

УДК 541.64:542.954

НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА¹

© 2005 г. В. В. Макарова*, Н. Н. Авдеев, Б. Х. Стрелец**, Н. М. Смирнова*,
Ю. А. Акулин**, В. Г. Куличихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Научно-исследовательский институт химических волокон и композиционных материалов
195030 Санкт-Петербург, ул. Химиков, 28

Поступила в редакцию 22.07.2004 г.
Принята в печать 31.01.2005 г.

Исследованы некоторые пути химической и физической модификации ПЭТФ с целью снижения степени кристалличности и получения в итоге теплостойких, прозрачных объемных продуктов. Рассмотрены возможность и эффективность сополиконденсации ПЭТФ с 2,6-гидроксиафтойной кислотой и различные варианты смешения ПЭТФ с полиэтиленнафталатом. Полученные образцы проанализированы методами ДСК, реологии и рентгенографии. Микроинтерференционным методом исследована совместимость исходных полиэфиров друг с другом, с полученными сополиэфирами и смесями различного состава. Эти данные свидетельствуют о том, что первичным элементарным процессом взаимодействия на межфазной границе является диффузионное проникновение макромолекул, активирующее реакцию переэтерификации, которая в свою очередь облегчает дальнейшую совместимость.

ВВЕДЕНИЕ

ПЭТФ – крупнотоннажный термопласт, используемый для производства волокон, пленок, конструкционных материалов и упаковочных изделий. ПЭТФ имеет низкую вязкость расплава, практически не зависящую от интенсивности деформирования. Изделия из ПЭТФ обладают высокими механическими свойствами при относительно простой технологии их получения. Некоторую сложность представляют относительно высокие температуры формования (>260°C), что потребовало создания высокотемпературного оборудования для переработки ПЭТФ.

Тем не менее ряд свойств ПЭТФ не устраивает потребителей. В частности, это относится к фазовому состоянию ПЭТФ, который является полукристаллическим полимером с высокой степенью кристалличности (40–45%). В условиях бы-

строго охлаждения тонкостенных изделий образующиеся кристаллиты слишком малы по размерам, чтобы каким-либо образом влиять на оптические свойства изделий. Однако для объемных толстостенных продуктов формирующаяся в процессе охлаждения кристаллическая структура приводит к потере прозрачности, что несколько сужает круг потенциального применения ПЭТФ.

Кроме того, относительно невысокая теплостойкость (температура стеклования ПЭТФ ~80°C) не позволяет использовать изделия из ПЭТФ при высоких температурах.

В связи с этим возникает задача модификации ПЭТФ, которая может быть осуществлена либо физическими (смешение с другими полимерами или наполнителями), либо химическими (сополимеризация на стадии синтеза ПЭТФ или внедрение определенных химических групп в уже готовый ПЭТФ) методами. Если принимать в качестве конечной цели оптические свойства (прозрачность), то принципиальным решением явилось бы введение в полиэфирную цепь звеньев иной природы с порождением композиционной неоднородности,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32152) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-1598.2003.3).

E-mail: makver@list.ru (Макарова Вероника Викторовна).

препятствующей кристаллизации модифицированного ПЭТФ.

В качестве одного из возможных партнеров смесей с ПЭТФ целесообразно использовать полиэтиленнафталат (полинафталин-2,6-дикарбоксилат) (**ПЭНФ**). Замена звеньев терефталевой кислоты на звенья 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты приводит к некоторому удорожанию полиэфира, что компенсируется приобретением ряда новых ценных свойств. Так, переход от ПЭТФ к ПЭНФ сопровождается ростом температуры стеклования и, следовательно, теплостойкости. При этом улучшаются механические характеристики и существенно снижается проницаемость полиэфира по отношению к кислороду [1].

Следует иметь в виду, что смешение двух полиэфиров не является по сути чисто физическим процессом, поскольку молекулярной и фрагментальной подвижности, приобретаемой при высоких температурах, хватает для протекания реакций межцепного обмена эфирными группами с формированием макромолекул сополиэфиров различного состава. В настоящее время в литературе доминирует подход к механизму *транс*-этерификации, основанной на определяющей роли концевых гидроксильных групп, которые в результате реакций алкоголиза и ацидоза связывают соседние цепи полиэфиров [2]. Образующиеся блок-сополимеры способствуют совместимости полиэфиров различного химического строения. В дальнейшем происходит разрыв и рекомбинация соседних полиэфирных цепей (прямой эфир-эфирный обмен), в результате чего сополимеры приобретают статистическое строение [3].

Долгое время считали, что именно эта реакция вызывает совместимость компонентов смеси [1, 4]. Однако Guo и Brittain [5] показали, что переэтерификация не является необходимым условием совместимости. По данным твердотельного ЯМР, смесь расплавов становилась совместимой в течение первых 1.5 мин прессования, и только после этого можно было обнаружить признаки прохождения реакции переэтерификации. Авторы цитируемой работы полагают, что для осуществления химического взаимодействия цепи должны находиться в непосредственной близости друг от друга (по крайней мере на расстоянии действия дисперсионных сил). В несовместимой смеси рас-

плавов полиэфиров наличие межфазных границ естественным образом ограничивает сближение потенциально способных реагировать макромолекул. Таким образом, составляющие смесь полимеры должны сформировать области однофазного раствора для эффективного химического взаимодействия.

Авторы работы [1] обнаружили, что быстрое охлаждение (закалка) экструдированной при 280°C смеси ПЭТФ-ПЭНФ приводит к гетерофазной морфологии расплава (вероятно, из-за спинодального распада), которая является доменной с четкими межфазными границами. Последующее плавление и отжиг инициируют *транс*-этерификацию на границах доменов и их постепенное исчезновение в результате совместимости. Добавка в качестве третьего компонента статистического сополимера ПЭТФ-ПЭНФ ускоряет совместимость.

Аналогичные соображения о несовместимости "физической" смеси и об определяющей роли *транс*-этерификации в совмещении ПЭТФ и ПЭНФ высказаны в работе [4]. При глубине межцепного обмена более 50% смеси не кристаллизуются, причем обнаруживается только одна точка стеклования. На скорость *транс*-этерификации влияют температура и время, но не влияет состав смеси.

Таким образом, лежащий на поверхности подход к модификации свойств ПЭТФ его смешением с некоторым количеством ПЭНФ усложняется химическим взаимодействием двух полиэфиров. Однако если известны кинетика процесса и определяющие ее факторы, то можно достаточно просто получить некристаллизующиеся сополиэфиры. Вопрос совместимости расплавов ПЭТФ и ПЭНФ требует дополнительной проверки, что будет обсуждаться в данной работе.

