

Б. В. Табаев (нач. цеха)¹, Р. Н. Хлесткин (д.х.н., проф., зав. каф.)²,
Е. И. Масленников (к.х.н., с.н.с., вед. инж.)¹

Особенности кристаллизации аморфного полиэтилентерефталата в твердой фазе в условиях механических деформаций

¹ОАО «Полиэф», цех по производству полиэтилентерефталата
453434, г. Благовещенск, ул. Социалистическая, 71; тел. (34766) 23100, e-mail: tabaev@polyef.ru

²Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2431175, e-mail: venta95@rambler.ru

B. V. Tabaev¹, R. N. Khlyostkin², E. I. Maslennikov¹ Characteristics of crystallization of amorphous polyethylene terephthalate in solid state under strain conditions

¹OJSC POLIEF

71, Sotsialisticheskaya Str., 453434, Blagoveshchensk, Russia; ph. (34766) 23100, e-mail: tabaev@polyef.ru

²Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2431175, e-mail: venta95@rambler.ru

Приведены результаты исследования структуры и свойств аморфного полиэтилентерефталата при термическом и механическом воздействии на него. Дана количественная оценка изменения степени кристалличности и других показателей. Приведены условия кристаллизации и виды механических деформаций полиэфира. Описан метод определения степени кристалличности полиэфира. Предложен механизм кристаллизации на пространственно ориентированных образованиях в массе полиэфира. На основании исследований термографическим методом определены экзотермы плавления аморфной и пространственно ориентированной форм полиэфира.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ; кристаллизация; макромолекулы; механические деформации; полиэтилентерефталат аморфный; полиэфир; твердая фаза.

Постоянно растущий спрос на высококачественные упаковочные материалы для пищевой и фармацевтической промышленности привел к созданию многотоннажных производств полиэтилентерефталата ¹. Этот полиэфир обладает рядом достоинств: он малотоксичен, относительно дешев, поддается вторичной переработке. В настоящее время лидером по производству полиэтилентерефталата в Российской Федерации является ОАО «ПОЛИЭФ» (Башкортостан, г. Благовещенск). Несмотря на то, что полиэтилентерефталат хорошо изучен, в ходе производства появляются некото-

The results of research of structure and properties of amorphous polyethylene terephthalate on thermal exposure and strain are presented. Quantitative assessment of variation of crystallinity degree and other parameters is given. Crystallization conditions and types of strain in polyester are described. A description of polyester crystallinity determination procedure is given. A mechanism for crystallization on spatially oriented formation in the mass of polyester is advanced. Based on thermographic study results, melting exotherms were determined for amorphous and spatially oriented modifications of polyester.

Key words: amorphous polyethylene terephthalate; crystallization; crystallinity; differential thermal analysis; macromolecules; polyester; solid state; strain.

рые проблемы, требующие дополнительных научных исследований.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является полиэфиром, способным существовать в аморфном и кристаллическом состояниях. Аморфный ПЭТФ используется в основном в производстве синтетических волокон и пленок, кристаллический — при изготовлении тары для пищевых продуктов, лекарственных препаратов и т. п.

Переход из одного состояния в другое происходит в зависимости от температуры и проявляется очень четко: меняются внешний вид полиэфира, его физические, электрические и многие другие характеристики.

Дата поступления 26.08.10

Аморфное состояние ПЭТФ характеризуется беспорядочным взаимным расположением цепей макромолекул со степенью поликонденсации 80–100 и молекулярной массой 15.5–19.3 тыс. Тем не менее, в общей массе полиэфира существуют отдельные образования с упорядоченной структурой², близкой по строению к кристаллической. Аморфный ПЭТФ, по нашим данным, имеет степень кристалличности, равную 2.1–2.5 %. Количественную оценку кристаллической фазы производили методом градиентной колонки³, который основан на сравнении глубины погружения испытуемого образца и эталонных поплавков в раствор, имеющий различную по высоте плотность. Метод позволяет определить плотность полиэфира с достаточно большой точностью. Расчет проводился по формуле:

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_k - \rho_0} \cdot 100\%$$

где α – степень кристалличности образца, %;
 ρ – плотность образца;
 $\rho_k = 1.455$, плотность образца с $\alpha = 100\%$;
 $\rho_0 = 1.333$, плотность образца с $\alpha = 0\%$.

