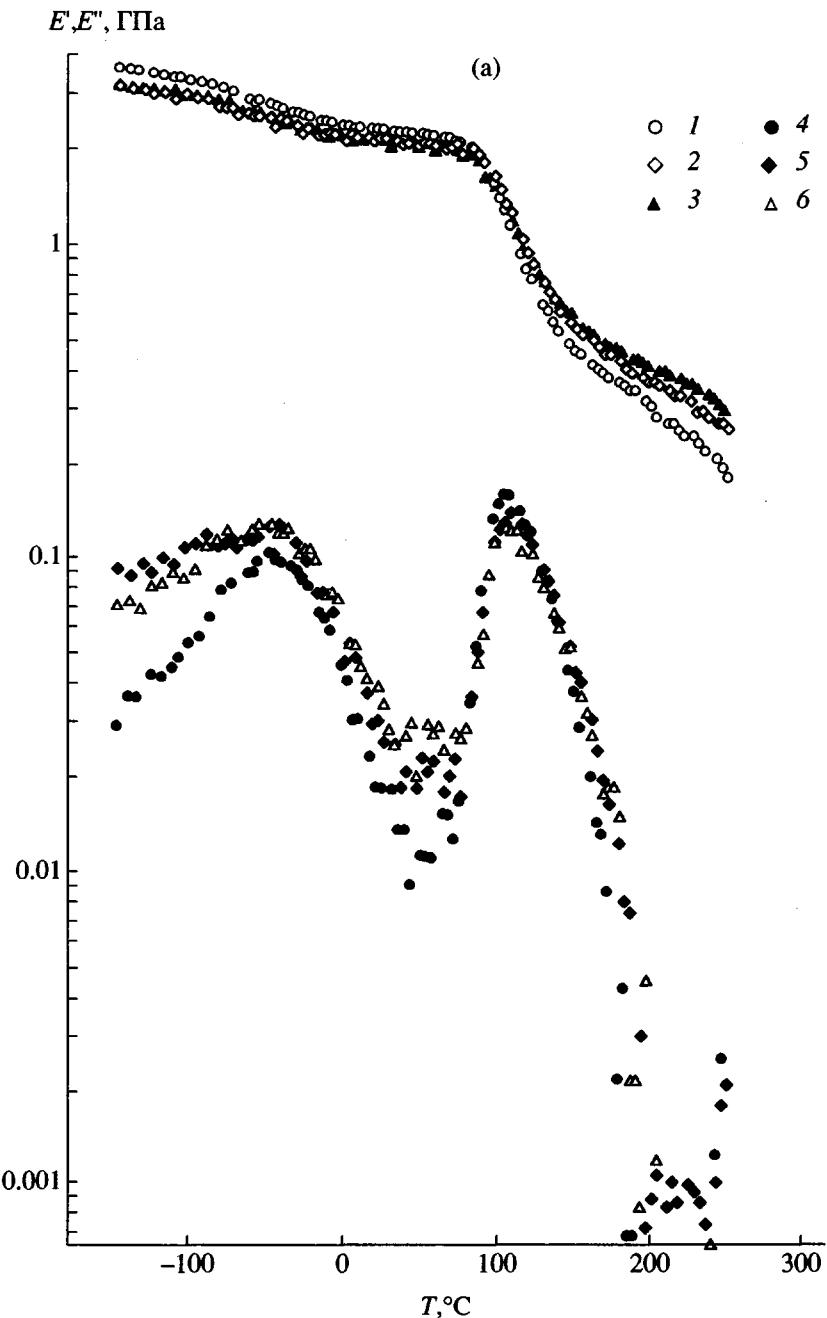


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (1–3) и модуля потерь E'' (4–6) для образцов частично кристаллического ПЭТФ со значениями $M_\eta = 15 \times 10^3$ (1, 4), 74×10^3 (2, 5) и 300×10^3 (3, 6) при частоте 35 (а) и 3.5 Гц (б).

возможность вращения ароматических групп [18]. Как следствие, значения модуля упругости должны быть выше у образцов с большей концентрацией молекул-связок между соседними ламелями. Как было показано [20], концентрация таких молекул повышается с ростом ММ, поскольку в процессе твердофазной дополиконден-

сации возрастание ММ большей частью сопровождается образованием именно таких молекул путем химической реакции между концами цепей. В связи с этим более высокие значения E' в образцах с большей ММ при $T > T_\alpha$ на рис. 1а могут быть связаны с ростом концентрации проходных межкристаллитных молекул.