Другой возможностью получения оптически прозрачных продуктов является химическая модификация ПЭТФ. Речь идет об аналогии с процессом получения наиболее дешевого ЖК-сополиэфира на основе ПЭТФ путем внедрения в его цепи гидроксикислот, в частности 1,4-ацетоксибензойной кислоты (**АБК**), известным как процесс Куффусса-Джексона [6, 7]. В этом случае сополимеризация идет по механизму внедрения бифункциональной АБК или гидроксибензойной

кислоты (**ГБК**) в цепь расплава ПЭТФ (возможно, по концевым гидроксилам), формирования новых сложноэфирных связей с последующим протеканием эфир-эфирного обмена и формированием сополимера ПЭТФ–ГБК. При содержании АБК более 50% эффективная жесткость цепей увеличивается настолько, что расплав такого сополиэфира становится жидкокристаллическим.

Основной особенностью получения данного ЖК-сополиэфира является нетрадиционный состав реагентов, один из которых – полимер, что порождает высокую вязкость реакционной среды и повышенную роль диффузационной стадии реакции. Другим фактором, определяющим успех реакции, является нахождение условий ограничения гомополиконденсации АБК. Предварительная обработка ледяной уксусной кислотой позволяет деструктировать ПЭТФ на мелкие фрагменты и снизить вязкость расплава. В этом случае удается использовать относительно дешевую ГБК с получением АБК непосредственно в реакционной среде [8, 9]. Такой подход несколько затормаживает взаимодействие молекул АБК между собой и в результате приводит к получению статистических ЖК-сополиэфиров ПЭТФ–ГБК с высокими значениями ММ и большим содержанием звеньев гидроксибензойной кислоты [8–10].

Используя полученный ранее опыт, в данной работе рассмотрели возможность введения 2,6-гидроксинафтойной кислоты (**ГНК**) либо в расплав ПЭТФ, либо в дигликольтерефталат – продукт, получаемый обработкой ПЭТФ этиленгликолем. В некоторых случаях был реализован прямой синтез сополиэфиров, используя смеси диметиловых эфиров терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот.

Таким образом, настоящая работа посвящена рассмотрению различных путей модификации ПЭТФ звеньями 2,6-гидроксинафтойной или 2,6-нафталиндикарбоновой кислот и анализу термических свойств и структуры образующихся сополимеров. Среди выбранных путей важное место

будет занимать “смесевой подход” как наиболее простой для реализации, хотя и более сложный с точки зрения унификации состава сополимера и его молекулярных характеристик.

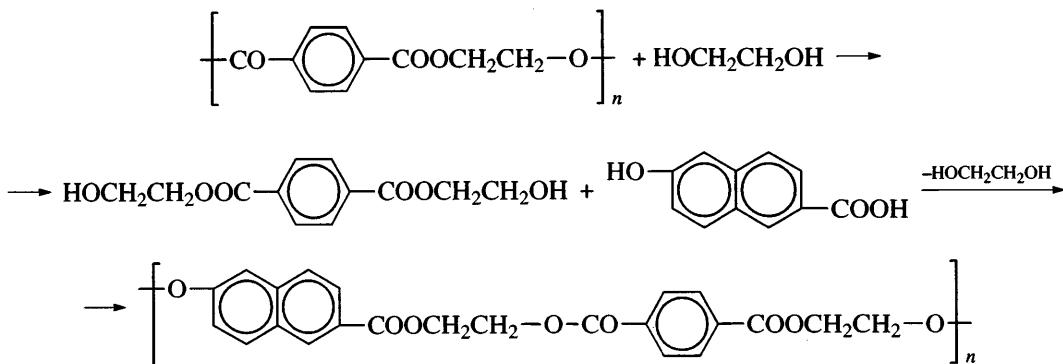
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭТФ марки 100 с удельной вязкостью 0.57 дL/g (растворитель фенол + тетрахлорэтан) был предоставлен фирмой “Celanese”. Используемый в работе ПЭНФ с удельной вязкостью 0.69 дL/g в том же растворителе получен от фирмы “Amoco Chemicals”.

Смеси ПЭТФ–ПЭНФ (содержание ПЭНФ 5, 10, 15, 20 или 50%) готовили в лабораторном смесителе роторно-плунжерного типа. В камеру смесителя, представляющую собой цилиндр диаметром ~2 и глубиной 5 см, загружали гранулы исходных полимеров. Зазор между камерой смесителя и ротором составлял 1 мм. Далее смесь разогревали до 280°C и смешивали компоненты смеси в течение 1 мин. Затем ротор поднимали, расплав смеси стекал с него в цилиндр и после опускания ротора цикл смешения повторяли. При таком методе смешения минимальный размер капель дисперсной фазы не превышал ~10 мкм.

Сополимеры ПЭТФ–ГНК при ее содержании 5, 10, 15 или 20% получали следующим образом. ПЭТФ выдерживали при 220–240°C в избытке этиленгликоля (1.2 моля) в инертной атмосфере в течение 2 ч. К полученному дигликольтерефталату добавляли ГНК в присутствии стандартного Sb-Mn-катализатора. Реактор постепенно нагревали до 275–280°C под вакуумом (остаточное давление составляло 0.5–1.0 мм рт. ст.). Избыток этиленгликоля удаляли через вакуумную систему. Вязкость реакционной массы постоянно возрастала и достигала величин, характерных для расплава исходного ПЭТФ. Характеристическая вязкость сополиэфиров в трифтормуксусной кислоте составляла 0.65–0.75 дL/g.

Синтез сополимера можно описать следующим уравнением:



Поскольку ГНК бифункциональна, она способна образовывать гидроксиафтоатные последовательности, по крайней мере на ранних стадиях поликонденсации. В дальнейшем внедрение ГНК в полиэфирную цепь подчиняется закону случая, что в конце концов приводит к получению более-менее статистического сополиэфира.

Совместимость компонентов в системах ПЭТФ-ПЭНФ, ПЭТФ (ПЭНФ)-сополимер, ПЭТФ (ПЭНФ)-смесь и смесь-сополимер исследовали микроинтерференционным методом, который позволяет непосредственно наблюдать диффузионное проникновение компонентов друг в друга [11]. Опыты проводили в интервале температур от 260 (температура плавления ПЭТФ) до 320°C (температура начала разложения ПЭТФ). Пленки толщиной 100–120 мкм для диффузионных исследований готовили прессованием при 270°C с последующим охлаждением со скоростью 5–10 град/мин. Дальнейшее формирование образцов с четко выраженной межфазной границей и эксперимент выполняли по стандартной методике [11, 12].

Температурные переходы исходных ПЭТФ и ПЭНФ, их смесей и сополимеров определяли методом ДСК. Первичное нагревание, охлаждение и вторичное нагревание проводили со скоростью 20 град/мин. Структуру исходных полимеров, полученных сополимеров, механических и реакционных смесей контролировали методом рентгеновской дифракции.

