

довательно, полимерная пленка, образовавшаяся на поверхности раздела фаз, препятствует миграции фосгена к реакционной зоне, и характер этого препятствия в большой степени зависит от природы органической фазы.

### Выводы

1. Установлено, что влияние природы органической фазы на реакцию межфазной поликонденсации определяется, главным образом, различной растворяющей способностью последней по отношению к образующемуся поликарбонату.

2. Исследован процесс гидролиза фосгена. Показано, что время полного гидролиза фосгена не зависит от природы органической фазы.

Московский химико-технологический институт  
имени Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
24 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, С. Н. Богатырева, Сб. Гетероценные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 192.
2. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, Высокомолек. соед., 6, 459, 1964.
3. О. В. Смирнова и др., Высомолек. соед., 6, 463, 1964.
4. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, Высокомолек. соед., 6, 594, 1964.
5. W. M. Eageckson. J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.

УДК 678.674:548.517

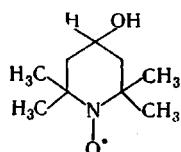
### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

*А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко*

Кристаллизация полимеров сопровождается изменением их структуры и молекулярной подвижности, поэтому можно ожидать, что для исследования кинетики процесса кристаллизации применим метод парамагнитного зонда [1].

Выбор вами полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в качестве объекта исследования основан на том, что кинетику его кристаллизации изучали различными методами [2—6]; это позволило сравнить эффективность метода парамагнитного зонда и его особенности с другими методами.

Исследовали кристаллизацию неориентированных, а также подвергнутых холодной вытяжке аморфных пленок ПЭТФ (мол. вес. 15 000, толщина пленок 0,2 мм, температура вытяжки 20°, степень вытяжки 500%). В качестве зонда использовали стабильный азотокислый радикал



Радикал вводили в полимер диффузией из паров до концентрации  $10^{16}$ — $10^{17}$  спин/ $\text{см}^3$ . Образцы в откаченных стеклянных ампулах изотермически кристаллизовали в резонаторе спектрометра ЭПР-2 ИХФ. (Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ$ .)

Расчет времени корреляции  $\tau_c$  вращательного движения радикала проводили по формуле [1]:

$$\tau_c \approx 8,4 \cdot 10^{-10} \Delta H_{\max} \left( \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\max}$  — ширина компоненты спектра  $m_N = +1$  (в эрстедах),  $I_{\pm 1}$  — интенсивности первых производных крайних компонент, лежащих в высоком ( $m_N = -1$ ) и низком ( $m_N = +1$ ) полях.

Спектр ЭПР радикала I в аморфном ПЭТФ при  $20^\circ$  характерен для «замороженных» радикалов ( $\tau_c > 10^{-7}$  сек.) и не изменяется при нагревании до температуры, близкой к температуре стеклования ( $70^\circ$  [7]); выше этой температуры в спектре появляются линии, свидетельствующие о размораживании вращательной подвижности радикала-зонда. Линии, соответствующие замороженным радикалам, полностью исчезают при  $\sim 100^\circ$ . При нагревании ориентированного образца «размораживание» вращательной подвижности радикала-зонда начинается при более высокой температуре ( $\sim 90^\circ$ ), и спектр ЭПР замороженных радикалов исчезает полностью только при температуре  $\sim 120^\circ$ . При дальнейшем повышении температуры время корреляции вращения радикала-зонда уменьшается; это связано с увеличением интенсивности сегментальных движений в полимере. Однако при изотермическом прогреве аморфного образца выше  $100^\circ$  наблюдается увеличение времени корреляции вращения радикала-зонда. Это свидетельствует об уменьшении интенсивности сегментальных движений в полимере, вызванном процессом кристаллизации.

Рис. 1. Изменение спектров ЭПР радикала I в процессе кристаллизации ориентированного ПЭТФ при  $130^\circ$ . Время кристаллизации: 1 — 1,5; 2 — 6; 3 — 15 мин.

Интервал температур, в котором проводили исследование кинетики кристаллизации, составлял для неориентированного ПЭТФ  $110—125^\circ$ , для ориентированного —  $130—140^\circ$ .

На рис. 1 показано изменение спектра ЭПР радикала-зонда в процессе кристаллизации ориентированного ПЭТФ при  $130^\circ$ . Зависимость  $\tau_c$  от времени представлена на рис. 2. Как видно из приведенных кинетических кривых, при повышении температуры скорость изменения  $\tau_c$  во времени увеличивается. В предварительно ориентированных образцах скорость изменения  $\tau_c$  меньше, чем в неориентированных.

