

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СФЕРОЛИТИЗАЦИИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Х. Г. АЙВАЗЯН, А. Г. БОЯДЖЯН, В. Г. БАРАНОВ, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

На усовершенствованной установке для изучения быстро протекающих процессов роста сферолитов проведено сравнительное изучение кинетики роста сферолитов при кристаллизации полиэтилентерефталата из расплава и стеклообразного состояния. Результаты сравнения позволяют предполагать, что наблюдаемое ранее расхождение в скоростях сферолитизации из расплава и стеклообразного состояния может быть объяснено эффектом кинетической памяти, т. е. неполным разрушением надмолекулярной организации полимерной системы при ее непродолжительном выдерживании при температурах не слишком превышающих точку плавления.

В в е д е н и е

В работе [1] было проведено изучение кинетики и особенностей роста сферолитов при кристаллизации полиэтилентерефталата (ПЭТФ) из стеклообразного состояния и из расплава. При этом кристаллизация из расплава проводилась таким образом, что образцы предварительно отжигались и перед плавлением находились в закристаллизованном состоянии. Плавление происходило при $T_1 \sim 280^\circ\text{C}$ в течение менее одной минуты. В результате было показано [1], что в интервале температур кристаллизации T_2 от 110 до 180°C скорость роста сферолитов из стеклообразного состояния была значительно ниже, чем при кристаллизации образцов с описанной выше предысторией. Одним из возможных объяснений этого эффекта может служить описанное ранее явление кинетической памяти, наблюдавшееся для растворов изотактического полипропилена в декалине [2]. Явление кинетической памяти заключается в ускорении скорости роста сферолитов при повторении циклов плавления — кристаллизации при условии, что температура и продолжительность плавления не очень высоки. Возможно, что ускорение сферолитизации из расплава, описанное в работе [1], связано с тем, что при предварительном отжиге образцов возникает надмолекулярная структура, которая затем не исчезает полностью при непродолжительном (1 минута) плавлении при T_1 не намного превышающей T° плавления ПЭТФ равную $\sim 275^\circ\text{C}$. Для проверки этого предположения в настоящей работе приводится сравнительное изучение скорости роста сферолитов из стеклообразного состояния и из расплава на образцах, не подвергавшихся отжигу и проплавлениям более продолжительное время при более высокой T_1 .

Методика эксперимента

Измерение скорости роста сферолитов при данной температуре T_2 проводилось методом малоуглового рассеяния поляризованного све-

та на модифицированной установке для изучения быстропротекающих надмолекулярных переходов [3]. По сравнению с ранее описанной [3] установка была существенно реконструирована. Реконструкции в основном подвергался регистрирующий блок (см. схему на рис. 1). Вклю-

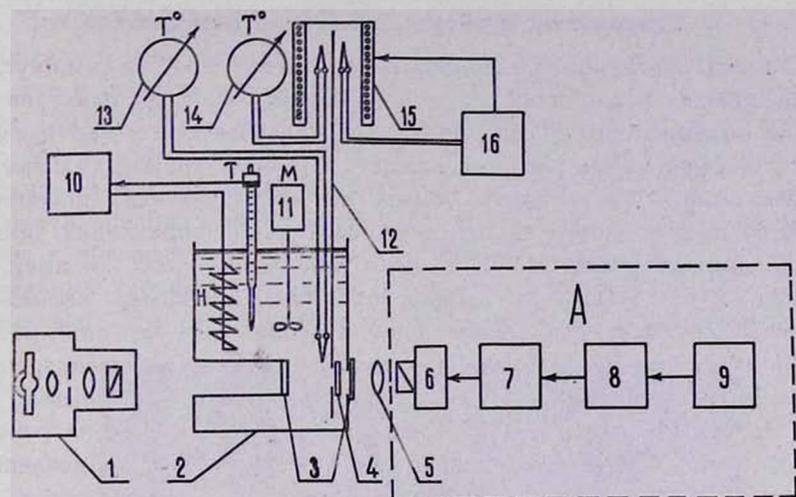


Рис. 1. Схема прибора для регистрации процессов роста сферолитов. А — регистрирующий блок, 1 — источник света и коллимирующая система, 2 — масляный термостат, 3 — окна термостата, 4 — образец, 5 — фокусирующая линза, 6 — фотоаппарат, 7 — электромагнит для запуска фотоаппарата, 8 — реле МКУ-48, 9 — генератор ЗГ-16 (или МГПК), 10 — терморегулятор масляного термостата с термометром (Т) и нагревателем (Н), 11 — электромотор с мешалкой, 12 — направляющий рельс, 13 — измеритель температуры масляного термостата, 14 — то же воздушного, 15 — воздушный термостат и 16 — терморегулятор воздушного термостата.