Реологические измерения расплавов ПЭТФ и ПЭНФ, а также других объектов исследования проводили при 280°C методами ротационной (прибор ПИРСП-1 [13]) и капиллярной (микровискозиметр МВ-3М [14]) вискозиметрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры

На рис. 1 приведены термограммы, полученные методом ДСК во втором цикле нагревания для ПЭТФ (кривая 1), ПЭНФ (кривая 2) и сополимера ПЭТФ : ГНК = 85 : 15 (кривая 3). Второе нагревание для данных объектов является наиболее важным, поскольку при первом нагревании и последующем охлаждении снимается структурная неравновесность, присущая многим частично кристаллическим полимерам.

Из полученных данных видно, что ПЭТФ ведет себя обычным образом: его температура

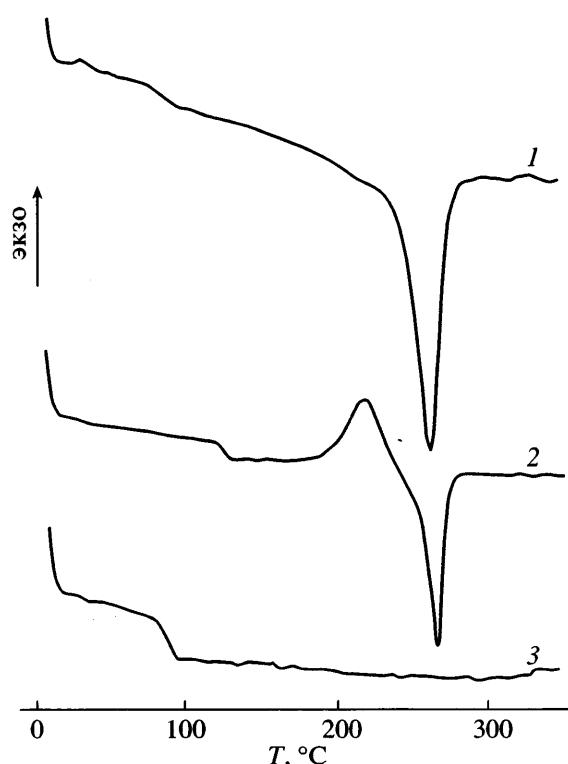


Рис. 1. ДСК-термограммы ПЭТФ (1), ПЭНФ (2) и сополиэфира ПЭТФ-15% ГНК (3).

Таблица 1. Температуры и энталпии переходов для полиэфиров и сополиэфиров

ПЭТФ : ГНК	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	T_{c3} , °C	$T_{шл1}$, °C	ΔH_1 , Дж/г	$T_{кр}$, °C	$T_{шл3}$, °C	ΔH_3 , Дж/г
100 : 0	82	69	84	260	43	208	258	52
95 : 5	75	68	87	258	39	194	253	25
90 : 10	70	64	73	187	10	—	—	—
85 : 15	87	72	87	—	—	—	—	—
80 : 20	88	82	90	—	—	—	—	—
0 : 100	122	111	122	267	36	189	261	43

стеклования составляет 83.7°C, плавления – 257.8°C. Термическое поведение ПЭНФ существенно иное. И при первом, и при втором нагревании на термограммах явно присутствуют экзоэффекты, предшествующие плавлению и, по всей вероятности, обусловленные процессами рекристаллизации, при 219.7 (первое нагревание) и 214.7°C (второе нагревание). Возможно, это связано с перестройкой структуры ПЭНФ, которая не достигает равновесия в достаточно быстрых циклах нагревания и охлаждения, или с полиморфными переходами между кристаллическими модификациями. Термограммы сополимера, содержащего 15% звеньев ГНК, в обоих циклах нагревания и при охлаждении не содержат каких-либо указаний на наличие процессов плавления или кристаллизации. Точка стеклования во втором цикле нагревания составляет 87.2°C.

Полученные температуры и энталпии переходов для исходных полиэфиров и сополиэфиров

в циклах нагревания и охлаждения приведены в табл. 1. Подстрочные индексы при характерных температурах и энталпиях означают первый или второй циклы нагревания (1 и 3 соответственно) и цикл охлаждения (2). Как видно из данных таблицы, в цикле охлаждения точки стеклования становятся несколько ниже, чем в циклах нагревания, а температура кристаллизации существенно ниже, чем точка плавления, что и следовало ожидать при скорости нагревания/охлаждения 20 град/мин.

В отличие от всех других для образцов сополимера, содержащего всего 5% звеньев ГНК, наблюдаются процессы рекристаллизации при 114.2 (первое нагревание) и 170.8°C (второе нагревание). Не исключено, что этот сополимер имеет неравновесное блочное строение, причем реакция переэтерификации продолжает идти даже в условиях ДСК-эксперимента; вследствие этого температура рекристаллизации повышается от первого цикла нагревания ко второму. Сополимер, содержащий 10% звеньев ГНК, находится на границе между кристаллизующимися и некристаллизующимися сополиэфирами. В первом цикле нагревания для него отчетливо проявляется эндо-эффект при 187.2°C и скрытой теплотой 9.5 Дж/г, тогда как во втором цикле никаких следов плавления на термограммах обнаружить не удается. Сополимеры с содержанием звеньев ГНК 15 и 20% полностью аморфны и прозрачны.

Сказанное подтверждается данными рис. 2, на котором показаны концентрационные зависимости точек стеклования и плавления, полученных во втором цикле нагревания, для исходных полиэфиров и сополиэфиров. Видно, что температура стеклования монотонно возрастает при переходе от ПЭТФ к ПЭНФ (точка при содержании ГНК 10% вряд ли может быть интерпретирована как локальный минимум). Температура плавления

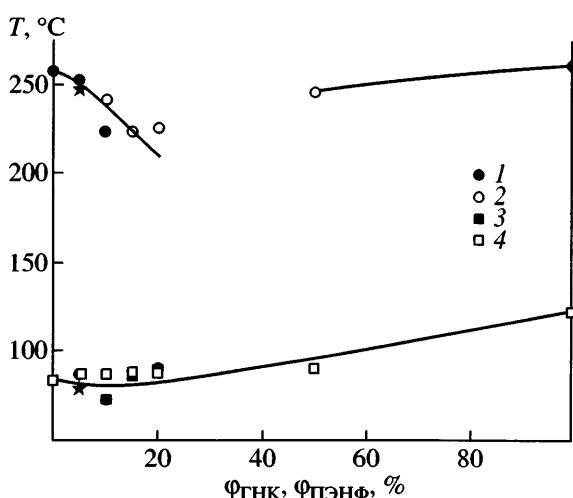


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур плавления (1, 2) и стеклования (3, 4) для сополиэфиров (1, 3) и смесей (2, 4). Пояснения в тексте.