Для того чтобы сопоставить кинетику кристаллизации полимера с изменением  $\tau_c$  радикала-зонда, необходимо знать, где находится радикал — в

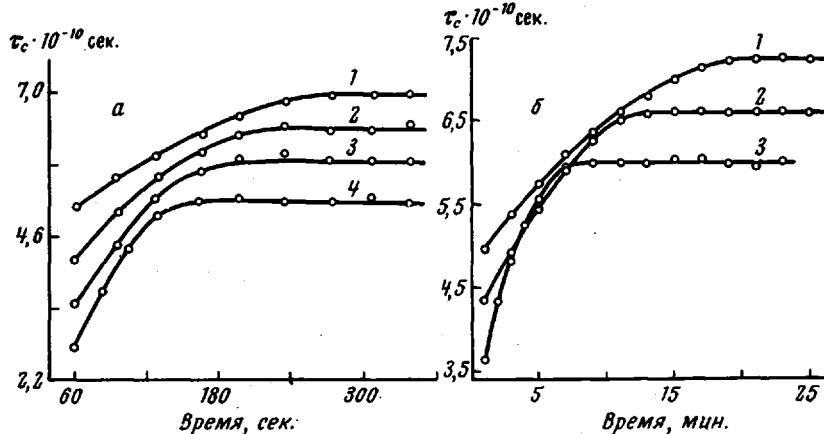


Рис. 2. Зависимость  $\tau_c$  от времени при кристаллизации ПЭТФ:  
а — неориентированный: 1 —  $110^\circ$ , 2 —  $115^\circ$ , 3 —  $120^\circ$ , 4 —  $125^\circ$ ; б — ориентированный:  
1 —  $130^\circ$ , 2 —  $135^\circ$ , 3 —  $140^\circ$

аморфной или кристаллической области полимера. Поскольку размеры радикала соизмеримы с размерами элементарной ячейки полимера ( $4,5 \times 5,9 \times 10,7 \text{ \AA}$  [7]), то можно предположить, что радикал является «дефектом» и препятствует образованию кристаллической решетки в том месте, где он находится. Кроме того, размораживание вращательной подвижности радикала в кристаллическом образце происходит при температуре, близкой к температуре стеклования аморфной фазы; интенсивное вращение радикала с  $\tau_c = 10^{-9} - 10^{-10}$  сек. наблюдается при температуре  $110 - 120^\circ$ , т. е. значительно ниже температуры плавления кристаллического полимера ( $275^\circ$  [7]). Все это позволяет принять, что радикал находится в аморфной фазе полимера.

При кристаллизации происходит увеличение плотности полимера и уменьшение интенсивности сегментальных движений аморфной фазы; это проявляется в увеличении времени корреляции вращения радикала-зонда. Можно ожидать, что изменение времени корреляции вращения радикала пропорционально изменению плотности полимера. Чтобы проверить это предположение, изменение  $\tau_c$  сопоставляли с изменением плотности полимера в процессе его кристаллизации при  $110^\circ$ . Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания при  $25^\circ$ . На рис. 3 представлена зависимость времени корреляции от плотности, из которой видно, что  $\tau_c$  пропорционально плотности полимера.

Обычно для анализа кинетики кристаллизации полимеров используется уравнение Аврами [4]:

$$\frac{\rho_k - \rho_t}{\rho_k - \rho_a} = e^{-kt^n}, \quad (2)$$

где  $k$  и  $n$  — константы,  $\rho_a$  — плотность аморфного образца,  $\rho_t$  — плотность образца в момент времени  $t$ ,  $\rho_k$  — плотность кристаллического образца.

Так как изменение  $\tau_c$  пропорционально изменению плотности полимера, то можно записать:

$$\frac{\tau_k - \tau_t}{\tau_k - \tau_a} = e^{-kt^n}, \quad (3)$$

где  $\tau_a$ ,  $\tau_t$  и  $\tau_k$  — времена корреляции в начале процесса кристаллизации, в момент времени  $t$  и по окончании процесса кристаллизации.

