

BARBARA OSTROWSKA-GUMKOWSKA^{*)}, JADWIGA OSTROWSKA-CZUBENKO

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Wydział Chemii

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Nieizotermiczna krystalizacja ze stopu sulfonowanego poli(tereftalanu etylenu)

Streszczenie — Przeanalizowano wpływ kopolimeryzacji na podstawowe parametry procesu nieizotermicznej krystalizacji ze stopu i na topnienie anionowo modyfikowanego poli(tereftalanu etylenu) (K-X/SPET), zawierającego 1,9–10,1 % mol. grup sulfonowych. W badaniach wykorzystano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Wykazano istotną zależność budowy chemicznej łańcucha kopoliestru i szybkości chłodzenia stopu polimeru na przebieg procesu krystalizacji i topnienia. Wyznaczono parametry kinetyczne procesu krystalizacji metodami Khanna, Liu i współpr. oraz energię aktywacji tego procesu metodą Kissingera. Przedyskutowano wpływ stężenia grup jonowych oraz ich asocjacji na przebieg procesów krystalizacji i topnienia badanych polimerów jonowych.

Słowa kluczowe: jonomer poliestrowy, krystalizacja nieizotermiczna, topnienie, DSC.

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION FROM THE MELT OF SULFONATED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Summary — The influence of copolymerization on the basic parameters of the nonisothermal crystallization process from the melt (Figs. 1, 4), and also on the melting behavior (Fig. 7) of anionically modified poly(ethylene terephthalate) (K-X/SPET, Table 1) containing 1.9–10.1 % mol sulfonate groups has been studied. The obtained samples were studied by differential scanning calorimetry. It was observed that the crystallization process (Figs. 2, 3, 5, 6) and melting (Fig. 7) are crucially dependent on the structure of the chemical chain of the copolyester and the cooling rate of the polymer melt. The kinetic parameters for the crystallization process were determined by the Khanna and Liu method while the activation energy for the process according to the Kissinger method. The influence of concentration of ionic groups and the association phenomenon of these groups on the crystallization process (Tables 2, 4–6) as well as the melting of the studied ionic polymers (Tables 3, 7) was discussed.

Key words: polyester ionomer, nonisothermal crystallization, melting, DSC.

Polimer o znaczeniu przemysłowym, taki jak poli(tereftalan etylenu) (PET) może być poddany modyfikacji chemicznej, np. na drodze kopolimeryzacji bądź mieszanin z innymi polimerami, nadającej mu nowe właściwości i w konsekwencji poszerzającej obszar jego zastosowań.

Wprowadzenie do łańcucha poli(tereftalanu etylenu) nawet niewielkiej ilości komerów z grupami jonowymi, np. $-\text{SO}_3\text{H}^+$, $-\text{SO}_3\text{Me}^+$ (Me^+ — kation metalu) w istotnym stopniu wpływa na jego właściwości fizykochemiczne, w tym także na zdolność do krystalizacji. Zmienia się zarówno kinetyka, jak i termodynamika krystalizacji, a także morfologia modyfikowanego polimeru. Jak stwierdzono [1–6], kopolimery statystyczne, zawierające w łańcuchach, obok merów zdolnych do krystalizacji (me-

rów typu A) nawet niewielką liczbę merów niezdolnych do krystalizacji (merów typu B), wykazują — w porównaniu z homopolimerem typu A — m.in. wyższą temperaturę zimnej krystalizacji, niższą temperaturę topnienia i mniejszy stopień krystaliczności. Ponadto wolniej krystalizują, zarówno w warunkach nieizotermicznych, jak i izotermicznych. Mery niekrystalizujące stanowią chemiczne defekty łańcucha, zmniejszają średnią długość sekwencji krystalizujących, przez co ograniczają zdolność modyfikowanego polimeru do krystalizacji wpływając na kinetyczne i termodynamiczne parametry procesu. Jeśli merami typu B są mery jonowe w ilości nieprzekraczającej 10–15 % mol., wówczas uzyskane kopolimery wykazują właściwości charakterystyczne dla jonomerów. Grupy jonowe rozmieszczone statystycznie w łańcuchach jonomerów częściowo krystalicznych stanowią oddziaływujące chemicznie defekty łańcucha.

^{*)} Adres do korespondencji; e-mail: basia@chem.uni.torun.pl

Tworząc przejściowe mostki sieciujące łańcuchy, w znacznym stopniu kształtują właściwości polimeru jonowego a zatem również parametry procesu krystalizacji. Od rodzaju grupy jonowej, a także przeciwjonu w grupie jonowej zależy siła oddziaływań międzyłańcuchowych wpływająca na kinetykę i termodynamikę krystalizacji polimeru jonowego.

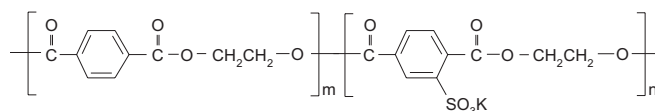
Prezentowana praca jest kontynuacją badań nad anionowo modyfikowanym poli(tereftalanem etylenu), zawierającym w łańcuchach mery jonowe – reszty kwasu 5-sulfotereftalowego (H-X/SPET, X – stopień sulfonowania PET) lub jego soli (Me-X/SPET; Me = Li, Na, K, Cs) w ilości od 1,9 do 10,1 % mol. oraz mostki diglikolowe (DEG) w ilości od 2,7 do 7,7 % mol. Prace wcześniejsze obejmowały badania właściwości termicznych [7], morfologii [8], krystalizacji ze stopu w warunkach izotermicznych [9] oraz asocjacji grup sulfonowych w polimerach H-X/SPET i Me-X/SPET metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), spektroskopii w podczerwieni, ^{23}Na NMR oraz szeroko- i wąskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego [8, 10–12].