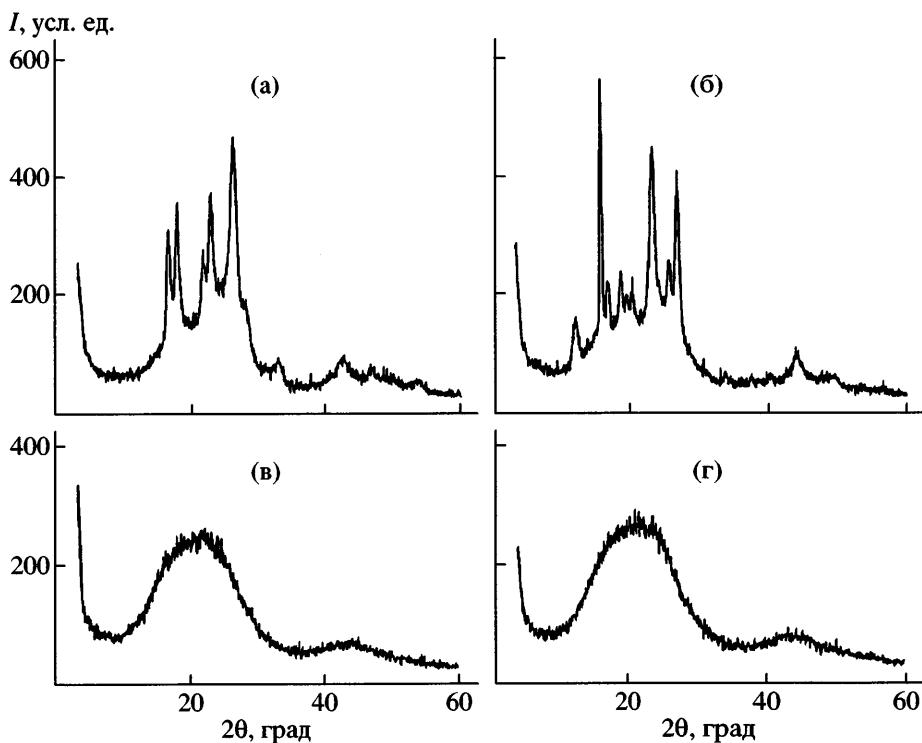


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы ПЭТФ (а), ПЭНФ (б), сополиэфира ПЭТФ-15% ГНК (в) и смеси ПЭТФ + ПЭНФ 5-60-1 (г).

снижается с накоплением в ПЭТФ звеньев ГНК, причем начиная с их содержания 10% сополиэфир становится полностью аморфным. Звездочками на рисунке показаны температуры переходов сополиэфира, полученного прямой сополиконденсацией этиленгликоля со смесью диметилтерефталата и диметилнафталата (9 : 1). Как видно, они также лежат на соответствующих зависимостях для сополиэфиров ПЭТФ-ГНК. Это свидетельствует об идентичности строения и фазового состава сополимеров вне зависимости от способа получения.

На этом же рисунке приведены концентрационные зависимости точек перехода и для смесей ПЭТФ + ПЭНФ (их обсуждение будет проведено ниже).

Процесс аморфизации сополиэфиров при введении в ПЭТФ "инородных" звеньев ГНК подтверждается данными рентгенодифракционных исследований. Соответствующие дифрактограммы для ПЭТФ, ПЭНФ и сополимера, содержащего 15% звеньев ГНК, показаны на рис. 3. Для исходных полиэфиров идентифицируются хорошо известные структуры триклиновой синго-

ни (рис. 3а и 3б), тогда как для сополимера характерно только аморфное гало (рис. 3в). Аналогичная картина наблюдается и для механической смеси 5-60-1 (рис. 3г); условия ее получения будут изложены ниже.

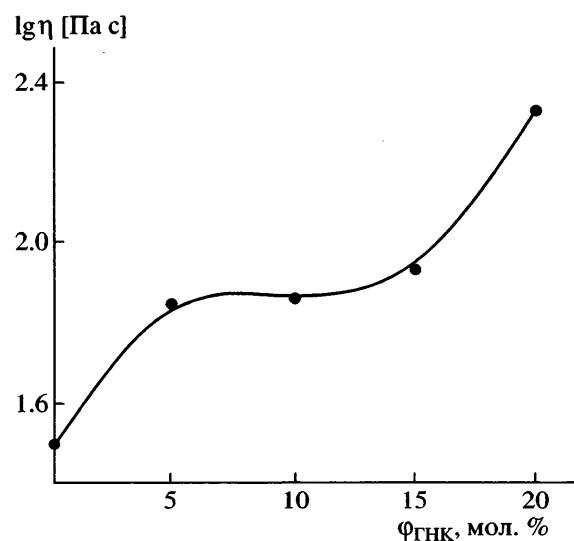


Рис. 4. Зависимость вязкости расплавов сополиэфиров ПЭТФ-ГНК от содержания ГНК при 280°C.

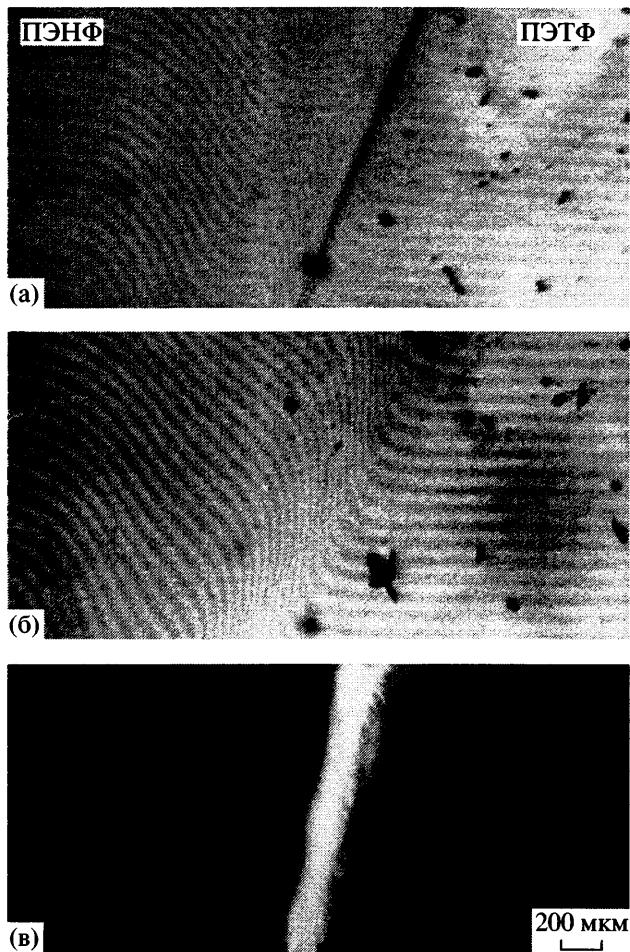


Рис. 5. Интерферограммы системы ПЭТФ–ПЭНФ при 290°C через 5 (а) и 10 мин (б) после контакта. Интерферограмма (в) отвечает охлажденному до комнатной температуры образцу.

