

УДК 541(127+64):532.78

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

*Э. Бальчевски*

Проведено сравнительное исследование сорбции волокнами полиэтилентерефталата метиленхлорида и ацетона из их спиртовых растворов и одновременно протекающих процессов усадки и кристаллизации полимера при воздействии указанных жидких сред. Найдены причины отклонения кривых кинетики кристаллизации от предусмотренного уравнения Аврами хода процесса. Показано, что значение показателя  $n$ , определенного из кривых кинетики кристаллизации в координатах уравнения Аврами, характеризует этот процесс, как процесс сферолитной кристаллизации.

Кристаллизация полимеров из стеклообразного состояния под действием веществ, вызывающих их набухание, исследована для ряда высокомолекулярных соединений [1–18], в том числе и для полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [1–9]. Особое внимание заслуживают результаты работ Цахмана [6, 7], указывающие на возможность кристаллизации набухшего в метаноле аморфного ПЭТФ в интервале температур 313–323° К, причем скорость кристаллизации, как показано, может быть описана уравнением Аврами с показателем  $n$ , находящимся в интервале 2,5–3.

Данное исследование представляет собой изучение кинетики кристаллизации волокон ПЭТФ в результате воздействия на них спиртовых растворов метиленхлорида (МХ) и ацетона и сравнение полученных результатов со структурными превращениями в волокна ПЭТФ, наблюдаемыми как при помощи морфологической картины поперечного сечения, так и при измерении дифракции рентгеновых лучей образцов ПЭТФ.

### Образцы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали волокна ПЭТФ с диаметром нити 55,5  $\mu\text{м}$  (образец А) и 34,6  $\mu\text{м}$  (образец Б), полученные из расплава при 563° К (290° С), при скорости формования волокна 580  $\text{м}/\text{мин}$ . Плотность обоих образцов была одинаковая и составляла 1,338  $\text{г}/\text{см}^3$ . Двойное лучепреломление образца А составляло  $2,8 \cdot 10^{-3}$ , а образца Б –  $3,2 \cdot 10^{-3}$ .

Применяемые для исследований реагенты – спирты (метанол, этанол), ацетон и метиленхлорид – марки ч.д.а.

Исследование термокинетики сорбции и кристаллизации выполняли на микрокалориметре типа Тиан – Кальве [19]. Измерения проводили по методу определения теплот набухания волокон, описанному и усовершенствованному в работах [20, 21]. Чувствительность применяемой в исследованиях измерительной системы составляла  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ дж}/\text{сек} \cdot \text{мм}$ . Для получения корректных термокинетических кривых вводили поправки на термическую инерцию системы по методу [19]. Величина навесок волокон, применяемых для измерений, составляла 70–90  $\text{мг}$ , объем раствора – 10  $\text{мл}$ . Термокинетические кривые строили по отношению к 1 г начального веса образца.

Сорбцию МХ из растворов волокном определяли по приросту веса волокна. Для быстрого удаления раствора с поверхности волокна применяли диметилбутан, образующий с раствором азеотропную смесь (в соответствии с принципом, описанным Брадбуром и Лидером [22]).

Усадку волокон определяли по изменению длины жгутика, несколько нагруженного для выпрямления и подвешенного в перпендикулярном положении в трубке, наполненной данным раствором. Жгутик состоял из ~100 моноволокон длиной 400–500 м.м. Вычисление усадки  $S$  проводили по формуле  $\Phi = \frac{l_0 - l_k}{l_0} \cdot 10^2$ , где  $l_0$  и  $l_k$  – начальная и конечная длины волокон.

Изменения в кристаллической структуре волокон фиксировали при измерении дифракции рентгеновых лучей.

Плотность определяли в градиентной колонне, наполненной  $n$ -гептаном и четыреххлористым углеродом.

Двойное лучепреломление измеряли при помощи поляризационно-интерференционного микроскопа по методу, описанному в работе [23].

Полученные срезы толщиной 5–10 мкм получали стандартным методом [24].

Калориметрические измерения, а также измерения сорбции и усадки проводили при 301° К.