чение в систему регистрации генератора ЗГ-16 (или МГПК) дает возможность широко варьировать частоту регистрации картин дифракции и задавать ее с более высокой, чем ранее [3] точностью. Наименьшее $\Delta t = 0,3$ сек лимитировано скоростью автоматического взвода фотоаппарата „Ленинград“, механический завод которого обеспечивает непрерывную съемку 18 кадров со скоростью 3 кадра в секунду.

Масляный термостат, в котором происходит кристаллизация, позволяет поддерживать T_2 в интервале от 20° до 220°C с точностью $\pm 0,5^\circ$; воздушный — предназначенный для плавления образцов — в интервале от 20° до 300°C с точностью $\pm 2^\circ$.

Образцы готовились плавлением гранул коммерческого полиэтилентерефталата ($M_n = 13$ тысяч) между покровными стеклами на лабораторном прессе $T_1 = 290^\circ\text{C}$ и последующим охлаждением (закалкой) в ледяной воде (температура стеклования ПЭТФ $\sim 80^\circ\text{C}$). Таким образом, получились пленки в застеклованном, оптически бесструктурном состоянии, толщиной порядка 45 мк. При изучении кристаллизации из стеклообразного состояния такие пленки сразу же помещались

в масляный термостат (2), а при изучении кристаллизации из расплава застеклованные пленки перед кристаллизацией в течение 2 минут выдерживались в воздушном термостате (15) при температуре 290°C и лишь затем по направляющему рельсу (12) опускались в термостат (2).

Результаты и обсуждение эксперимента

Картина рассеяния поляризованного света под малыми углами при скрещенных поляроидах, H_v — поляризация, т. е. направление пропускания поляризатора — горизонтальное, анализатора — вертикальное [4], от полимерных систем, содержащих обычные (отрицательные или положительные [5]) сферолиты, имеет четыре рефлекса, повернутых относительно друг друга на $\pi/2$, а относительно направлений пропускания поляроидов — на $\pi/4$ [6]. Однако для некоторых полимеров, в частности, и для ПЭТФ [6] наблюдаются так называемые аномальные сферолиты, которые естественно дают и аномальные картины рассеяния. Аномальность заключается в том, что картины гашения, так и картины рассеяния повернуты на $\pi/4$ по сравнению с обычными, т. е. в этом случае рефлексы будут по-прежнему расположены на расстояниях $\pi/2$ друг от друга, но их положения совпадают с направлениями пропускания поляроидов при H_v поляризации. В процессе роста сферолитов картины рассеяния обоих типов изменяются следующим образом: угловые расстояния между максимумами рассеяния уменьшаются, что соответствует увеличению размеров рассеивающего элемента, а интенсивность рассеяния возрастает из-за увеличения объема этого элемента. Средний размер рассеивающего элемента (среднефракционный радиус сферолита) может быть определен для параллельного луча света с длиной волны λ по формуле [7]

$$\bar{R} = \frac{2\lambda}{\pi n \sin \theta_m}, \quad (1)$$

где θ_m — угловое положение максимума рассеяния, а n — показатель преломления среды (для ПЭТФ $n = 1,64$). В нашем случае используется широкий падающий луч

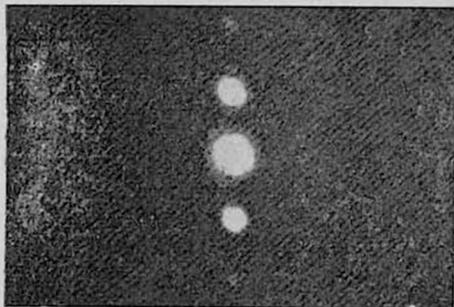


Рис. 2. Дифракционная картина решетки с $d_0 = 10$ мк.