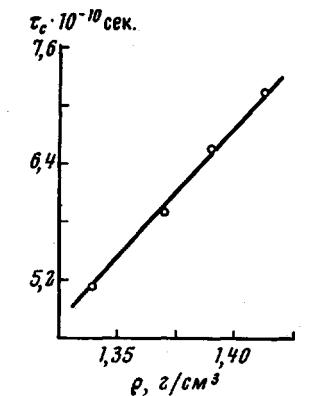
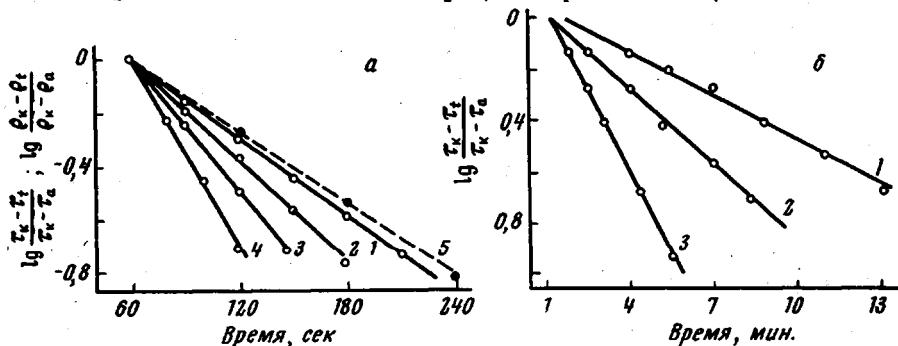


Рис. 3. Зависимость  $\tau_c$  от плотности ПЭТФ

Рис. 4. Кинетика кристаллизации ПЭТФ в координатах уравнения Аврами:  
а — неориентированный: 1 — 110, 2 — 115, 3 — 120, 4 — 125° (по изменению  $\tau_c$ ); 5 — 110° (по изменению плотности); б — ориентированный: 1 — 130, 2 — 135, 3 — 140°

На рис. 4, а в координатах уравнения Аврами сопоставлено изменение  $\tau_c$  и плотности полимера в процессе его кристаллизации при 110° (кривые 1 и 5). Очевидно, что кинетика изменения  $\tau_c$  и  $\rho$  хорошо описывается уравнением Аврами, т. е. изменение времени корреляции вращения радикала характеризует кинетику кристаллизации ПЭТФ (рис. 4). Значение константы  $n$  равно единице как для неориентированного, так и для ориентированного образцов. Константы скорости кристаллизации приведены в таблице.

Константы скорости кристаллизации ПЭТФ

| Неориентированный полимер |                                  | Ориентированный полимер |                              |
|---------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| T, °C                     | $k \cdot 10^2$ , сек $^{-1}$     | T, °C                   | $k \cdot 10^2$ , сек $^{-1}$ |
| 110                       | $1,1 \pm 0,1$<br>$1,0 \pm 0,1$ * | 130                     | $2,3 \pm 0,1$                |
| 115                       | $1,45 \pm 0,1$                   | 135                     | $3,7 \pm 0,1$                |
| 120                       | $2,0 \pm 0,1$                    | 140                     | $7,3 \pm 0,1$                |
| 125                       | $2,7 \pm 0,1$                    |                         |                              |

\* По изменению плотности.

работы [3] получили, что  $n = 1$  в диапазоне 95–115°, и значение энергии активации составляет 30 ккал/моль. Имеющиеся разногласия литературных данных связаны, по-видимому, с различиями в способе приготовления образцов и с их предысторией.

По нашим данным, энергия активации кристаллизации неориентированного ПЭТФ составляет  $20 \pm 2$  и  $33 \pm 2$  ккал/моль для ориентированного полимера. Таким образом, предварительная холодная вытяжка ПЭТФ, понижая интенсивность сегментальных движений, приводит к уменьшению констант скоростей и повышает энергию активации процесса кристаллизации. Значение  $n = 1$  по физическому смыслу вывода уравнения Аврами означает, что скорость кристаллизации лимитируется линейным ростом кристаллитов [4].

Таким образом, метод парамагнитного зонда применим для исследования кинетики кристаллизации полимеров; особенностями метода является его высокая производительность, простота и возможность измерений в широком диапазоне скоростей кристаллизации.

### Выводы

1. Рассмотрено применение метода парамагнитного зонда к исследованию кинетики кристаллизации полимеров и проиллюстрировано на примере кристаллизации ПЭТФ из стеклообразного состояния.

2. Кристаллизация аморфного ПЭТФ подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Энергия активации процесса составляет  $20 \pm 2$  и  $33 \pm 2$  ккал/моль для неориентированного и ориентированного полимера соответственно. Предварительная вытяжка аморфного ПЭТФ приводит к уменьшению констант скоростей и увеличению энергии активации процесса кристаллизации.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
- W. H. Cobbs, R. L. Burton, J. Polymer Sci., 10, 275, 1953.
- K. G. Mayhan, W. J. James, W. Bosch, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3605, 1965.
- А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 86.
- Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., 8, 1003, 1966.
- Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А10, 894, 1968.
- Ф. Х. Джеиль, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.