### Результаты и их обсуждение

Поскольку используемые для исследований волокна характеризовались предварительной фильтрной ориентацией, можно было ожидать, что при достижении определенной концентрации данной жидкости в волокне в процессе сорбции, когда температура стеклования  $T_c$  ПЭТФ станет ниже температуры эксперимента, волокно должно подвергнуться усадке. Из рис. 1, а (кривая 1) видно, что усадка волокна (до 20%) происходит

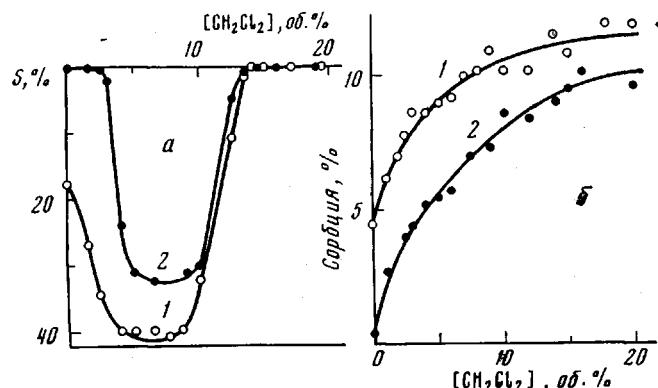


Рис. 1. Зависимость усадки (а) и сорбции (б) для образца Б от концентрации МХ в метаноле (1) и в этаноле (2)

уже в чистом метаноле, а при использовании 3%-ных растворов МХ в метаноле  $S$  несколько превышает 40%. В растворах МХ в этаноле (кривая 2) усадка начинается лишь при концентрации МХ выше 3%. Сопоставляя эти данные с результатами анализа кривых сорбции, представленных на рис. 1, б, можно видеть, что в случае растворения МХ в метаноле происходит совместная сорбция (кривая 1) как метанола, так и МХ, причем усадка происходит уже при сорбции ~4,5% метанола, а в случае растворения МХ в этаноле сорбируется практически только МХ (кривая 2). Усадка в этом случае происходит при сорбции ~4% МХ. Отсюда следует, что  $T_c$  ПЭТФ понижается до температуры эксперимента (301° К) при концентрации МХ ~4% и метанола ~4,5%. Заметим, что  $T_c$  ПЭТФ, содержащего 4,8% метанола, определенная из дилатометрических измерений [18], составляет 298° К, что хорошо согласуется с нашими результатами.

Таким образом, при сорбции аморфными волокнами ПЭТФ ~4% МХ и ~4,5% метанола может происходить их кристаллизация при 301° К. Однако при концентрациях МХ в спиртах выше 10% усадка волокон резко уменьшается, а выше 14% падает до нуля.

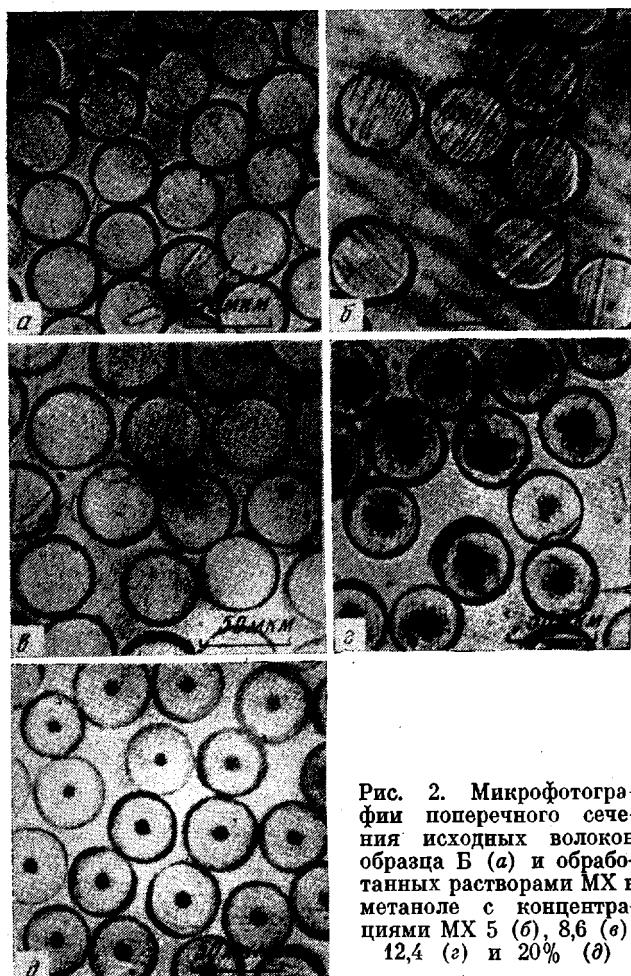


Рис. 2. Микрофотографии поперечного сечения исходных волокон образца Б (а) и обработанных растворами МХ в метаноле с концентрациями МХ 5 (б), 8,6 (с), 12,4 (з) и 20% (д)