Głównym celem prezentowanej pracy jest ocena wpływu rodzaju i stężenia grup jonowych obecnych w anionowo modyfikowanym poli(tereftalanie etylenu) na parametry procesu nieizotermicznej krystalizacji ze stopu, jak również wpływu budowy chemicznej łańcucha na podstawowe parametry procesu topnienia modyfikowanego PET.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań był anionowo modyfikowany poli(tereftalan etylenowy) [K-X/SPET – wzór (I)], zawierający odpowiednio X = 1,9, 2,9, 4,4 i 10,1 % mol. grup jonowych ($-\text{SO}_3\text{K}$), zsyntetyzowany w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi oraz poli(tereftalan etylenu) (PET), wyprodukowany w ZWCh „Elana” w Toruniu, stanowiący próbkę odniesienia. Zawartość grup funkcyjnych w poszczególnych polimerach (tabela 1) oznaczono zgodnie z metodyką opisaną w [13]. Badaniom poddano



również serię kopoliestrów Me-10,1/SPET (Me = Li, Na, Cs), kopolioester K-10,1/SPET zawierający końcowe grupy karboksylowe w postaci soli potasowej (K-10,1/SPET/COOK), oraz sulfonowany poli(tereftalan etylenu) H-X/SPET, zawierający odpowiednio 1,9 i 10,1 % mol. grup $-\text{SO}_3\text{H}$. Kopolioestry Me-10,1/SPET, H-X/SPET i K-10,1/SPET/COOK otrzymano z K-X/SPET w wyniku wymiany jonowej prowadzonej w środowisku niewodnym [11]. Polimery przemysłowe oczyszczano zgodnie z procedurą opisaną w [9].

Metody badań

Oznaczanie parametrów nieizotermicznej krystalizacji ze stopu metodą DSC

Rejestrację egzoterm nieizotermicznej krystalizacji ze stopu badanych polimerów przeprowadzono stosując różnicowy kalorymetr skaningowy typu PL-DSC, (Polymer Laboratories Ltd., Epsom, Wielka Brytania). Do kalibracji aparatu użyto wzorcowego preparatu indu ($\Delta H_m = 28,46 \text{ J/g}$, $T_m = 429,99 \text{ K}$). Szybkość przepływu azotu nad próbką wynosiła $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Rejestracji egzoterm krystalizacji dokonano zgodnie z programem obejmującym: (i) ogrzewanie próbki w komorze kalorymetru z szybkością 10 K/min , od temperatury 298 K do temperatury wyższej o $\sim 15 \text{ K}$ od odpowiadającej zakończeniu procesu topnienia próbki T_m^2 , (ii) wygrzewanie stopionej próbki w temperaturze $T_m^2 + 15 \text{ K}$ w ciągu 5 min , (iii) chłodzenie stopionej próbki od $T_m^2 + 15 \text{ K}$ do temperatury 298 K z szybkością R_c , odpowiednio, $2, 4, 5, 8, 10, 50 \text{ K/min}$. Zarejestrowane egzotermie stanowiły podstawę oznaczeń takich parametrów, jak: temperatura odpowiadająca zapoczątkowaniu krystalizacji (T_c^1), jej maksymalnej prędkości (T_c^{maks}) i jej zakończeniu (T_c^2), entalpia krystalizacji (ΔH_c), względny stopień krystaliczności (X_t) oraz połowkowy czas krystalizacji ($t_{0,5}$). Za temperaturę krystalizacji

T a b e l a 1. Skład chemiczny, średnia masa molowa i średnia ilość ogniw merowych w sekwencji zdolnej do krystalizacji, w PET i w jonowych kopolioestrach

T a b l e 1. Chemical composition, average molar mass and average length of crystallizable sequences in PET and ionic polyesters

Polimer	Zawartość grup $-\text{SO}_3\text{K}$, % mol.	Zawartość mostków DEG ^{*)} , % mol.	Ogólne stężenie komerów, % mol.	Średnia liczba ogniw merowych w sekwencji zdolnej do krystalizacji	$\bar{M}_V^{**)$, g/mol
PET	0	1,3	1,3	39,0	16 780
K-1,9/SPET	1,9	2,7	4,6	11,4	18 100
K-2,9/SPET	2,9	3,0	5,9	9,0	14 280
K-4,4/SPET	4,4	4,3	8,7	6,3	12 280
K-10,1/SPET	10,1	7,7	17,5	3,5	10 110

^{*)} DEG – glikol dietylenowy. ^{**)} Dane producenta.

polimeru przyjęto temperaturę odpowiadającą maksimum egzotermu krystalizacji T_c^{maks} . W temperaturze T_c^1 następuje odchylenie od linii podstawowej, natomiast w temperaturze T_c^2 powrót do linii podstawowej. Entalpię krystalizacji $\Delta H_{c,r}$ polimeru obliczano z równania:

$$\Delta H_{c,r} = \frac{A_{c,s} m_r \Delta H_{c,r}}{A_{c,r} m_s} \quad (1)$$

gdzie: $\Delta H_{c,r}$ – entalpia krystalizacji wzorca (indu), $A_{c,s}$ i $A_{c,r}$ – powierzchnia egzotermu krystalizacji, odpowiednio, próbki i wzorca, m_s i m_r – masa, odpowiednio, próbki i wzorca.

Względny stopień krystaliczności polimeru X_t , osiągnęty po czasie krystalizacji t , obliczano ze wzoru:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dt} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dt} \right) dT} \quad (2)$$

gdzie: T_0 i T_∞ – temperatura, odpowiednio, początku i zakończenia procesu krystalizacji.