Аморфизация сополимеров приводит к изменению реологических свойств расплавов. Если принять, что ММ исходного ПЭТФ и синтезируемых сополиэфиров примерно одна и та же (а это грубо контролировали по постоянной величине крутящего момента на приводе мешалки реактора), можно констатировать, что с накоплением в сополимере звеньев ГНК вязкость расплавов возрастает (рис. 4). Наиболее сильное увеличение вязкости наблюдается при содержании гидроксиафтойных звеньев более 15%. В принципе этого можно было ожидать, так как размеры молекулярных клубков ПЭНФ должны быть больше, чем для ПЭТФ. Сказанное подтверждается тем фактом, что если для исходного ПЭТФ $\lg \eta$ при 280°C равен 1.5, то для ПЭНФ

при близких значениях удельной вязкости эта величина достигает 2.5.

Смеси

Как уже указывалось в экспериментальной части, для оценки совместимости компонентов и скорости процесса взаимодиффузии был использован вариант микроинтерференционного метода [11], в котором критерием полной совместимости является исчезновение межфазной границы. Все рассматриваемые системы (пара исходных ПЭТФ и ПЭНФ и различные вариации ПЭТФ (или ПЭНФ) с сополимерами или механическими смесями) были полностью совместимы.

При приведении в контакт ПЭТФ и ПЭНФ в момент плавления ПЭТФ на интерферограммах появляются незначительные загибы полос, свидетельствующие о проникновении макромолекул кристаллического ПЭНФ в ПЭТФ (растворимость 5–10%). После плавления ПЭНФ вдоль межфазной границы возникает множество изогнутых полос с обеих сторон, число которых растет со временем (рис. 5а). В течение 10 мин межфазная граница полностью исчезает, что указывает на полную совместимость компонентов (рис. 5б).

После охлаждения ячейки до комнатной температуры вблизи бывшей межфазной границы наблюдается формирование светлой области (рис. 5в). Это свидетельствует о том, что в данной зоне смесь ПЭТФ–ПЭНФ не закристаллизовалась. По-видимому, речь идет либо об аморфном растворе компонентов, либо об образовании на межфазной границе аморфного сополиэфира.

Кривые концентрационного распределения компонентов симметричны по обе стороны от границы и являются монотонными. Концентрационный профиль, нанесенный на вероятностную диаграмму, прямолинеен. Отсюда следует, что коэффициент взаимодиффузии компонентов не зависит от концентрации. Его величина достигает $2.0 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (расчет проводили по стандартной методике [12]). Оценивая время растворения частицы ПЭНФ (или ПЭТФ) различного диаметра в неограниченном объеме ПЭТФ (или ПЭНФ) при 280°C, получаем результаты, приведенные ниже (расчет проводили по модели рас-

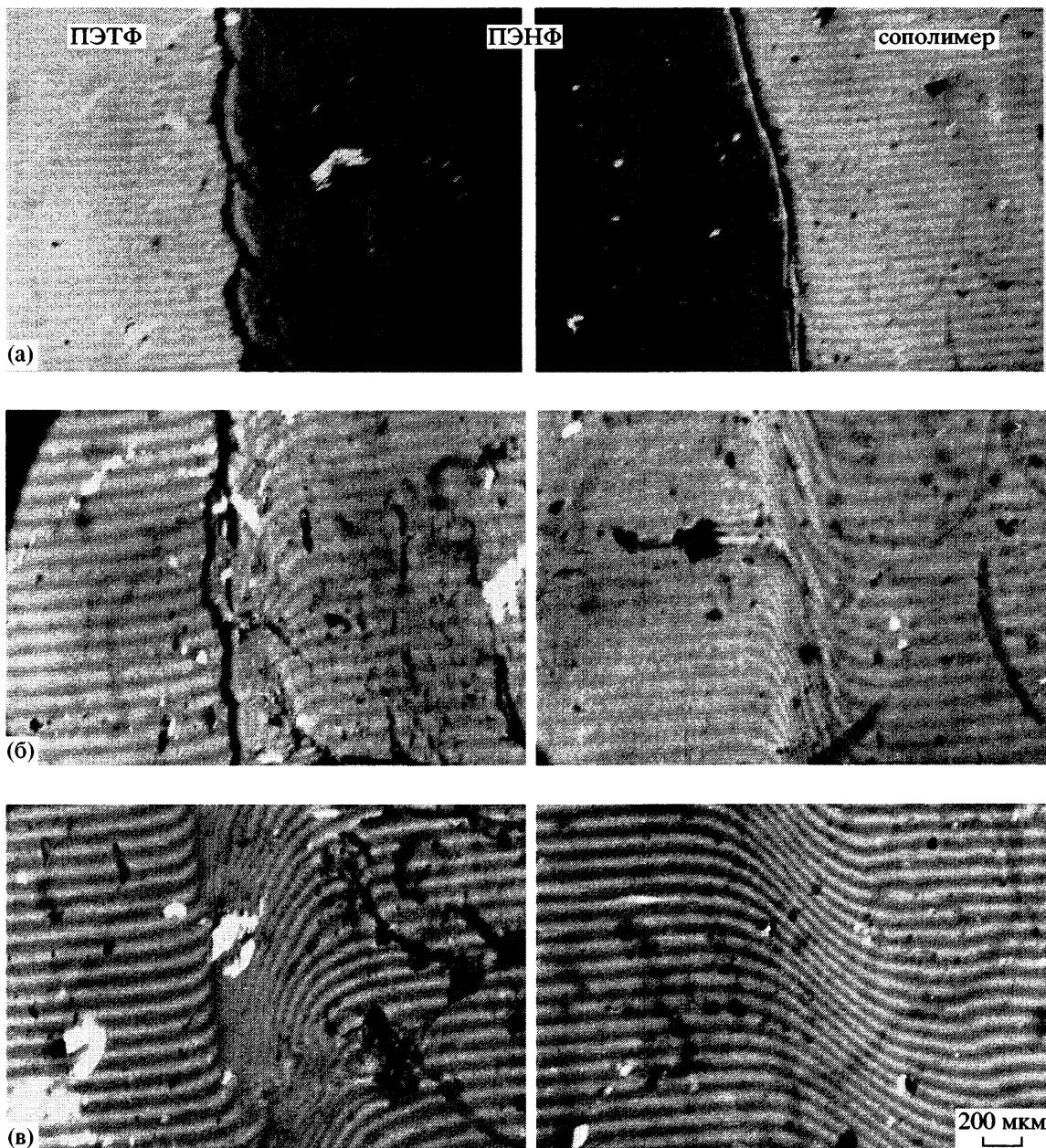


Рис. 6. Интерферограммы системы ПЭТФ–ПЭНФ (сополиэфир ПЭТФ–20% ГНК) при 268 (а) и 272°C через 10 (б) и 30 мин (в).

творения частицы шарообразной формы одного компонента в среде другого [15]):

d , мкм	1	10	100
Время	35 с	58 мин	96 ч

Это означает, что при любом промышленном способе смешения только частицы размером менее 10 мкм могут раствориться полностью. На поверхности крупных частиц образуется межфаз-

ный слой определенной толщины, влияющий на свойства композиции.