При исследовании поперечных сечений волокон, подвергнутых действию растворов с разной концентрацией МХ в метаноле, было обнаружено, что сечения характеризуются однородностью только до 12% содержания МХ в метаноле (рис. 2, а-в), выше этой концентрации появляется радиальное расслоение структуры волокна (рис. 2, г, д). Образуются волокна с сильно пористой (с макропорами) сердцевиной и менее пористой (с микропорами) оболочкой.

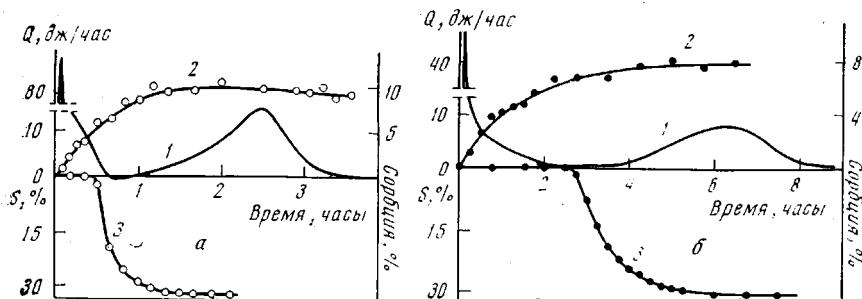


Рис. 3. Термокинетическая кривая сорбции и кристаллизации (1), кинетические кривые сорбции (2) и усадки (3) волокна образца Б, обработанного 10%-ным раствором МХ в метаноле (а) и 9%-ным раствором МХ в этаноле (б)

Резкое падение усадки наряду с появлением неоднородности волокна, обнаруживаемой на срезе, позволяет сделать вывод о том, что благодаря поперечному градиенту концентрации МХ в волокне происходит неравномерная кристаллизация образцов, а именно, быстро происходит кристаллизация в прилегающем к раствору слое, в то время как сердцевина волокна остается еще аморфной. Поэтому для получения правильной информации о кинетике кристаллизации применяемым в работе методом для исследования использовали растворы, содержащие до 10–12% МХ.