с $\lambda = 512$ нм который затем фокусируется на фотопленку (микрат 200). Широкий падающий луч необходим для снижения времени экспозиции и для увеличения числа сферолитов, по которым производится усреднение (в описываемых опытах усреднение производится по нескольким миллионам сферолитов). Однако введение фокусирующей

линзы (5) уже требует калибровки прибора. Калибровку проводили по

дифракции на решетке с $d_0 = 10$ мк (см. дифракционную картину на рис. 2) и получили формулу для расчета

$$\bar{R} = 2.63 \cdot 10^{-1} 1/l_m, \quad (2)$$

где l_m — линейное расстояние между максимумами в распределении интенсивности рассеяния на фотопленке.

При кристаллизации ПЭТФ из стеклообразного состояния мы наблюдали в зависимости от T_2 возникновение и развитие как обычных, так и аномальных сферолитов (рис. 3). Так кристаллизация при T_2 от 130 до 160°C приводит к аномальным картинам рассеяния (рис. 3а), а при T_2 выше 170°C — к обычным (рис. 3в). Интересно отметить, что в переходной области, т. е. при $T_2 = 170^\circ\text{C}$, в процессе кристаллизации наблюдается своеобразный переход от аномальных картин к обычным (рис. 3б), т. е. вначале возникают и развиваются аномальные картины рассеяния, но к концу кристаллизации на фоне маленького „креста“ образуется при больших углах обычный „крест“.

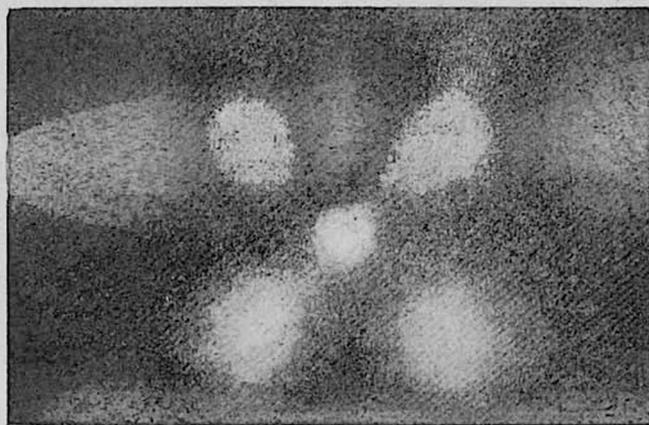


Рис. 3а).

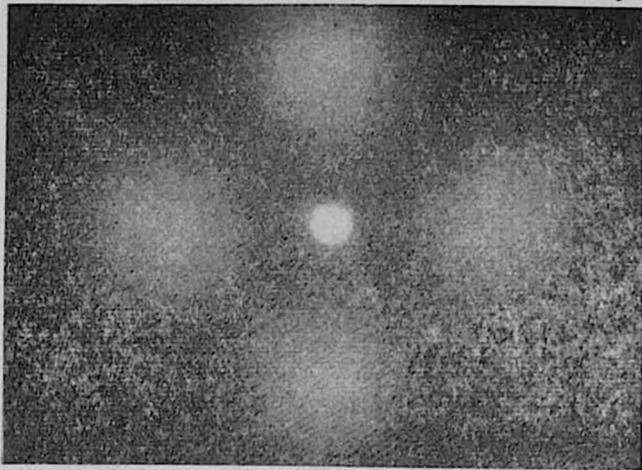


Рис. 3а.

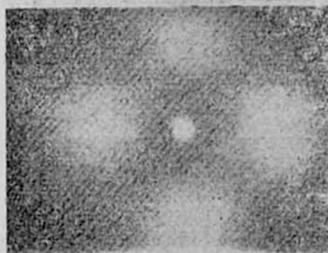
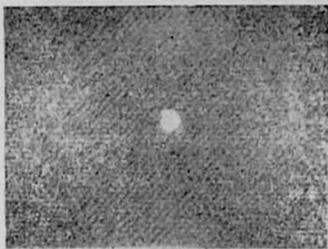


Рис. 3б.

