

выражение (4) можно представить следующим образом:

$$Z \equiv \lg \frac{dT/dt}{(T_\infty - T)[I]^{1/2} \exp \left[\frac{1}{2} K_{ii} t \exp \left(-\frac{E_{ii}}{RT} \right) \right] + \left(\frac{k_{ii}'}{k_{ii}} \right)^{1/2} \frac{c_p}{Q} (T_\infty - T)^2} = \\ = \lg K_0 - \frac{E_{af}}{2,3RT} \quad (5)$$

Здесь следует учитывать, что при инициированной полимеризации $k_{ii} > k_{ii}'$, а в области термической полимеризации

$$(k_{ii}'/k_{ii})^{1/2} (T_\infty - T)^2 \gg (T_\infty - T)[I]^{1/2}$$

вследствие выгорания инициатора. Очевидно, что в случае $k_{ii}' = 0$ выражение (5) преобразуется в (3).

На рис. 2, б приведено сопоставление выражения (5) с экспериментальными данными. Из данных рис. 2, б (кривая 3) определены значения предэкспонента и энергии активации для эффективной константы термической полимеризации, соответственно равные $K_0 = (5 \pm 0,2) \cdot 10^7$ л/моль·сек, $E_{af} = 25$ ккал/моль. Из найденного значения E_{af} , учитывая, что $E_p - 1/2 E_a = 3,6 \pm 1$ ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель для константы скорости распада ДАК $K_{ii} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$ сек⁻¹, полученное значение предэкспонента и энергии активации для константы скорости термического инициирования составляет $K_{ii}' = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$ л/моль·сек, $E_{ii}' = (42 \pm 1)$ ккал/моль.

Институт химической физики АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов и особо
чистых химических веществ

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Matyska, I. Kössler, V. Šrajer, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 23, 1456, 1958.
2. A. S. Nair, M. S. Muthana, Makromolek. Chem., 47, 114, 1961.
3. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 1096, 1953.
4. Н. А. Платэ, А. Г. Пономаренко, Высокомолек. соед., A16, 2635, 1974.
5. А. О. Тоноян, С. П. Даствян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 611, 1974.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
8. А. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Московский мех. ин-т, 1947.
9. А. О. Тоноян, А. И. Прихоженко, С. П. Даствян, В. Д. Мильман, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 211, 389, 1973.

УДК 541.64:547.39

МИГРАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Халатур П. Г., Репина Л. П., Грибанов С. А.,
Сорокина В. Н.

На поверхности волокон и пленок из ПЭТФ находятся циклические олигоэфиры, количество которых непостоянно и зависит от влияния ряда внешних факторов [1–3]. Известно, что при тепловой обработке они мигрируют на поверхность из объема ПЭТФ [4]. Изучение причин и закономерностей этого процесса, имеющего важное значение при выборе оптимальных условий переработки изделий из ПЭТФ, явилось целью данной работы.

В качестве объекта, удобного для исследования, была выбрана ориентированная монополиэтиленовая ПЭТФ диаметром 0,23 мм. Исходные образцы (плотность 1,357 кг/м³) отжигали в среде азота в течение 10—324 мин. при 150—240°. Количество олигоэфиров на поверхности нити определяли после экстракции хлороформом (ч.д.а.) на спектрофотометре СФ-4А по методике, описанной в [5]. Найденное количество олигоэфиров относили к единице поверхности нити (с учетом ее торцов). Состав экстрактов анализировали методом тонкослойной хроматографии [6] и с помощью ИК-спектрофотометра UR-20. Дополнительно проводили изучение поверхности образцов нитей на электронном микроскопе IEM-5V (одноступенчатые Pt—С-реплики с поверхности; оттенение — вдоль оси волокна).