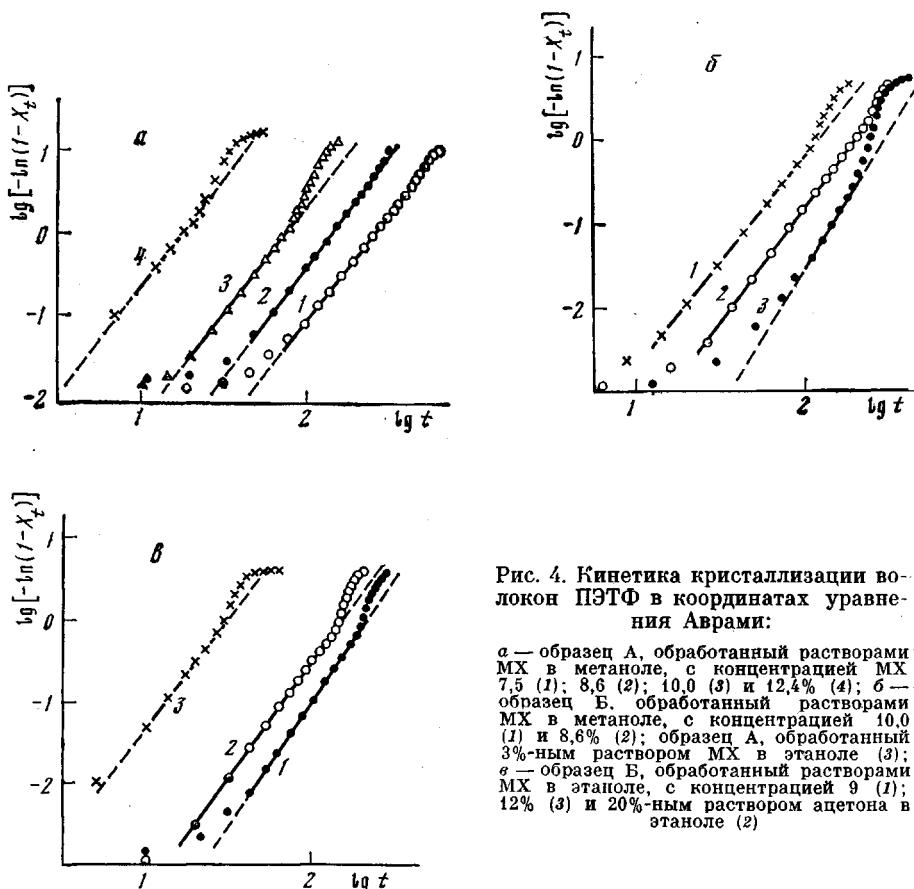


Рис. 4. Кинетика кристаллизации волокон ПЭТФ в координатах уравнения Аврами:

*a* — образец А, обработанный растворами МХ в метаноле, с концентрацией МХ 7,5 (1); 8,6 (2); 10,0 (3) и 12,4% (4); *b* — образец Б, обработанный растворами МХ в метаноле, с концентрацией 10,0 (1) и 8,6% (2); образец А, обработанный 3%-ным раствором МХ в этаноле (3); *c* — образец Б, обработанный растворами МХ в этаноле, с концентрацией 9 (1); 12% (3) и 20%-ным раствором ацетона в этаноле (2)

На рис. 3 наряду с термокинетической кривой сорбции и кристаллизации (кривая 1) волокон ПЭТФ, обработанных 10%-ным раствором МХ в метаноле (рис. 3, *a*) и 9%-ным раствором МХ в этаноле (рис. 3, *b*), представлены также кинетические кривые сорбции и усадки. Из этих кривых видно, что процесс сорбции в том и в другом случае (первый пик на термокинетических кривых 1, рис. 3) практически заканчивается к началу кристаллизации, и максимум кристаллизации (второй пик на тех же кривых) соответствует достижению состояния равновесия сорбции (кривые 2, рис. 3). Что касается усадки волокна, то в случае растворов в метаноле (кривая 3, рис. 3, *a*) большая ее часть осуществляется в конечном периоде сорбции и лишь незначительная — в начальной стадии кристаллизации. Подобное явление происходит и в случае растворов МХ в этаноле (кривая 3, рис. 3, *b*), с тем, однако, отличием, что волокно характеризуется незначительной усадкой в течение значительного промежутка времени протекания процесса кристаллизации.

Следует отметить, что набухшее волокно кристаллизуется в изотропном состоянии, так как в результате усадки первоначальная ориентация

в волокне исчезает. Так, двойное лучепреломление волокна ПЭТФ (образец Б) равно  $3,2 \cdot 10^{-3}$ , а обработанного 8,6%-ным раствором МХ в метаноле в течение 30 мин. составляет  $3,1 \cdot 10^{-3}$ , 45 мин.  $\approx 0,3 \cdot 10^{-3}$ , 60 мин.  $\approx 0,2 \cdot 10^{-3}$ , 120 мин.  $\approx 0,0-0,1 \cdot 10^{-3}$ , 180 мин.  $\approx 0,5-0,8 \cdot 10^{-3}$ .

Результаты исследований кинетики кристаллизации волокон ПЭТФ, обработанных растворами МХ в метаноле (рис. 4), могут быть выражены уравнением Аврами

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = \\ = \lg k + n \lg t,$$

где  $X_t$  — доля закристаллизованного вещества к моменту времени  $t$  (вычисленная по скорости выделения теплоты кристаллизации),  $k$  — константа скорости,  $n$  — показатель Аврами.

Как видно из представленных кривых, для всех исследуемых случаев имеется характерное отклонение от прямой в конечной стадии процесса. Это отклонение увеличивается при возрастании МХ в метаноле независимо от толщины образца.

Однако было замечено, что если процесс сорбции происходит из растворов МХ в этаноле, то толщина образца играет существенную роль. Если процесс проводится на более тонком волокне, то, как видно из сравнения кривых 1, 3, рис. 4, *в* и 3 рис. 4, *б*, отклонения графика от прямой уменьшаются.

Одной из причин отклонений такого рода может быть увеличение концентрации МХ и метанола в незакристаллизованной части образца [6, 7] в результате выделения этих жидкостей из закристаллизованных областей в аморфную часть.