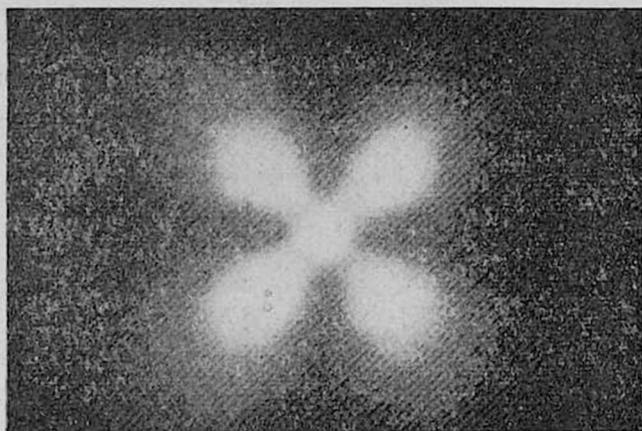
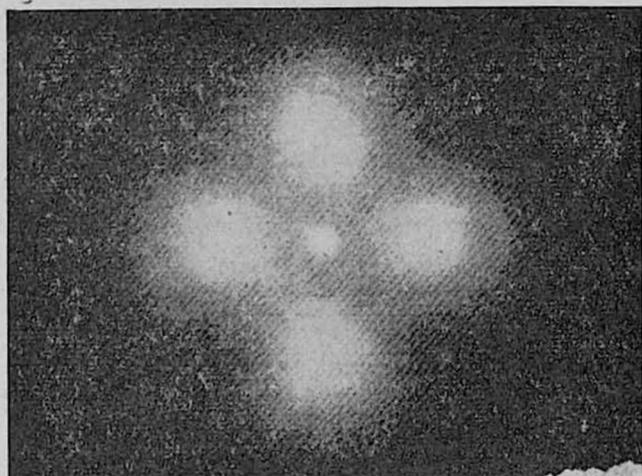


Рис. 3в).

Рис. 3. Изменения H_v дифрактограмм в процессе кристаллизации полиэтилентерефталата из застеклованного состояния при $T_2=130^\circ\text{C}$ (А), при $T_2=170^\circ\text{C}$ (Б) и из расплава при $T_2=160^\circ\text{C}$ (В).

Наиболее вероятным объяснением этого эффекта может быть переход от аномального сферолита к „кольцевому“ [3], однако малые его размеры не позволяют подтвердить это объяснение прямыми микроскопическими наблюдениями.

Проведение кристаллизации из расплавленного состояния в наших опытах во всей области температур кристаллизации приводит к образованию и развитию обычных картин рассеяния, типа приведенных на рис. 3в. По картинам рассеяния типа рис. 3 легко рассчитать по соотношению (2) \bar{R} для каждого момента кристаллизации. В качестве примера на рис. 4 дана зависимость \bar{R} от времени для образца, кри-

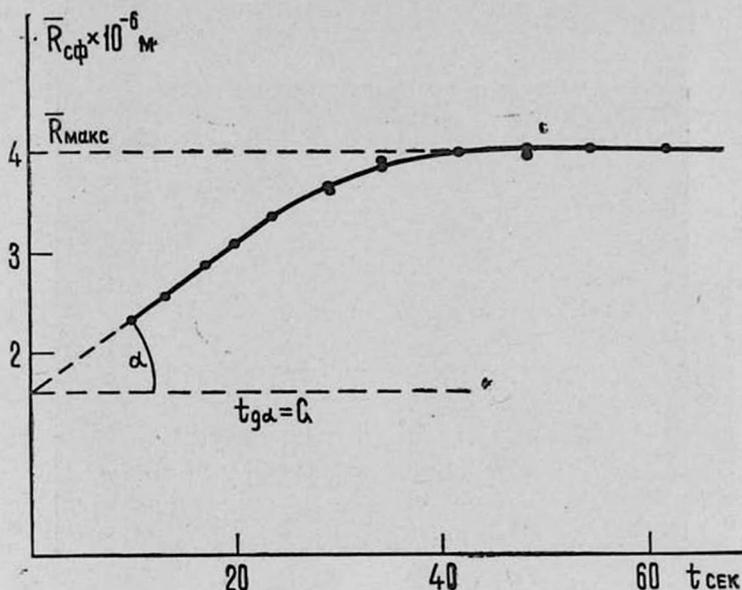


Рис. 4. Изменение \bar{R} во времени.