Для понимания различия в поведении сополимеров и комплементарных им смесей рассмотрели взаимопроникновение компонентов в системах исходный полиэфир (ПЭТФ или ПЭНФ)–сополимер (или смесь), а также между смесью и сополимером того же состава. В случае пар ПЭТФ–ПЭНФ и исходный полиэфир–смесь наблюдали межфазную границу, которая исчезает

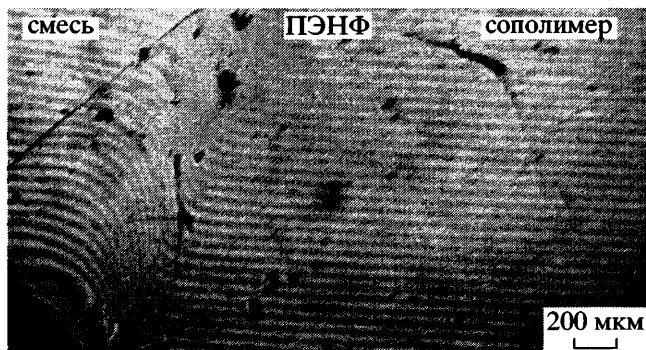


Рис. 7. Интерферограмма системы (смесь ПЭТФ + 10% ПЭНФ)-ПЭНФ (сополимер ПЭТФ-10% ГНК) при 280°C и продолжительности контакта 20 мин.

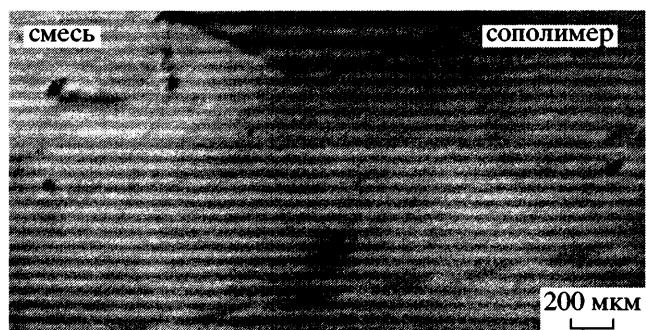


Рис. 8. Интерферограмма системы (смесь ПЭТФ + 20% ПЭНФ)-(сополимер ПЭТФ-20% ГНК) при 270°C и продолжительности контакта 10 мин.



Рис. 9. Микрофотография образца ПЭТФ-смесь ПЭТФ + 5% ПЭНФ, охлажденного до комнатной температуры. Пояснения в тексте.

спустя 10–20 мин после контакта. Для смесей расплавов исходных полиэфиров с сополимерами индукционный период отсутствует, и взаимодействие на фазовой границе начинается сразу же после плавления компонентов.

Рассмотрим в качестве примера процессы взаимопроникновения в тройной системе: ПЭТФ-ПЭНФ-сополиэфир, содержащий 20% ГНК (рис. 6). При 268°C находящийся в центре составного образца ПЭНФ еще не расплавился (рис. 6а). Достижение температуры 272°C приводит к быстрому исчезновению межфазной границы справа (между ПЭНФ и сополимером) и ее явное наличие слева (между ПЭТФ и ПЭНФ) (рис. 6б). При указанной температуре эта граница исчезает через 20 мин (рис. 6в), тогда как при 290°C — через 10 мин (рис. 5б). Не исключено, что некий барьер между ПЭТФ и ПЭНФ обусловлен необходимостью формирования сополиэфиров, ускоряющих совместимость, если они не были образованы при механическом смешении расплавов (см. ниже). На правой границе сополиэфир является исходным компонентом, и его взаимодействие с ПЭНФ протекает без индукционного периода.

На рис. 7 проведено непосредственное сопоставление диффузионных процессов для ПЭНФ, соседствующего слева с механической смесью ПЭТФ: ПЭНФ = 90 : 10, а справа с сополимером, содержащим 10% ГНК. При 280°C и продолжительности контакта 20 мин правая и левая границы полностью исчезают, но характерный изгиб интерференционных полос в области левой границы сохраняется. Отсутствие изгибов полос справа указывает на близость показателей преломления расплавов ПЭНФ и сополимера с 10% звеньев ГНК.

Аналогичная ситуация наблюдается для систем сополимер-смесь с одинаковым содержанием групп ГНК, поскольку уже при плавлении межфазная граница исчезает, что свидетельствует о полной совместимости компонентов (рис. 8). В этом случае также не возникают характерные изгибы полос на гипотетической межфазной границе, что указывает на близость показателей преломления компонентов. Тем не менее, несмотря на полную оптическую идентичность в расплаве, при охлаждении смесь становится непрозрачной благодаря кристаллизации компонентов вдали от межфазной границы, тогда как сополимер остается полностью прозрачным (видны интерференционные полосы).

Процесс взаимодиффузии между исходным полимером (ПЭТФ или ПЭНФ) и либо смесью, либо сополимером протекает с разной скоро-

Таблица 2. Температуры и энталпии переходов для механических смесей ПЭТФ + ПЭНФ

ПЭТФ : ПЭНФ	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	T_{c3} , °C	$T_{пл1}$, °C	ΔH_1 , Дж/г	$T_{кр}$, °C	$T_{пл3}$, °C	ΔH_3 , Дж/г
100 : 0	82	69	84	260	43	208	258	52
95 : 5	75	68	87	258	49	194	253	35
90 : 10	116	80	87	259	50	186	241	37
85 : 15	102	93	88	251	39	171	224	31
80 : 20	96	76	88	254	47	155	226	29
50 : 50	107	97	90	262	39	—	—	—
0 : 100	122	111	122	267	36	189	261	43

стью. Так, коэффициент взаимодиффузии D_v для ПЭТФ, взаимодействующего со смесью ПЭТФ + + 20% ПЭНФ, равен 0.2×10^{-12} м²/с, а в случае сополимера ПЭТФ–20% ГНК величина D_v возрастает до 3.0×10^{-12} м²/с. Для обратной ситуации, когда ПЭНФ взаимодействует со смесью или сополимером, соответствующие значения D_v составляют 3.5×10^{-12} м²/с для смеси ПЭТФ + 10% ПЭНФ и 7.0×10^{-12} м²/с для сополимера ПЭТФ–10% ГНК. При содержании второго компонента 20% эти величины становятся равными 0.5×10^{-12} и 4.5×10^{-12} м²/с. Очевидно, что коэффициенты взаимодиффузии при контакте исходных полимеров с сополимерами в 2–10 раз выше коэффициентов взаимодиффузии для взаимодействия ПЭТФ или ПЭНФ со смесями.

В ряде случаев при медленном охлаждении как ПЭТФ, так и его смесей с ПЭНФ наблюдали образование “ветвейобразных” структур, которые, по-видимому, представляют собой морфологические образования дендритного типа. “Ветви” ПЭТФ более монолитны по сравнению с ажурной морфологией смеси ПЭТФ + 5% ПЭНФ (рис. 9). Это обстоятельство можно объяснить либо снижением степени кристалличности ПЭТФ при добавлении в него ПЭНФ, кристаллизация которого стерически затруднена [3], либо формированием сополимера с меньшей долей кристаллической фазы. У всех сополимеров и смеси состава 50 : 50 подобная морфология не проявляется.