Аморфный ПЭТФ образуется при быстрым охлаждении расплава водой. Полиэфир, полученный таким образом, прозрачен⁴. Большая скорость охлаждения не дает возможности цепям макромолекул сгруппироваться в упорядоченные структуры. Взаимное расположение цепей макромолекул остается беспорядочным, как в расплаве, что и придает полиэфиру в аморфном состоянии прозрачность.

Медленное охлаждение расплава ПЭТФ приводит к образованию непрозрачного полимера белого цвета. Цвет полимера является следствием образования сферолитов в массе полимера, представляющих собой сферические структуры, состоящие из фибрилл – образований с ориентированными цепями макромолекул полиэфира⁵. Последние еще не являются в полном смысле кристаллами, т. к. расстояния между макромолекулами и их ориентация не отвечают строению кристаллической структуры. Дальнейшее охлаждение приводит к образованию кристаллитов, состоящих из сложенных пучков макромолекул в виде складчатых пачек^{5,6}. По некоторым данным³, в расплавленном ПЭТФ содержатся относительно стабильные ассоциаты, которые могут явиться центрами образования зародышей кристаллов.

Кристаллизация аморфного ПЭТФ в твердой фазе идет несколько иначе⁷, чем кристаллизация из расплава. Процессу твердофазной кристаллизации ПЭТФ предшествует процесс

стеклования, в результате которого изменяются многие характеристики полиэфира: коэффициент расширения, удельная теплопроводность, сжимаемость, теплоемкость, диэлектрические и многие другие свойства⁸. Температура стеклования не является точной константой и зависит от молекулярной массы. Для полиэфира с молекулярной массой 15.5–19.3 тыс. она составляет 51–95 °С.

В интервале температур 140–210 °С идет кристаллизация аморфного ПЭТФ. Максимальная скорость кристаллизации достигается при 190–200 °С⁹. Дальнейшее повышение температуры начинает инициировать процесс плавления, который также не имеет четкого значения температуры.

При температуре 140–210 °С вязкость полиэфира резко снижается, и фрагменты цепей макромолекул, обладающие подвижностью, относительно легко складываются в упорядоченные структуры (ассоциаты). В условиях плавления полиэфира увеличивается скорость распада таких структур, и при 290 °С в расплаве ПЭТФ нет никаких ассоциатов, которые могли бы быть зародышами кристаллизации².

Механическая деформация в виде вытягивания и скручивания образцов аморфного ПЭТФ при температуре 25–30 °С приводит к ориентации цепей макромолекул вдоль направления прилагаемого усилия, вызвавшего деформацию образца полиэфира, что способствует упорядочиванию макромолекул ПЭТФ по типу кристаллизации, при этом образец остается прозрачным (без помутнения)⁴.

Нами проведена количественная оценка степени кристалличности аморфного ПЭТФ, подвергнутого механической деформации (табл. 1). Механическому воздействию путем скручивания и вытягивания был подвергнут образец аморфного ПЭТФ диаметром 3–3.5 мм и длиной 50 мм при температуре 25–30 °С. Исходный полиэфир имел степень кристалличности 2.4 %. После механической обработки она достигает 30.6%.

Образцы исходного и механически обработанного путем скручивания и вытяжки полиэфира были нагреты при 196 °С в течение 120 с. При этом участки, подверженные деформациям, остались прозрачными, а не подверженные механическому воздействию имели матовый, белый цвет. Анализ показал, что недеформированные участки имеют степень кристалличности 37.8%, а подвергшиеся деформациям – 48.4%. Последние при нагревании в условиях термической кристаллизации остались прозрачными. Это можно объяснить тем, что кристаллические образования, возникшие в результате механического воздействия в виде

Результаты анализа образцов исходного и механически обработанного ПЭТФ

№ п/п	Исходная кристалличность	Плотность ПЭТФ, г/см ³		Термическая кристаллизация, %	
		механически обработанного	исходного	механически обработанного	исходного
1	2.4	1.3918	1.3791	48.2	37.8
2	2.5	1.3919	1.3790	48.3	37.7
3	2.4	1.3920	1.3791	48.4	37.8
4	2.4	1.3922	1.3791	48.5	37.8
5	2.3	1.3923	1.3792	48.6	37.9

пространственно ориентированных пучков макромолекул полиэфира при нагревании, служат центрами кристаллизации участков аморфного ПЭТФ, не принявших участия в формировании пучков. Сферолиты при этом не образуются. Не подвергавшиеся механической обработке участки образца полиэфира приобрели белый цвет в результате образования сферолитов.