Licznik równania (2) odpowiada powierzchni pod pikiem krystalizacji od chwili rozpoczęcia procesu krystalizacji ($t = 0$) do czasu t . Powierzchnia ta jest proporcjonalna do masy polimeru, który uległ krystalizacji w czasie t . Połówkowy czas krystalizacji próbki $t_{0,5}$, tzn. czas, po upływie którego względny stopień krystaliczności osiąga wartość 0,5, wyznaczono wykorzystując zależność $X_t = f(t)$.

Oznaczenie parametrów procesu topnienia metodą DSC

Rejestracji endoterm topnienia dokonano według programu obejmującego analogiczne etapy jak scharakteryzowane powyżej w przypadku analizy procesu krystalizacji, z tym, że na etapie (iii) stopioną próbkę polimeru chłodzono z szybkością $R_c = 10$ K/min, natomiast na kolejnym etapie (iv) ogrzewano ją w komorze kalorymetru z taką samą szybkością ($R_h = 10$ K/min), od temperatury 298 K do temperatury $T_m^0 + 15$ K.

Za temperaturę topnienia próbki przyjęto wartość odpowiadającą maksimum głównego pikę topnienia T_m^{maks} . Entalpię topnienia ΔH_m obliczano z równania (3):

$$\Delta H_m = \frac{A_{m,s} m_r \Delta H_{m,r}}{A_{m,r} m_s} \quad (3)$$

gdzie: $\Delta H_{m,r}$ – entalpia topnienia wzorca, $A_{m,s}$ i $A_{m,r}$ – powierzchnia endotermu topnienia, odpowiednio, próbki i wzorca, m_s i m_r – masa, odpowiednio, próbki i wzorca.

Stopień krystaliczności polimeru (X , %) wyznaczano z zależności:

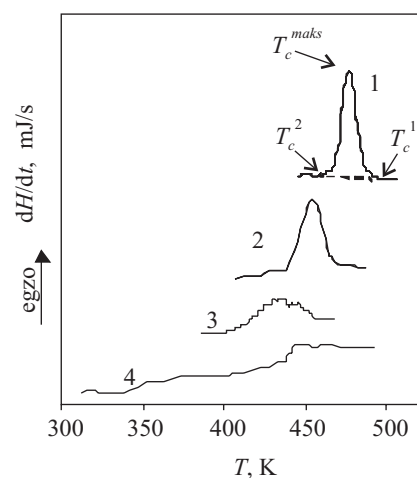
$$X = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cc}|}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (4)$$

gdzie: ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji polimeru, ΔH_m^0 – entalpia topnienia wzorca (PET) o stopniu krystaliczności równym 100% ($\Delta H_m^0 = 117,65$ J/g).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Temperatura i entalpia nieizotermicznej krystalizacji K-X/SPET i PET

Na rys.1 zamieszczono krzywe nieizotermicznej krystalizacji ze stopu kopolimerów K-X/SPET i PET, zarejestrowane metodą DSC z szybkością chłodzenia $R_c = 10$ K/min. W przyjętych warunkach próbka K-10,1/SPET nie krystalizuje, a największą zdolność do krystalizacji wykazuje PET. Tabela 2 przedstawia wartości liczbowe temperatury T_c^1 , T_c^{maks} i T_c^2 kopolimerów K-X/SPET chłodzonych ze stopu z szybkością $R_c = 5$ K/min oraz entalpie



Rys. 1. Krzywa nieizotermicznej krystalizacji kopolimerów: PET (1), K-1,9/SPET (2), K-2,9/SPET (3), K-10,1/SPET (4) chłodzonych ze stopu z szybkością $R_c = 10$ K/min

Fig. 1. Non-isothermal crystallization curves of the copolymers cooled at $R_c = 10$ K/min: PET (1), K-1,9/SPET (2), K-2,9/SPET (3), and K-10,1/SPET (4)

krystalizacji ΔH_c kopolimerów chłodzonych z różną szybkością. Wartości T_c^1 i T_c^2 wyznaczają zakres temperatury, w którym przebiega krystalizacja, a wartość T_c^{maks} wskazuje temperaturę, w której proces krystalizacji przebiega najszybciej. Aby zainicjować proces krystalizacji polimerów łatwo krystalizujących należy je w niewielkim stopniu przehłodzić. W przypadku polimerów trudno krystalizujących różnica ($T_m^0 - T_c^{maks}$) lub ($T_m^0 - T_c^1$), gdzie T_m^0 oznacza równowagową temperaturę topnienia polimeru, jest duża. Ciepło wydzielone w procesie krystalizacji ΔH_c jest wprost proporcjonalne do pola powierzchni pod egzotermą krystalizacji i zależy zarówno od masy fazy krystalicznej powstającej w trakcie chłodzenia stopionej próbki, jak i doskonałości tej fazy. Jak wskazują dane (por. tabela 2), wartości temperatury oraz entalpii krystalizacji polimerów modyfikowanych K-X/SPET są znacznie mniejsze niż wartości odpowiadające próbce niemodyfikowanego PET i maleją ze wzrostem udziału komonomerów (tzn. merów jonowych i mostków DEG) w łań-

cuchach. Kopoliester K-10,1/SPET przy zastosowanej szybkości chłodzenia nie krystalizuje.