сталлизуемого из расплава при $T_2 = 160^\circ\text{C}$; по углу наклона этой прямой можно определить скорость роста сферолита G при данной тем-

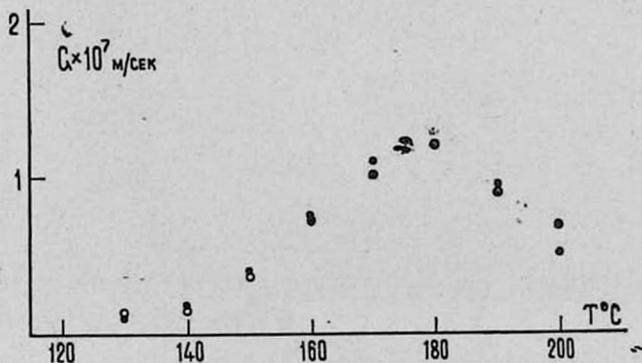


Рис. 5. Зависимость скорости роста сферолитов от температуры кристаллизации из расплава (сплошные точки) и из стеклообразного состояния (открытые точки).

пературе и построить зависимость скорости роста сферолитов от температуры кристаллизации. Как следует из рис. 5, имеет место практически полное совпадение скоростей роста сферолитов при кристаллизации из расплава (сплошные кружки) и из стеклообразного состояния (открытые кружки) во всей изученной области температур.

Таким образом, при проведении кристаллизации образцов из расплава, без их предварительного отжига не наблюдается увеличения, по сравнению с кристаллизацией из стеклообразного состояния, скорости роста сферолитов в отличие от результатов работы [1], в которой кристаллизация из расплава проводилась на предварительно отожженных образцах. Это обстоятельство подтверждает сделанное выше предположение о том, что основной причиной ускорения сферолитизации, описанного в [1], является неполное разрушение надмолекулярной организации системы при не очень длительном плавлении при температуре не намного превышающей температуру плавления.

В ы в о д ы

1. Усовершенствована установка по изучению быстротекающих процессов структурообразования при кристаллизации, позволяющая плавно и в широком интервале задавать и варьировать скорость регистрации процесса.

2. Проведено сравнительное изучение кинетики роста сферолитов при кристаллизации из стеклообразного состояния и из расплава без предварительного отжига образцов. Результаты сравнения позволяют предполагать, что наблюдаемое ранее расхождение в скоростях сферолитизации из расплава и из стеклообразного состояния может быть объяснено эффектом кинетической памяти, т. е. неполным разрушением надмолекулярной организации полимерной системы при ее непродолжительном выдерживании при температурах не слишком превышающих точку плавления.

Поступила 18.IX.1971

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Кенаров, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, *Высокомолекул. соедин.*, А11, 1725 (1969).
2. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Би Жу-чан, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соедин.*, А9, 81 (1967).
3. А. В. Кенарова, И. К. Атаходжаев, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, в сб. Синтез, структура и свойства полимеров, Наука, стр. 183 (1970).
4. R. S. Stein, M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.* 31, 1873 (1960).
5. А. Шарлез, *Кристаллизация полимеров*, Химия, М.—Л. (1966).
6. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, *Высокомолекул. соедин.*, Б10, 222 (1968).
7. В. Г. Баранов, *Высокомолекул. соедин.*, 8, 2117 (1966).

ՍՖԵՐՈԼԻՏԻԶԱՑԻԱՅԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՊՈԼԻԷՏԻԼԵՆՏԵՐԻՖՏԱԼԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Խ. Կ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ա. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԱՆՈՎ, Ս. Յա. ՖՐԵՆԿԵԼ

Մֆերոլիտների աճի արագ ընթացող պրոցեսների ուսումնասիրման համար կատարելագործված սարքի օգնությամբ կատարված է հալվածքից և ապակենման վիճակից պոլիէտիլենտե-

բեֆտալատի բյուրեղացման ժամանակ սֆերուլիտների աճի կինետիկայի համեմատական ուսումնասիրությունը: Համեմատման արդյունքները թույլ են տալիս ենթադրել, որ հալվածքից և ապակենման վիճակից սֆերուլիտիզացիայի արագությունների նախկինում դիտվող տարբերությունը կարելի է բացատրել կինետիկ հիշողության էֆեկտով:

COMPARATIVE STUDY OF SPHERULITIZATION AT THE CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE TEREFALAT

Kh. G. AIVAZIAN, H. G. BOYADJIAN, V. G. BARANOV, S. Y. FRENKEL

Comparative study of the kinetics of spherulite growth at the crystallization of polyethylene tereftalat from melt and glass like state was made on modernized arrangement designed to study rapid spherulite growth processes.