Вторая причина — это возможность проявления поперечных градиентов концентрации сорбируемых веществ на волокне. Степень кристалличности образцов, как видно из рис. 5, очень мала при низких концентрациях растворов и заметно возрастает с увеличением содержания МХ. Становится понятным, что при низких концентрациях обе названные причины отклонений будут выражены в минимальной степени, однако по мере увеличения концентрации роль обеих этих причин будет возрастать, вызывая значительные отклонения на графиках кинетики кристаллизации ПЭТФ, что и наблюдалось экспериментально (рис. 4). (Аналогичные результаты были получены и при изучении 20%-ных растворов ацетона в этаноле (рис. 4, *в*, кривая 2).)

В заключение отметим, что показатель  $n$  уравнения Аврами для всех случаев находится в пределах 2,6—2,8. На основе классической интерпретации теории кристаллизации Аврами это соответствует трехмерному росту центров кристаллизации, т. е. сферолитной кристаллизации.

Институт искусственных  
и синтетических волокон  
Подзъ

Поступила в редакцию  
30 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Kolb, E. E. Izard, *J. Appl. Phys.*, **20**, 571, 1949.
2. W. R. Moore, D. O. Richards, R. P. Sheldon, *J. Text. Inst.*, **51**, T438, 1960.
3. W. R. Moore, R. P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315, 1961.
4. R. P. Sheldon, *Polymer*, **3**, 27, 1962.
5. L. Cottam, R. P. Sheldon, D. A. Hemsley, R. P. Palmer, *J. Polymer Sci., B2*, 761, 1964.
6. H. G. Zachmann, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **18**, 95, 1967.

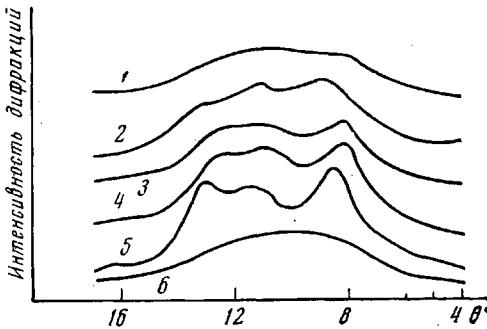


Рис. 5. Изменения кристаллической структуры волокон ПЭТФ, обработанных растворами МХ в метаноле, с концентрациями МХ, равными 7,5 (1), 8,6 (2), 10 (3), 12,5 (4) и 100% (5); 6 — исходный образец.

7. H. G. Zachmann, G. Konrad, Makromolek. Chem., 118, 189, 1968.
8. M. I. Kashmiri, R. P. Sheldon, J. Polymer Sci., B6, 45, 1968.
9. E. J. Lawton, D. M. Cates, J. Appl. Polymer Sci., 13, 899, 1969.
10. R. P. Sheldon, P. R. Blakey, Nature, 195, 172, 1962.
11. R. P. Kambour, F. E. Karasz, J. H. Dane, J. Polymer Sci., 4, A-2, 327, 1966.
12. E. Turska, W. Przygocki, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 91, 1967.
13. L. Makaruk, J. Bojarski, J. Pieniążek, Polymer, 13, 341, 1968.
14. W. Kozłowski, Krystalizacja zeszklonego poliamidu 6 wywołana działaniem cieczy, Sympozjum Krajów RWPG, 1972, IWSS-Łódź.
15. B. J. McNulty, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3038, 1969.
16. H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 67, 1963.
17. H. G. Zachmann, Makromolek. Chem., 74, 29, 1964; Faserforsch. und Textiltechn., 18, 427, 1967.
18. H. G. Zachmann, W. Sherman, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 241, 916, 1970.
19. Э. Каффе, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
20. J. Chabert, J. Diemunsch, A. Banderet, J. Meybeck, J. Text. Inst., 57, T157, 1966.
21. E. Balcerzyk, P. Bolvinet, E. Calvet, K. Hempel, Compt. rend., 256, 3851, 1963.
22. J. H. Bradbury, J. D. Leeder, J. Appl. Polymer Sci., 7, 533, 1963.
23. M. Pluta, Przegląd Włók., 19, 261, 1965.
24. T. Loske, Methoden der Textilmikroskopie, Stuttgart, 1964.