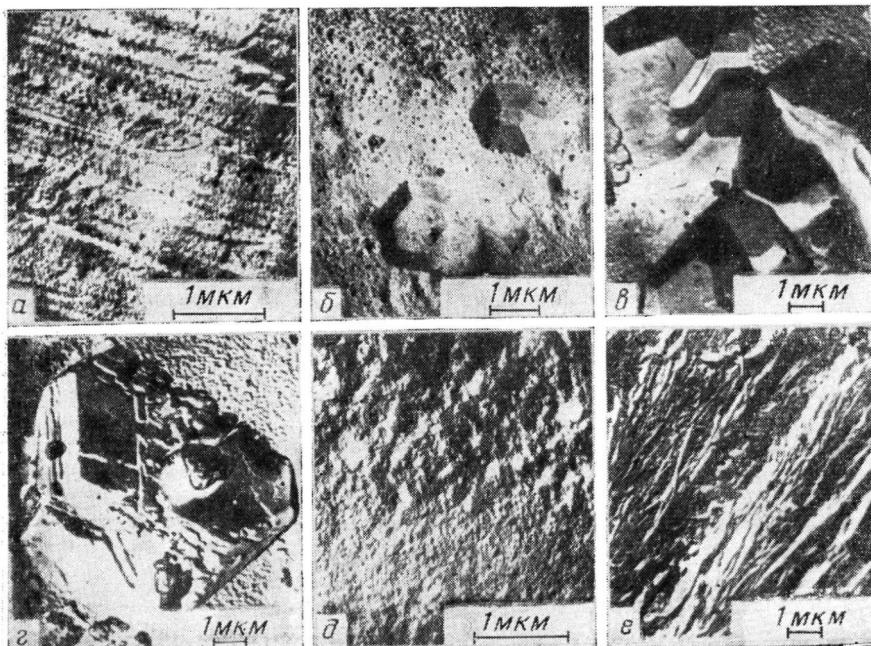


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии поверхности образцов неотожженного ПЭТФ (а) и отожженного в течение 60 мин. при 125 (б), 175 (в), 200° (г), после обработки хлороформом (е) и 220° (ж)

Хроматографический анализ с использованием модельных соединений, а также изучение ИК-спектров позволили установить, что экстракты образцов нитей ПЭТФ содержат только циклические олигоэфиры этилен-терефталата (тример 82%, тетramer 14%, пентамер 3%). Электронно-микроскопические снимки показывают, что на поверхности отожженных образцов находятся кристаллические образования, размер и форма которых изменяются в ходе тепловой обработки (рис. 1). Кристаллы подобны тем, которые наблюдались в работе [3], что позволяет идентифицировать их как циклический тример. Зависимость количества олигоэфиров на поверхности нити a_t от температуры отжига показана на рис. 2. Для любого времени отжига эта зависимость в области 190—200° проходит через максимум. При температурах выше 220° олигоэфиры на поверхности не обнаружены. Длительный отжиг при 190—220° показал, что величина a_t стремится к равновесному значению a_t^∞ , зависящему от температуры. При 190° равновесие устанавливается приблизительно за 30 час., при 213° — за 36 мин. Величина a_t^∞ обратно пропорциональна температуре отжига (рис. 3). Зависимость отношения a_t/a_t^∞ от времени отжига t имеет следующий вид:

$$a_t/a_t^\infty = A + B\tau^{0.85}$$

Произведение $a_t^\infty A$ зависит от температуры, значение A , найденное из этих произведений, равно $4 \cdot 10^{-6} \text{ кГ/м}^2$. Величина B имеет смысл константы скорости миграции циклических олигоэфиров для данной мононити. Ее зависимость от температуры приведена на рис. 4.

Мы считаем, что миграция циклических олигоэфиров обусловлена существованием их избыточной концентрации в массе полимера по отношению к равновесной концентрации, величина которой определяется термодинамическим равновесием при данной температуре отжига, а также структурой отжигаемых образцов при этой температуре. Так как ПЭТФ получают при равновесной поликонденсации при $280\text{--}290^\circ$, то в изученном интервале температур количество указанных олигоэфиров, присутствующих в отжигаемых образцах, всегда превышает равновесную концентрацию [7, 8] на величину тем большую, чем ниже температура отжига. Основываясь на данных работы [9], можно полагать, что олигоэфиры содержатся только в аморфных областях полимера, где они находятся в термодинамическом равновесии с цепями, принимающими такие же конформации, как и в расплаве. Это объясняется существенными различиями в параметрах кристаллических решеток ПЭТФ и, в частности, циклического тримера [10], что исключает возможность сокристаллизации. Поэтому кристаллическая фаза полимера исключается из равновесия линейный полимер = циклический олигоэфир, что является дополнительной причиной пересыщения полимера циклическими молекулами. Система полимер — циклический олигоэфир может достигать состояния термодинамического равновесия как путем трансформации циклов в линейный полимер [7], так и путем выталкивания их избыточной части из системы. В исследованных условиях отжига раскрытие циклов практически не наблюдается и таким образом названные выше причины пересыщения системы вызывают миграцию олигомеров на поверхность нити. Уменьшение пересыщения с повышением температуры приводит к снижению величины a_t^∞ . Сложная зависимость константы скорости миграции B от температуры связана, по-видимому, с различиями в структуре нитей, отжигаемых при разных температурах. С одной стороны, увеличение температуры вызывает ускорение миграции вследствие возрастания подвижности молекул олигомеров, а с другой — отжигаемые при различных температурах образцы нитей ПЭТФ имеют различные степень кристалличности и плотность некристаллических областей. Можно предположить, что начало миграции циклических олигоэфиров связано с расстекловыванием аморфных областей полимера при $90\text{--}100^\circ$. Отсутствие миграции олигомеров при температурах отжига 220° и выше объясняется, по-видимому, возросшей растворимостью циклических олигоэфиров в полимере, в котором начинается интенсивная рекристаллизация [11].