Приведенные данные несут интересную и полезную информацию о характере взаимодействия ПЭТФ, ПЭНФ, сополимеров и смесей, однако не идентифицируют надежно химическое взаимодействие между полизэфирными. Действительно, реакция переэтерификации не приводит к выделению побочных низкомолекулярных продуктов, и визуализировать химический процесс оказывает-

ется затруднительно. Тем не менее существует ряд косвенных признаков, указывающих на ускорение совместимости полизэфиров в условиях наличия или формирования в ходе опыта сополизэфиров. Определенную информацию о роли межцепного обмена в процессе смешения полизэфиров могут дать данные ДСК.

Как уже говорилось ранее, смешение компонентов осуществляли при 280°C в лабораторном смесителе при скорости вращения мешалки ~400 об/мин. Цикл смешения при продолжительности 1 мин мог повторяться после определенного времени “отдыха” расплава смеси. Данные по фазовым и релаксационным переходам в смесях ПЭТФ + ПЭНФ приведены в табл. 2.

Для всех смесей характерна одна температура стеклования, что может свидетельствовать как о совместимости компонентов, так и об образовании сополизэфиров. В общем случае можно говорить об аморфизации смесей. На это указывают слабое повышение единой температуры стеклования T_c во втором цикле нагревания (подстрочные цифры при характерных температурах и энталпиях несут те же функции, что и в табл. 1: 1 – первое нагревание, 2 – охлаждение, 3 – второе нагревание), значительное снижение температуры плавления во втором цикле нагревания и уменьшение соответствующих энталпий. Прямым подтверждением химического взаимодействия полизэфиров при смешении и снятии ДСК-термограмм могут служить практически совпадение концентрационных зависимостей точек переходов для сополизэфиров и смесей (рис. 2), существенная разница точек плавления $T_{пл1}$ и $T_{пл3}$, возрастающая с увеличением доли ПЭНФ в смеси, а также полное исчезновение кристаллической фазы в смеси состава 50 : 50 во втором нагревании. Последнее подтверждается отсутствием пика

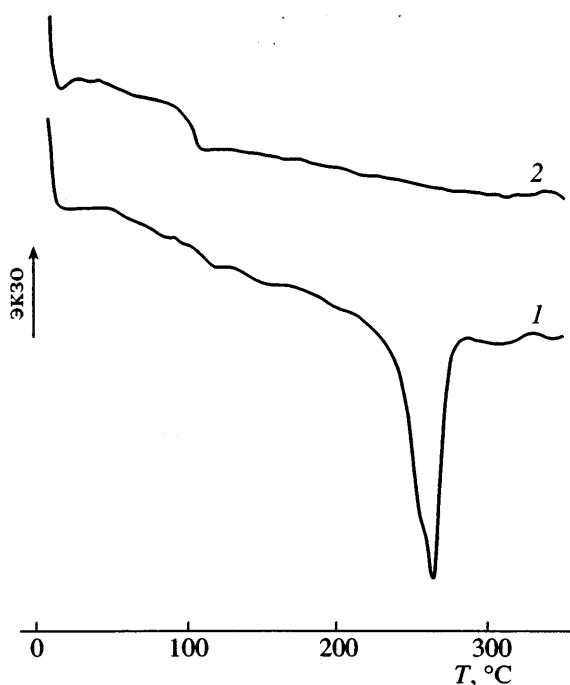


Рис. 10. ДСК-термограммы смеси ПЭТФ : ПЭНФ = 50 : 50 в первом (1) и втором нагреваниях (2).

плавления (рис. 10). После охлаждения образец остается полностью прозрачным.

Для понимания роли продолжительности смещения, времени пребывания при высоких температурах и числа последовательных проходов через капилляр вискозиметра (влияние деформации сдвига) в особенностях совместимости ПЭТФ и ПЭНФ были проведены две дополнительные серии экспериментов со смесью состава 50 : 50

Таблица 3. Температуры и энталпии переходов для смесей ПЭТФ : ПЭНФ = 50 : 50 с различной температурно-деформационной предысторией

Образец	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	T_{c3} , °C	$T_{пл1}$, °C	ΔH_1 , Дж/г
Серия I					
1-1	107.5	97.1	90.4	261.8	39.3
2-15	97.1	92.5	96.9	233.7	30.4
3-30	100.0	94.3	97.6	227.2	3.8
4-45	101.7	91.2	99.0	—	—
5-60	99.5	92.3	97.4	—	—
Серия II					
1-1-1	98.5	89.7	94.5	—	—
1-1-2	97.1	92.3	97.6	—	—
5-60-1	94.4	90.2	97.6	—	—

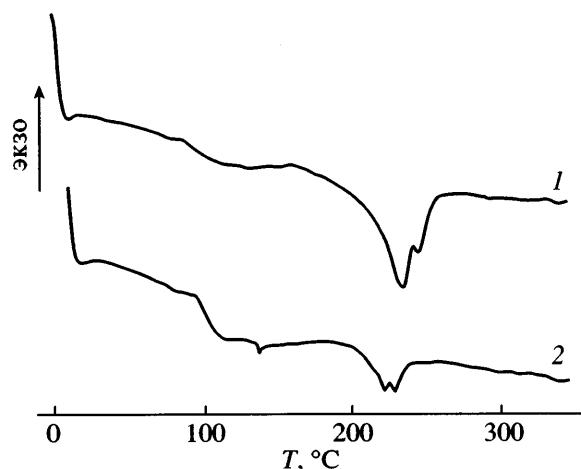


Рис. 11. ДСК-термограммы смесей 2-15 и 3-30 (табл. 3). Пояснения в тексте.

(табл. 3). В серии I варьировали продолжительность смещения (первая цифра в обозначении, мин) и время пребывания при смещении в зоне высоких температур (вторая цифра, мин). В серии II добавляется третья цифра, обозначающая число проходов через капилляр вискозиметра, улучшающих равномерность распределения дисперсной фазы после базового режима смещения в смесителе.

Температура стеклования всех исследованных образцов практически не различается и находится в диапазоне между точками стеклования ПЭТФ (82.2°C) и ПЭНФ (121.6°C). Начиная с продолжительности прогревания 30 мин, в образцах сохраняются только остатки кристаллической фазы, о чем свидетельствует очень низкая энталпия перехода. При длительности пребывания более 30 мин при 280°C термограммы не содержат каких-либо свидетельств присутствия в образцах кристаллитов. По-видимому, это указывает на продолжающуюся при нагревании переэтерификацию и формирование сополимеров. Статистический характер их строения усиливается во времени.