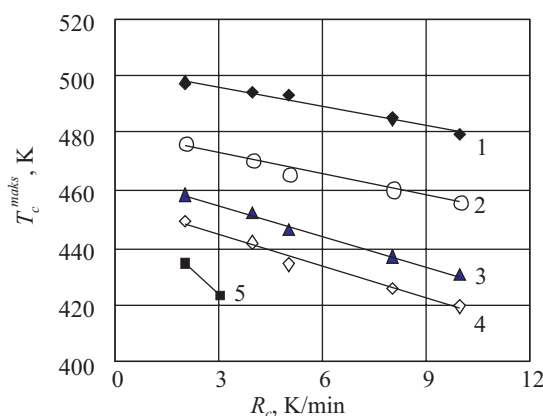
Tabela 2. Wartości temperatury T_c^1 , T_c^{maks} , T_c^2 oraz entalpia ΔH_c nieizotermicznej krystalizacji ze stopu PET i K-X/SPET

Table 2. Values of T_c^1 , T_c^{maks} and T_c^2 and enthalpy ΔH_c of non-isothermal crystallization from the melt for PET and K-X/SPET

Poli- ester	R_c , K/min						
	5			2	5	10	50
	T_c^1 , K	T_c^{maks} , K	T_c^2 , K	ΔH_c , J/g			
PET	505,0	493,3	474,9	62,5	51,9	43,0	37,5
K-1,9/SPET	478,4	466,4	451,0	56,2	45,7	32,4	*)
K-2,9/SPET	457,7	445,7	411,0	45,1	35,1	25,6	*)
K-4,4/SPET	440,5	434,4	397,4	16,6	10,9	12,1	*)
K-10,1/SPET	*)	*)	*)	8,2	*)	*)	*)

*) Polimer nie krystalizuje.

Badania wykazały, że parametry procesu krystalizacji każdego z badanych poliesterów zależą w dużym stopniu od szybkości chłodzenia stopu R_c . Wzrost R_c powoduje przesunięcie temperatury T_c^1 , T_c^{maks} i T_c^2 w zakres niższych wartości (im większa szybkość chłodzenia stopu, tym niższa temperatura początku i końca procesu krystalizacji) oraz zmianę wartości entalpii krystalizacji ΔH_c . Rysunek 2 ilustruje zależność T_c^{maks} od szybkości chłodzenia R_c stopionych próbek PET i K-X/SPET, wyniki zestawione w tabeli 2 obrazują natomiast wpływ R_c na wartość ΔH_c próbek tej samej serii. W warunkach szybkości chłodzenia rzędu 50 K/min, jedynie PET wykazuje zdolność do krystalizacji. Potwierdzeniem różnej zdolności do krystalizacji poszczególnych kopoliesterów oraz PET są także różnice stopnia przechłodzenia $\Delta T = T_m^0 - T_c^{maks}$, niezbędnego do zainicjowania nieizotermicznej krystalizacji polimeru ze stopu. W przypadku K-X/SPET jest on o 13–32 K wyższy od stopnia przechłodzenia PET (tabela 3).



Rys. 2. Wpływ szybkości chłodzenia próbki na temperaturę nieizotermicznej krystalizacji ze stopu: PET (1), K-1,9/SPET (2), K-2,9/SPET (3), K-4,4/SPET (4), K-10,1/SPET (5)

Fig. 2. Influence of cooling rate on temperature of non-isothermal crystallization from the melt for PET (1), K-1.9/SPET (2), K-2.9/SPET (3), K-4.4/SPET (4), and K-10.1/SPET (5)

Przyczyną obserwowanych różnic jest zakłócenie znacznej symetrii łańcucha poliestrowego, spowodowane obecnością zarówno komerów z grupami jonowymi, jak i mostków diglikolowych. Dodatkowym czynnikiem ograniczającym zdolność badanych jonowych kopoliesterów do krystalizacji jest asocjacja grup jonowych prowadząca do powstawania multipletów i klastrów stanowiących mostki sieciujące łańcuchy. Obecność agregatów jonowych w badanych polimerach jonowych potwierdziły nasze wcześniejsze badania [8, 10–12].

Tabela 3. Równowagowa temperatura topnienia (T_m^0) [9] i stopień przechłodzenia ΔT badanych poliesterów

Table 3. Equilibrium melting temperature (T_m^0) [9] and the undercooling (ΔT) for the studied polyesters

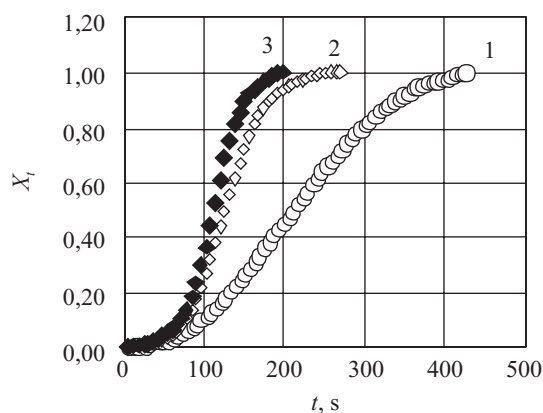
Poliester	T_m^0 , K	$\Delta T = T_m^0 - T_c^{maks}$ **, K
PET	541,1	61,4
K-1,9/SPET	530,3	74,0
K-2,9/SPET	528,2	97,5
K-4,4/SPET	513,6	93,8
K-10,1/SPET	*)	*)

*) Polimer nie krystalizuje.

**) T_c^{maks} oznaczone przy $R_c = 10$ K/min.

Półowkowy czas krystalizacji PET oraz K-X/SPET

Podstawą do wyznaczenia półowkowego czasu krystalizacji $t_{0,5}$ polimerów były krzywe zależności względnego stopnia krystaliczności X_t od czasu krystalizacji t . Na rys. 3 przedstawiono przebieg zależności $X_t = f(t)$ dla K-1,9/SPET, w warunkach różnych szybkości chłodzenia stopu. Wyznaczony na ich podstawie półowkowy czas krystalizacji $t_{0,5}$ maleje ze wzrostem szybkości chłodzenia od wartości 213 do 111 s, co oznacza równocześnie wzrost szybkości krystalizacji polimeru. Analogiczną



Rys. 3. Względny stopień krystaliczności K-1,9/SPET chłodzonego ze stopu z szybkością R_c (K/min): 2 (1), 5 (2), 10 (3) w funkcji czasu

Fig. 3. Relative degree of crystallinity versus time for K-1.9/SPET crystallized non-isothermally from the melt at various cooling rates R_c [K/min]: 2 (1), 5 (2), and 10 (3)

zależność zaobserwowano w odniesieniu do wszystkich polimerów serii K-X/SPET.