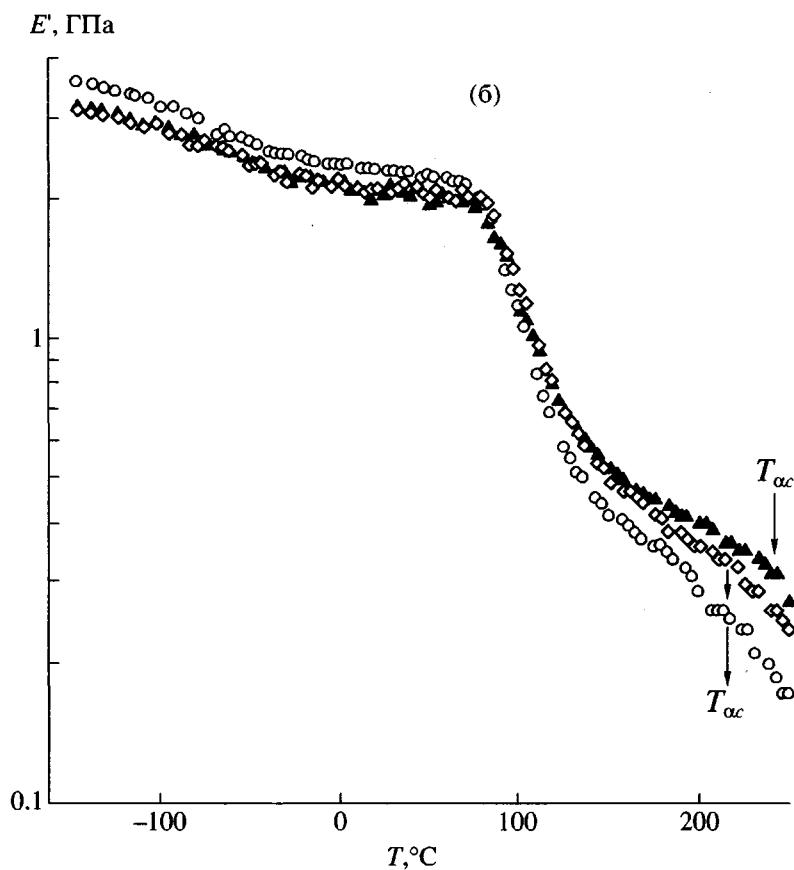


Рис. 1. Окончание.

Необходимо отметить наличие изломов на зависимостях E' для низкомолекулярного образца 1 вблизи 230°C , и при более высокой температуре ($\sim 240^{\circ}\text{C}$) для высокомолекулярного образца 3. Дальнейшее повышение температуры ведет к существенному падению модуля упругости для всех образцов. Этот эффект связан с размораживанием трансляционно-ротационной подвижности в кристалле ПЭТФ (так называемая α_c -релаксация в кристаллите [13]), которое может привести к потере жесткости проходных молекул вследствие выхода участка макромолекулы из кристалла.

На рис. 1б приведены температурные зависимости модуля упругости при 3.5 Гц. При этой частоте эффект роста модуля упругости низкомолекулярного образца по сравнению с высокомолекулярными образцами при $T < T_{\alpha}$ и наоборот, высокомолекулярных образцов по сравнению с низкомолекулярным образцом при $T > T_{\alpha}$ проявляется более наглядно. Излом на зависимостях $E'(T)$, соответствующий температуре α_c -релаксации в кристалле $T_{\alpha c}$, для образцов 1 и 2 наблюдается

при практически одной и той же температуре 220°C , что хорошо согласуется с одинаковой температурой плавления этих образцов (таблица). Для образца 3 температура этого излома существенно выше ($\sim 240^{\circ}\text{C}$). Отметим, что рост значения $T_{\alpha c}$ на 20°C для ПЭТФ с $M = 3 \times 10^5$ по сравнению с двумя другими образцами совпадает с увеличением значения $T_{\text{пл}}$ на эту же величину образца 3 по сравнению с образцами 1 и 2 (таблица). Такое заметное повышение значения $T_{\alpha c}$ может являться одной из причин, затрудняющей дальнейший рост ММ в процессе твердофазной дополиконденсации [20] при 245°C , т.е. при температуре, всего на 5°C превышающей $T_{\alpha c}$. Действительно, как отмечалось в работе [20], наиболее эффективно рост ММ в процессе твердофазной дополиконденсации происходит при $T > T_{\alpha c}$, что связано с повышением вероятности контакта химически активных концов цепей в неупорядоченной прослойке вследствие удлинения цепи при выходе ее участка из кристалла.