При наблюдении в микроскоп с обогреваемым столиком замечено исчезновение с поверхности крупных кристаллов циклических олигоэфиров при температуре $\sim 220^\circ$. Этот факт не связан с сублимацией олигомеров,

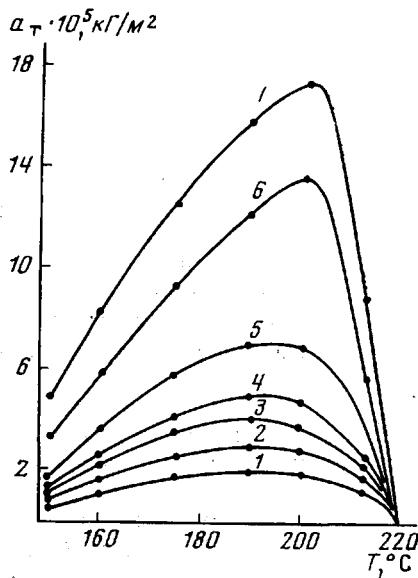


Рис. 2. Зависимость количества циклических олигоэфиров, содержащихся на единице поверхности нити ПЭТФ, от температуры отжига при продолжительности отжига 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 60 (5), 120 (6) и 240 мин. (7)

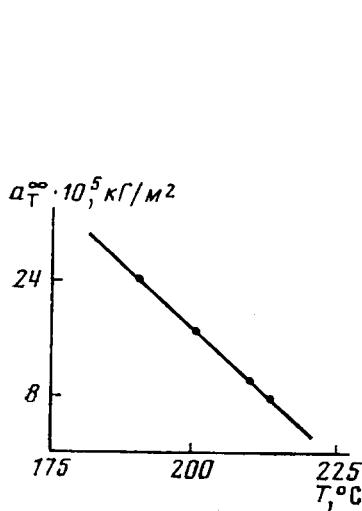


Рис. 3

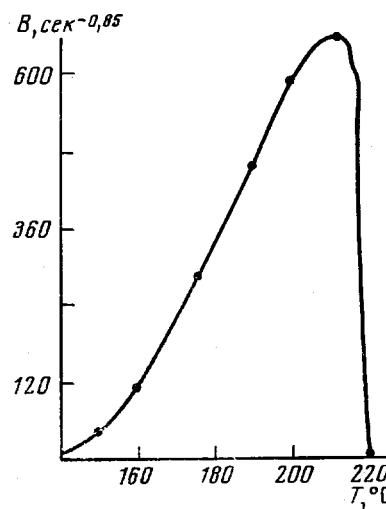


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость количества циклических олигоэфиров, содержащихся при равновесии на единице поверхности нити ПЭТФ, от температуры отжига

Рис. 4. Зависимость константы скорости миграции циклических олигоэфиров от температуры

так как их кристаллы в отсутствие полимера в этих условиях сохраняются неизменными. В то же время при температуре около 260° наблюдается растворение олигоэфиров в расплаве ПЭТФ.

Таким образом, установлено, что миграция циклических олигомеров на поверхность ПЭТФ является равновесным процессом. Зависимость количества циклических олигомеров на поверхности от температуры отжига проходит через максимум в области температур 190–200°, константа же скорости миграции олигомеров растет с повышением температуры до 213°, при 220° миграция олигомеров на поверхность образца отсутствует.

Калининский государственный
университет
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
25 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Valk, E. Loers, P. Küppers, Melliand. Textilber., 1970, № 5, 504.
2. P. Senner, Lenzing. Ber., 1972, № 34, 44.
3. R. Givffria, J. Polymer Sci., 49, 427, 1961.
4. P. Kusch, G. Böhm, Textil. Praxis., 27, 485, 1972.
5. Л. Г. Халатур, Л. П. Репина, Пром-сть хим. волокон, 1975, № 10, 35.
6. Л. П. Репина, Л. Г. Халатур, Заводск. лаб., 41, 287, 1975.
7. J. Goodman, B. F. Nesbitt, J. Polymer Sci., 48, 423, 1960.
8. D. R. Cooper, J. A. Semlyen, Polymer, 14, 185, 1973.
9. O. Wichterle, Makromolek. Chem., 35, 174, 1960.
10. E. Ito, S. Okajama, Polymer, 12, 650, 1971.
11. А. А. Рыжов, Е. А. Синевич, Н. Н. Валиотти, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B18, 212, 1976.