Wpływ asocjacji grup jonowych na parametry nieizotermicznej krystalizacji

Porównanie wartości T_c^{maks} , ΔH_c oraz $t_{0,5}$, uzyskanych w przypadku kopoliostrów Me-10,1/SPET (Me = Li, Na, Cs) oraz K-10,1/SPET/COOK (tabela 4), pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących wpływu asocjacji grup jonowych na wskaźniki krystalizacji badanych kopolimerów. Jak wynika z prezentowanych danych, w warunkach szybkości chłodzenia $R_c = 10$ K/min, procesowi krystalizacji ulega kopoliester w postaci wodorowej, sodowej i cezowej, zaś kopolimery Li-10,1/SPET i K-10,1/SPET nie krystalizują. Prawdopodobną przyczyną braku zdolności do krystalizacji tych związków jest

Me-10,1/SPET, usieciowanie struktury polimerowej poprzez wiązania wodorowe jest bowiem słabsze niż poprzez wiązania jonowe.

W tabeli 4 zestawiono wartości $t_{0,5}$ odpowiadające PET, H-1,9/SPET, H-10,1/SPET oraz Me-10,1/SPET (Me = Li, Na, K, Cs) i K-10,1/SPET/COOK. Polimery jonowe Me-10,1/SPET charakteryzują się takim samym ułamkiem grup funkcyjnych i udziałem mostków diglikolowych w łańcuchu, zatem uzyskane wyniki wskazują, że rodzaj przeciwjonu w grupie sulfonowej (jego promień jonowy) i karboksylowej wywiera duży wpływ na szybkość krystalizacji, co wynika z różnic w sile oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy parami jonowymi. Jak wiadomo, od rodzaju przeciwjonu w grupie sulfonowej zależy oddziaływanie typu dipol-dipol pomiędzy parami jonowymi jonomeru a w konsekwencji siła mostków jonowych sieciujących łańcuchy [18–20]. Ponieważ asocjaty

T a b e l a 4. Wpływ rodzaju przeciwjonu w grupach funkcyjnych $-SO_3X$ i $-COOX$ na temperaturę T_c^{maks} , entalpię ΔH_c i czas połowkowy krystalizacji $t_{0,5}$ badanych poliostrów ($R_c = 10$ K/min)

T a b l e 4. The effect of counterion type in the $-SO_3X$ and $-COOX$ functional groups on crystallization temperature T_c^{maks} , enthalpy of crystallization ΔH_c and half-time of crystallization $t_{0,5}$ of the studied polyesters ($R_c = 10$ K/min)

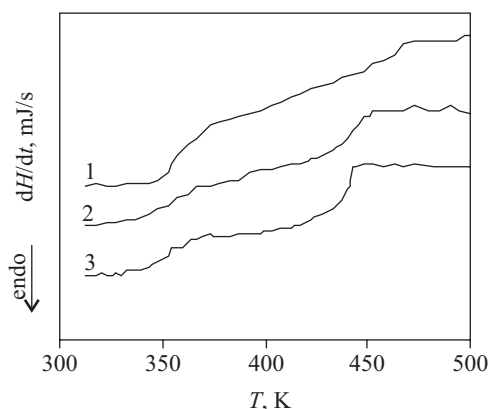
Polioester	r , Å [17]	T_c^{maks} , K	ΔH_c , J/g	$t_{0,5}$, s
PET		479,7	43,0	100,8
H-1,9/SPET	0,23*)	460,3	38,9	109,9
H-10,1/SPET	0,23*)	443,3	30,5	128,8
Li-10,1/SPET	0,76**)	***)	***)	***)
Na-10,1/SPET	1,02**)	435,1	15,5	146,3
K-10,1/SPET	1,38**)	**)	***)	***)
K-10,1/SPET/COOK	1,38**)	***)	***)	***)
Cs-10,1/SPET	1,67**)	437,2	20,1	135,8

*) Promień atomowy.

**) Promień jonowy.

***) Polimer nie krystalizuje.

obecność klastrów jonowych, a w konsekwencji silnie usieciowana struktura. Na krzywych chłodzenia Li-10,1/SPET i K-10,1/SPET wyraźnie widoczne są dwie przemiany szkliste (rys. 4). Przemiana w niższej temperaturze odpowiada multipletom, w wyższej zaś klastrom [14–16]. Przemianę szklistą odpowiadającą klastrom obserwuje się również na termogramie K-10,1/SPET/COOK, a jej szerokość — w porównaniu z szerokością przemiany szklistej próbek K-10,1/SPET i Li-10,1/SPET — sugeruje duży rozrzut wielkości klastrów, a także możliwą ich strukturalną niejednorodność, wynikającą z heteroasocjacji grup $-SO_3K$ i COOK. W warunkach $R_c = 50$ K/min jedynie PET, H-1,9/SPET i H-10,1/SPET charakteryzuje zdolność do nieizotermicznej krystalizacji ze stopu. Łańcuchy polimerowe w H-10,1/SPET wykazują lokalnie większą giętkość segmentalną niż



Rys. 4. Termogramy DSC kopoliostrów chłodzonych ze stopu z szybkością $R_c = 10$ K/min: K-10,1/SPET/COOK (1), Li-10,1/SPET (2), K-10,1/SPET (3)