Для получения дополнительной информации о молекулярной подвижности в аморфных областях проанализируем изменение значения модуля потерь в области α -релаксации неупорядоченной составляющей в зависимости от структурно-молекулярных параметров. Как уже отмечалось выше, α -релаксационный процесс в ПЭТФ связан с кооперативной микроброуновской подвижностью в неупорядоченных областях. На рис. 2а приведена зависимость интенсивности α -релаксации (максимального значения E'') от доли аморфных областей A при четырех значениях частоты. Как видно, величина E'' возрастает с увеличением значения A при всех частотах. Это находится в соответствии с общепринятой трактовкой α -перехода как области стеклования аморфных областей [6–18]. Отметим особенности изменения зависимостей $E''(A)$ при различных частотах. При частотах 11 и 35 Гц увеличение максимального значения E'' с повышением значения A происходит практически линейно. Однако при минимальной частоте 3.5 Гц наблюдается более резкий рост E'' при $A > 0.66$. Поскольку время релаксации, равное $1/2\pi\nu$, в этом случае составляет ~ 0.05 с, можно полагать, что при $A > 0.66$ в процессе внутреннего трения в неупорядоченной межламелярной прослойке "включается" подвижность больших нерегулярных петель. Их доля должна быть выше в низкомолекулярном низкокристаллическом ПЭТФ, так как в процессе твердофазной дополиконденсации концентрация больших нерегулярных петель уменьшается вследствие их взаимодействия с концами цепей с образованием проходных межкристаллитных молекул и новых концов цепей [20].

При частоте 110 Гц отмечается ослабление темпа падения уровня потерь с уменьшением значения A для образцов 2 и 3. Данный эффект может быть связан с вкладом от подвижности небольших участков цепей с временем релаксации ~ 0.0014 с. Эта величина более чем на десятичный порядок меньше, чем для больших нерегулярных петель. В качестве таких участков могут выступать короткие концы цепей и кинки в проходных отрезках цепей, доля которых должна увеличиваться в процессе твердофазной дополиконденсации.

Для изучения влияния ММ на интенсивность α -релаксации значения E'' на рис. 2а были проанализированы для каждого образца по значению A , т.е. приведены к одной и той же доле аморфной прослойки (или степени кристалличности). Такой подход позволяет проанализировать подвижность в неупорядоченных областях как функцию только ММ, а также возможных морфологических изменений в процессе твердофазной дополи-

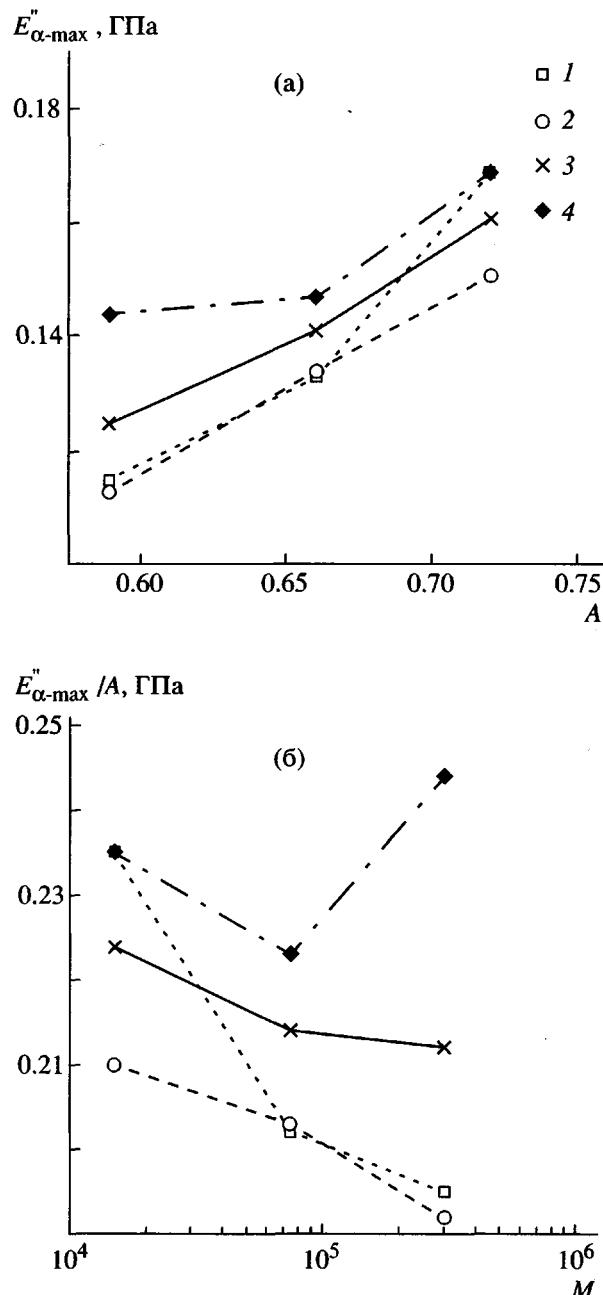


Рис. 2. Зависимости максимального значения модуля потерь в области α -релаксации от массовой доли аморфной составляющей ПЭТФ (а) и значения, нормированные по массовой доле аморфной составляющей, от ММ (б) при частотах 3.5 (1), 11 (2), 35 (3) и 110 Гц (4).