Некоторую информацию о кинетике переэтерификации можно извлечь из ДСК-термограмм первого нагревания для образцов 2-15 и 3-30 (рис. 11). Наличие бимодальных пиков плавления, интенсивность которых резко убывает со временем прогревания при смещении, свидетельствует о формировании на ранних стадиях химического взаимодействия компонентов блочных

структур, которые сохраняются долгое время и обеспечивают наличие небольшой доли кристаллической фазы.

Наиболее интересный факт состоит в обнаружении важной роли числа проходов образца через капилляр вискозиметра, сопровождаемых циклами нагревание–охлаждение, в интенсификации межцепного взаимодействия. Уже один проход без дополнительного увеличения времени нагревания приводит к полной аморфизации системы. Таким образом, дополнительное перемешивание в условиях воздействия напряжения сдвига интенсифицирует эфир-эфирный обмен. На рис. 3г приведена рентгеновская дифрактограмма образца 5-60-1, которая содержит только аморфное гало.

Реологические характеристики смесей и их эволюция по температурной и временной шкалам могут дать дополнительную информацию о строении и фазовой стабильности исследованных смесей полимеров. С реологической точки зрения это должны быть нестабильные, “живущие” во времени системы, так как в расплавах смесей присутствуют индивидуальные полиэфиры, их растворы и сополимеры разного состава и различной степени гетерогенности.

Набор концентрационных зависимостей вязкости смесей при 280°C представлен на рис. 12. Вязкость, измеренная на ротационном приборе, сразу же после смешения полиэфиров в течение 1 мин, значительно отклоняется от линии логарифмической аддитивности в положительную сторону, особенно при малом содержании ПЭНФ (кривая I). Такой эффект типичен для гетерогенных смесей полимеров, проявляющих сильное межмолекулярное взаимодействие.

Повышенное взаимодействие в данном случае может означать склонность расплавов индивидуальных полиэфиров к химическому взаимодействию. В результате такого взаимодействия система становится однородной и гомофазной, о чем свидетельствуют данные измерений на капиллярном приборе с большой (30 мин) продолжительностью прогревания. В этом случае экспериментальные значения вязкости практически совпадают с линией логарифмической аддитивности (кривая II), что указывает на гомогенизацию системы. Два прохода через капилляр и последующее измерение вязкости на ротационном и капил-

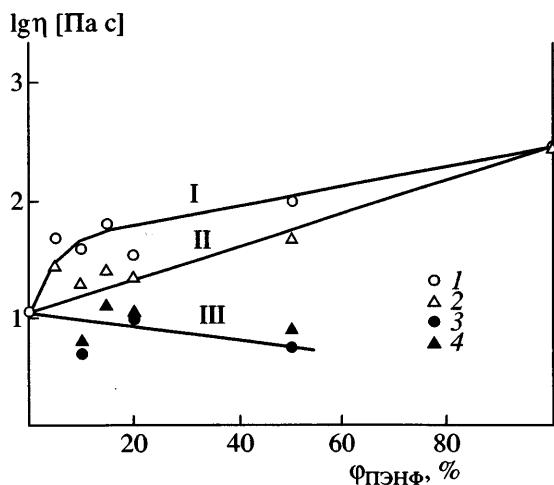


Рис. 12. Концентрационные зависимости вязкости смесей ПЭТФ–ПЭНФ, полученные при 280°C на ротационном (1, 3) и капиллярном (2, 4) приборах для исходных (1) и прогретых в течение 30 (2) и 60 мин образцов (3, 4).

лярных приборах приводят уже к снижению вязкости с ростом содержания ПЭНФ (кривая III), возможно, благодаря частичной деструкции компонентов системы. Специальные опыты по стабильности смеси состава 50 : 50 при 280°C показали, что в течение 60 мин вязкость смесевого расплава снижается на 0.5 десятичного порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расплавы исходных полиэфиров ПЭТФ и ПЭНФ термодинамически совместимы. Межцепные химические реакции способствуют улучшению (ускорению) совместимости. На основании этих данных проанализированы различные пути соединения в одном продукте свойств, присущих как ПЭТФ, так и ПЭНФ. Наиболее перспективны следующие подходы.

1. Внедрение в ПЭТФ звеньев 2,6-гидрокси-нафтойной кислоты через стадию алкоголиза ПЭТФ.
2. Прямое смешение ПЭТФ–ПЭНФ при 280°C продолжительностью более 30 мин с достижением размера частиц ≤ 100 мкм, что приводит к полной аморфизации системы в результате переэтерификации и растворения компонентов.
3. Интересным представляется и так называемое реакционное смешение, состоящее в предварительном смешении расплавов полиэфиров, их

совместном алкоголизе до дигликольтерефталата и дигликольнафталата соответственно с последующим удалением избытка этиленгликоля. Эксперименты такого рода показали, что исходная механическая смесь при этом превращается в аморфный сополимер с присущими ему структурой, термическими и реологическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okamoto M., Kotaka T.* // *Polymer*. 1997. V. 38. № 6. P. 1357.
2. *Kenwright A.M., Peace S.K., Richards W.R., Bunn A., MacDonald W.A.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 21. P. 5851.
3. *Patchek T.D., Jabarin S.A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 21. P. 8975.
4. *Ihm D.W., Park S.Y., Chang C.G., Kim Y.S., Lee H.K.* // *J. Polym. Sci. A*. 1996. V. 34. P. 2841.
5. *Guo M., Brittain W.J.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 5. P. 7166.
6. *Kuhfuss H.F., Jackson W.J.* Pat. 3804805 USA. 1974.
7. *Jackson W.J.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989. V. 169. P. 23.
8. *Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Уринов Э.У., Ашурев Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // *Высокомолек. соед.* Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1384.
9. *Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // *Высокомолек. соед.* Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
10. *Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* Пат. 2063403 Россия. 1994.
11. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
12. *Авдеев Н.Н.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ, 1990.
13. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А.* // *Высокомолек. соед.* А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
14. *Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г.* // *Высокомолек. соед.* А. 1995. Т. 27. № 1. С. 79.
15. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956.

Methods of Chemical and Physical Modification of Poly(ethylene terephthalate)

V. V. Makarova*, [N. N. Avdeev], B. Kh. Strelets, N. M. Smirnova*, Yu. A. Akulin**, and V. G. Kulichikhin***

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Research Institute of Chemical Fibers and Composite Materials,
ul. Khimikov 28, St. Petersburg, 195030 Russia

Abstract—Methods of chemical and physical modification of PET were studied with the goal of decreasing its degree of crystallinity and in the long run of obtaining heat resistant, transparent bulk polymeric products. The possibility and efficiency of copolycondensation between PET and 2,6-hydroxynaphthoic acid were examined, and various variants of PET blending with poly(ethylene naphthalate) were tested. The resulting samples were analyzed by DSC, rheology, and X-ray diffraction. The microinterference method was employed to investigate compatibility between virgin polyesters and these polyesters with prepared copolymers and blends of different compositions. These data indicate that the primary elementary interaction on the interphase boundary is provided by the diffusion penetration of macromolecules that activate the transesterification reaction, which, in turn, improves further compatibility of polyesters.