Fig. 4. DSC thermograms recorded from the melt for copolymers cooled at $R_c = 10$ K/min: K-10,1/SPET/COOK (1), Li-10,1/SPET (2) and K-10,1/SPET (3)

jonowe ograniczają ruchliwość segmentalną, to lokalna ruchliwość krystalizujących segmentów pomiędzy merami jonowymi zmniejsza się wraz ze zmniejszaniem promienia przeciwjonu. Największą szybkość krystalizacji wykazuje jonomer w postaci wodorowej. Oddziaływania grup $-SO_3H$ poprzez wiązania wodorowe są bowiem słabsze od silnych oddziaływań jonowych pomiędzy grupami $-SO_3^-Me^+$. W przypadku słabszych wiązań sieciujących (mostków wodorowych) dyfuzja łańcuchów na granicy faz stop/krystalit jest bardziej dynamiczna, a w konsekwencji szybkość krystalizacji jest większa. Porównanie dwóch polimerów o różnej zawartości grup kwasowych, tzn. H-1,9/SPET i H-10,1/SPET, wskazuje, że pierwszy z nich krystalizuje szybciej. Krystalizacja H-1,9/SPET jest ułatwiona, gdyż gęstość usieciowania łańcuchów poprzez międzyłańcuchowe mostki wodorowe w tym kopoliostrze jest mniejsza.

Kinetyka nieizotermicznej krystalizacji K-X/SPET oraz PET ze stopu

Problematyce krystalizacji polimerów w warunkach nieizotermicznych poświęcono wiele publikacji referujących zarówno rozważania teoretyczne [21–25], jak i prace doświadczalne [23–29]. Opracowano szereg metod oznaczania parametrów kinetycznych procesu nieizotermicznej krystalizacji polimerów ze stopu [23, 30–38], przy czym większość z nich opiera się na równaniu Avramiego. W niniejszych badaniach wykorzystano metody: Khanna'y [36] oraz Liu i współpr. [37].

W metodzie Khanna'y [36] o szybkości krystalizacji polimerów wnioskuje się na podstawie tzw. „współczynnika szybkości krystalizacji” CRC (*crystallization rate coefficient*), zdefiniowanego jako zmiana szybkości chłodzenia stopionej próbki wymagana do zmiany przechłodzenia stopu polimeru o 1 K. Im polimer szybciej krystalizuje, tym odpowiadająca mu wartość CRC jest większa. CRC oblicza się ze współczynnika kierunkowego prostoliniowej zależności $R_c = f(T_c^{maks})$ [zależność odwrotną, tzn. $T_c^{maks} = f(R_c)$ przedstawiono wcześniej na rys. 2]. Jak wynika z tabeli 5, wartości CRC odnoszące się do PET i K-4,4/SPET są równe, odpowiednio, 26,0 i 15,9 1/h, co dodatkowo świadczy o większej szybkości krystalizacji PET niemodyfikowanego niż modyfikowanego.

Liu i współpr. [37] do opisu kinetyki nieizotermicznej krystalizacji zaproponowali równanie kinetyczne będące połączeniem równania Avramiego (5), używanego do opisu kinetyki krystalizacji izotermicznej i równania Ozawy (6) [30], będącego efektem rozszerzenia teorii Avramiego do opisu krystalizacji nieizotermicznej.

$$\log \{-\ln[1 - X_t]\} = \log Z_t + n \log t \quad (5)$$

$$\log \{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K(T) + m \log R_c \quad (6)$$

gdzie: X_t – względny stopień krystaliczności osiągniany przez krystalizujący polimer w czasie t , Z_t – stała szybkość wzrostu, n – eksponent Avramiego, $X(T)$ – względny stopień krystaliczności w temperaturze T , $K(T)$ – parametr kinetyczny w temperaturze T , m – eksponent Ozawy, R_c – szybkość chłodzenia.

W przypadku krystalizacji nieizotermicznej pomiędzy czasem t i temperaturą T (w czasie t) istnieje relacja

$$t = (T_c^0 - T) / R_c \quad (7)$$

gdzie: T_c^0 – temperatura początku krystalizacji ($t = 0$).

Wykorzystując równanie (7) i łącząc równania (5) i (6) otrzymuje się zależności:

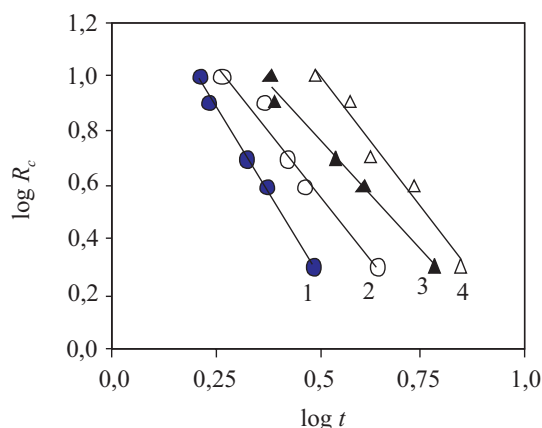
$$\log K(T) - m \log R_c = \log Z_t + n \log t \quad (8)$$

$$\log R_c = (1/m) \log [K(T)/Z_t] - (n/m) \log t \quad (9)$$

$$\log R_c = \log F(T) - b \log t \quad (10)$$

gdzie: $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$ oraz $b = n/m$.