конденсации (рис. 2б). Из данных рис. 2б следует, что отношение E''/A уменьшается с ростом ММ от 15×10^3 до 74×10^3 при частотах 11–110 Гц. При дальнейшем повышении ММ темп падения E''/A с увеличением частоты от 3.5 до 35 Гц замедляется, а при частоте 110 Гц происходит резкое возрас-

ние нормированного значения модуля потерь. Это свидетельствует в пользу высказанного выше предположения об увеличении доли более подвижных коротких концов цепей, участие которых в дальнейшей полимеризации в образце 3 затруднено вследствие недостаточной длины для осуществления контакта между ними. Кроме того, заметный вклад в этот эффект могут вносить дефекты-кинки в проходных цепях. Однако при уменьшении ММ от 74×10^3 до 15×10^3 при частотах 11–110 Гц потери возрастают. Интенсивное внутреннее трение в низкомолекулярном полимере может быть связано с участием в данном процессе более протяженных отрезков цепей, а резкий рост потерь при частоте 3.5 Гц – с вовлечением в процесс релаксации больших нерегулярных петель.

Несмотря на отмеченные выше особенности нормированного уровня потерь в наиболее высокомолекулярном образце (рис. 2б), представляется, что полученные данные также указывают на возникновение большого числа проходных молекул между ламелями при удлинении молекулярной цепи в процессе твердофазной дополиконденсации [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование динамического механического поведения частично кристаллического ПЭТФ при варировании ММ в широких пределах (от 15×10^3 до 300×10^3) позволило выявить заметное торможение кооперативной микроброуновской сегментальной подвижности в неупорядоченных межламелярных прослойках. Кроме того, полученные экспериментальные данные указывают на существенное повышение температуры α_c -релаксации кристалла ПЭТФ для максимального значения $M = 3 \times 10^5$. Можно полагать, что эти факторы негативно влияют на возможность достижения в процессе твердофазной дополиконденсации ПЭТФ значений ММ, превышающих 3×10^5 .

Авторы выражают благодарность Б.И. Турышеву за помощь в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tate S., Watanabe Y. // Polymer. 1995. V. 36. № 26. P. 4991.

2. Марухин В.А., Милагин М.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1021.
3. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academ. Press, 1976. V. 2.
4. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976.
5. Yeh G.S.Y. // J. Macromol. Sci. B. 1972. V. 6. № 3. P. 465.
6. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
7. Farrow G., McIntosh J., Ward I.M. // Makromol. Chem. 1960. B. 38. S. 147.
8. Zachmann H.G., Schermann W. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 241. № 1/2. S. 916.
9. Schermann W., Zachmann H.G. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 241. № 1/2. S. 921.
10. Kawaguchi T. // J. Polym. Sci. 1958. V. 32. № 125. P. 417.
11. Meredith R., Hsu B.-S. // J. Polym. Sci. 1962. V. 61. № 172. P. 271.
12. Thompson A.B., Woods D.W. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 10. P. 1383.
13. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323; № 8. P. 1123.
14. Rong S.D., Williams H.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 7. P. 2575.
15. Illers K.H. // Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. № 4. P. 329.
16. Kunugi T., Suzuki A., Hashimoto M. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 6. P. 1951.
17. Illers K.H., Breuer H. // J. Colloid Sci. 1963. V. 18. № 1. P. 1.
18. Eichhoff U., Zachman H.G. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1970. B. 241. № 1/2. S. 928.
19. Бойко Ю.М., Марухин В.А., Будтов В.П., Турышев Б.И. // Высокомолек. соед. (в печати).
20. Бойко Ю.М., Марухин В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1817.

Viscoelastic Properties of Semicrystalline High-Molecular-Mass Poly(ethylene terephthalate)

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

*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 semicrystalline PET samples were investigated in the temperature range from -150 to +250°C at frequencies ranging from 3.5 to 110 Hz. The samples of the low-molecular-mass ($M = 1.5 \times 10^4$) and the high-molecular-mass (M up to 3×10^5) polymers prepared by the solid-phase additional polycondensation were studied. The analysis of the temperature dependences of the storage modulus and shear modulus revealed that the cooperative segmental mobility in a disordered interlayer is hindered and that the temperature of α_c -relaxation is increased significantly (by 20°C) for the crystal of the high-molecular-mass PET. This hindering is partially responsible for a significant deceleration in the kinetics of the molecular mass growth during the solid-phase polymerization of PET.