Степень кристалличности предварительно подвергнутого механическому воздействию образца аморфного ПЭТФ после термической кристаллизации в 1.28 раза выше, чем у необработанного образца.

Термографические исследования (дифференциально-термический анализ – ДТА), проведенные нами, показали, что оба образца имеют экзотермы (ДТА) в точках 137 °С для образца аморфного полиэфира и 125 °С для деформированного, вытянутого образца. Эти температуры соответствуют началу кристаллизации полиэфира. Более низкая температура 125 °С соответствует процессу продолжения кристаллизации аморфной фазы полиэфира с участием ориентированных, вытянутых цепей макромолекул, служащих матрицами, на которых кристаллизация не ориентированной, аморфной части ПЭТФ идет сравнительно легко. Для образца аморфного полиэфира при 137 °С характерно образование сферолитов – образований, хотя и упорядоченных, но не ориентированных пространственно. По этой причине деформированный, вытянутый образец полиэфира после кристаллизации остается прозрачным, в отличие от аморфного, который приобретает белый цвет. Это свойство ПЭТФ может быть использовано при переработке полиэфира с целью получения изделий с высокой степенью кристалличности с сохранением прозрачности исходного материала.

В интервале температур 240–260 °С для обоих типов образцов полиэфира имеются эндотермы, отвечающие температуре плавления. Образец аморфного полиэфира плавится при 245 °С. Эндотерма деформированного, вытянутого образца имеет два максимума – 245 и 255 °С. По имеющимся данным¹⁰, более высокотемпературный пик соответствует форме

с упорядоченными ориентированными образованиями, пик при температуре 245 °С соответствует температуре плавления неупорядоченной аморфной формы в данном образце.

Таким образом, предварительная механическая обработка аморфного ПЭТФ путем вытягивания приводит к повышению степени кристалличности от 2.4 до 30.6 %. Образец обработанного путем вытягивания аморфного ПЭТФ остается прозрачным в условиях термической кристаллизации при 196 °С в течение 120 с, т. к. в массе деформированного полимера сферолиты не образуются. Предварительная механическая обработка образцов аморфного ПЭТФ повышает степень кристалличности при термической кристаллизации в 1.28 раза. Температура начала кристаллизации аморфного полиэфира равна 137 °С, деформированного – 125 °С. Деформированный, вытянутый полиэфир имеет две точки плавления, соответствующие неупорядоченной аморфной фазе – 245 °С и упорядоченно ориентированной – 255 °С.

Литература

1. Брукс Д., Джайлз Д. Производство упаковки из полиэтилентерефталата. / Пер. с англ. под ред. О. Ю. Сабая. – С-П: Профессия, 2006. – 368 с.
2. Morgan L. V. // J. Appl. Chem. – 1954. – V.4 – P. 160.
3. Определение степени кристалличности гранулированного полиэтилентерефталата методом градиентной колонки. Методика. – Благовещенск: ОАО «ПОЛИЭФ», 2008. – С.2.
4. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. – М.: Химия, 1976. – 272 с.
5. Каргин В. А., Слонимский Г. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967. – 232 с.
6. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. – М.: Химия, 1966. – 336 с.
7. Аларханова З. З., Шаов А. Х., Микитаев М. А., Аид Алаа Ибрахим Ахмад, Леднев А.Б. Твердофазная поликонденсация полиэфиров. Электронный журнал «Исследовано в России», <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004.html>. – С. 326.
8. Михайлов Н. В. // Химические волокна. – 1964, – №5. – С. 22.
9. Gobbs W.H., Burton R.L. // J. Polimer Sci – 1953. – V. 10. – P. 275.
10. Икеда М. // Кобунси кагаку. – 1968. – V.25. – P.87.; Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. – М.: Химия, 1976. – С. 117.