Zgodnie z równaniem (10), dla ustalonej wartości stopnia krystaliczności wykres zależności $\log R_c$ w funkcji $\log t$ jest linią prostą o nachyleniu $(-b)$, przecinającą oś rzędnych w punkcie $\log F(T)$. Parametr $F(T)$ reprezentuje



Rys. 5. Wykres zależności $\log R_c$ w funkcji $\log t$: PET (1), K-1,9/SPET (2), K-2,9/SPET (3), K-4,4/SPET (4) ($X_t = 0,5$)
Fig. 5. Plot of $\log R_c$ versus $\log t$ for: PET (1), K-1.9/SPET (2), K-2.9/SPET (3) and K-4.4/SPET (3) ($X_t = 0.5$)

szybkość z jaką należy ochłodzić stopioną próbkę polimeru, tak aby w jednostce czasu osiągnąć zamierzoną wartość stopnia krystaliczności X_t . Jeśli bowiem $t = 1$, to przy ustalonym X_t spełniona jest zależność $\log R_c = \log F(T)$, gdy zaś $X_t = \text{const.}$, wartość $F(T)$ jest odwrotnie proporcjonalna do szybkości krystalizacji polimeru [27]. Przebieg zależności $\log R_c = f(\log t)$ badanych polimerów przedstawiono na rys. 5, natomiast obliczone na ich podstawie parametry kinetyczne $F(T)$ oraz b zestawiono w tabeli 5. Można zauważyć, że w przypadku takich samych wartości X_t , parametr $F(T)$ jak również szybkość nieizotermicznej krystalizacji ze stopu maleje ze wzrostem udziału komerów jonowych w łańcuchu kopoliestru.

Tabela 5. Parametry kinetyczne: CRC, b i $F(T)$ badanych poliesterów ($X_t = 0,5$)

T a b l e 5. The kinetic parameters CRC, b and $\log F(T)$ for the studied polyesters ($X_c = 0.5$)

Parametr kinetyczny	PET	K-1,9/SPET	K-2,9/SPET	K-4,4/SPET	K-10,1/SPET
CRC, 1/h	26,0	23,4	16,9	15,9	*)
b	2,50	1,93	1,64	1,95	*)
$\log F(T)$	1,50	1,53	1,59	1,98	*)

*) Polimer nie krystalizuje w zakresie $R_c = 2-50$ K/min.

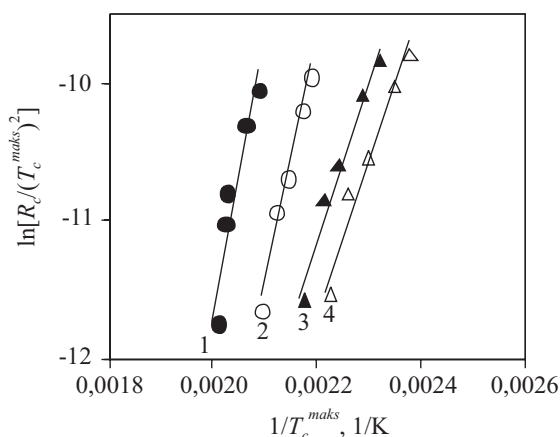
Energia aktywacji krystalizacji K-X/SPET oraz PET

Energię aktywacji E_a procesu nieizotermicznej krystalizacji K-X/SPET ze stopu obliczono wykorzystując zależność $T_c^{maks} = f(R_c)$ i równanie Kissingera (11) [39]:

$$d(\ln[R_c / (T_c^{maks})^2])d(1/T_c^{maks}) = -E_a/R \quad (11)$$

gdzie: R – stała gazowa.

Dla każdego z kopoliestrów obliczono współczynnik nachylenia prostoliniowej zależności $\ln[R_c / (T_c^{maks})^2] =$



Rys. 6. Wykres zależności $\ln[R_c/(T_c^{maks})^2]$ w funkcji $f(1/T_c^{maks})$: PET (1), K-1,9/SPET (2), K-2,9/SPET (3), K-4,4/SPET (4)
Fig. 6. Plot of $\ln[R_c/(T_c^{maks})^2]$ versus $(1/T_c^{maks})$ for: PET (1), K-1.9/SPET (2), K-2.9/SPET (3) and K-4.4/SPET (4)

$f(1/T_c^{maks})$ (rys. 6) a następnie wartość E_a (tabela 6). Uzyskane dane potwierdzają wcześniejsze wnioski — zdolność kopoliostrów K-X/SPET do krystalizacji jest mniejsza niż PET i maleje wraz z rosnącym molowym udziałem komerców jonowych w łańcuchach.

T a b e l a 6. Energia aktywacji E_a nieizotermicznej krystalizacji PET oraz K-X/SPET ze stopu

T a b l e 6. Activation energy of non-isothermal crystallization from the melt for PET and K-X/SPET

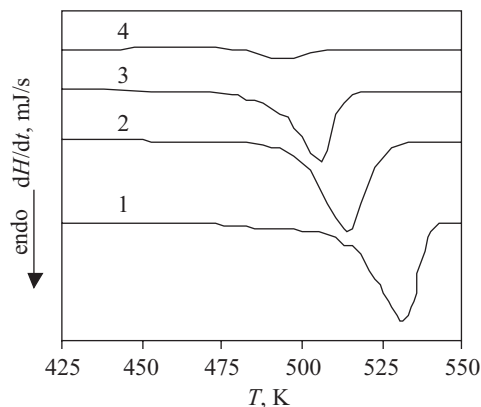
Poliester	PET	K-1,9/SPET	K-2,9/SPET	K-4,4/SPET	K-10,1/SPET
E_a , J/mol	-167,6	-146,6	-97,2	-88,5	*)

*) Polimer nie krystalizuje w badanym zakresie $R_c = 2-50$ K/min.

Energia aktywacji procesu krystalizacji ze stopu (E_a) pozwala na przewidywanie zdolności polimeru do krystalizacji w przyjętych warunkach doświadczalnych. Im większa jest wartość E_a , tym zdolność polimeru do krystalizacji jest mniejsza [40]. W przypadku badanych polimerów sieć krystalograficzną najłatwiej tworzą symetrycznie zbudowane łańcuchy PET, łańcuchy kopoliostrów wykazują natomiast symetrię zakłóconą obecnością grup jonowych i są też częściowo usieciowane na skutek asocjacji tych grup.

Topnienie badanych polimerów

Na rys. 7 przedstawiono przebieg endoterm topnienia PET i K-X/SPET. W celu przeanalizowania wpływu zarówno składu chemicznego łańcucha poliestru, jak i szybkości chłodzenia stopionej próbki R_c , na parametry topnienia badanych polimerów oznaczono wartości temperatury T_m^1 i T_m^{maks} , odpowiadające temperaturze zapoczątkowania procesu topnienia oraz temperaturze, w



Rys. 7. Endotermie topnienia poliostrów zarejestrowane z szybkością $R_h = 10$ K/min (próbki uprzednio chłodzone ze stopu z $R_c = 10$ K/min): PET (1), K-1,9/SPET (2), K-2,9/SPET (3), K-10,1/SPET (4)

Fig. 7. Successive melting endotherms recorded for: PET (1), K-1.9/SPET (2), K-2.9/SPET (3) and K-10.1/SPET (4) at $R_h = 10$ K/min ($R_c = 10$ K/min)

której szybkość jest maksymalna, entalpię topnienia ΔH_m oraz stopień krystaliczności X. Wyniki oznaczeń dla $R_c = 10$ i 50 K/min zestawiono w tabeli 7. Wartości T_m^1 i T_m^{maks} oraz ΔH_m wyraźnie zależą od składu chemicznego poliestru i szybkości chłodzenia stopionej w aparacie DSC próbki i maleją ze wzrostem R_c . Jest to zgodne z lamelarną strukturą badanych polimerów. W warunkach większych szybkości chłodzenia stopu tworzą się cieńsze i mniej doskonałe lamelle, które topią się w niższej tempe-

T a b e l a 7. Parametry procesu topnienia PET, K-X/SPET i K-10,1/SPET/COOK

T a b l e 7. Melting process parameters for PET, K-X/SPET and K-10.1/SPET/COOK

Poliester	R_c K/min	T_m^{maks} K	T_m^1 K	ΔH_m J/g	X, %
PET	10	523,1	497,5	44,9	38,2
	50	531,2	490,0	37,6	32,0
K-1,9/SPET	10	516,0	474,8	34,7	29,5
	10	505,8	471,3	28,4	24,1
K-2,9/SPET	50	504,8	*)	≈17	0***)
	10	492,7	*)	24	≈20
K-4,4/SPET	50	489,2	*)	≈4	≈1
	10	496,2	*)	≈5	0***)
K-10,1/SPET	50	**)	**)	**)	**)
	10	494,6	*)	≈3	0
H-10,1/SPET	10	496,3	463,1	30,0	25,5
Li-10,1/SPET	10	492,8	*)	≈1	0***)
Na-10,1/SPET	10	493,2	445,1	31,5	26,4
Cs-10,1/SPET	10	481,0	453,2	28,1	23,9

*) Wartość niemożliwa do określenia, gdyż proces topnienia nakłada się na proces krystalizacji.

**) Polimer nie krystalizuje.

***) Próbka amorficzna.

raturze niż te z fazą krystaliczną lepiej wykształconą, powstającą w trakcie wolnego chłodzenia stopu. Duża szybkość chłodzenia prowadzi do ukształtowania się struktury amorficznej. Dane przedstawione w tabeli 7 wskazują również na odmienne wartości parametrów topnienia próbek Me-10,1/SPET. Różnice te, podobnie jak obserwowane wcześniej w przypadku procesu krystalizacji, potwierdzają wpływ zarówno budowy chemicznej łańcucha poliestru, jak i wykazanej przez nas wcześniej, asocjacji grup jonowych [10–12] na przebieg procesu topnienia badanych polimerów.

PODSUMOWANIE

Prowadzona metodą różnicowej kalorymetrii skaninowej analiza procesów nieizotermicznej krystalizacji ze stopu oraz topnienia anionowo modyfikowanego poli(tereftalanu etyleny) wskazuje na istotny wpływ budowy chemicznej łańcucha modyfikowanego PET na jego zdolność do krystalizacji. Kinetyka krystalizacji, jak również energia aktywacji tego procesu, są funkcją składu chemicznego poliestru. Proces krystalizacji poliestrów jonowych w warunkach nieizotermicznych w znacznym stopniu zależy od asocjacji grup jonowych do postaci agregatów. Multiptyety i klastery jonowe stanowią mostki sieciujące strukturę, w stopniu uniemożliwiającym proces krystalizacji próbek Li-10,1/SPET i K-10,1/SPET. Wszystkie parametry krystalizacji są zależne również od warunków, w których przebiega proces krystalizacji ze stopu (np. od szybkości chłodzenia stopu). Przebieg procesu topnienia pozostający w ścisłym związku z morfologią formowanych ze stopu próbek, potwierdza wpływ merów jonowych na zahamowanie (w stosunku do szybkości krystalizacji czystego PET) procesu krystalizacji w anionowo modyfikowanym poli(tereftalanie etyleny).

LITERATURA

- Hu Y. S., Baer A. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 1629.
- Kint D. P. R., Rude E., Llores J., Munoz-Guerra S.: *Polymer* 2002, **43**, 7529.
- Lee S. W., Ree M., Park C. E., Jung Y. K., Park C.-S., Jin Y. S., Bae D. C.: *Polymer* 1999, **40**, 7137.
- Orler B. E., Moore R. B.: *Macromolecules* 1994, **27**, 4774.
- Liu X., Li Ch., Xiao Y., Zhang D., Zeng W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 2493.
- Chisholm B. J., Richards W. D., Banach T. E., Soloveichik S., Kelley J. F., Bradtke G. R., Dhawan S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 4762.
- Ostrowska-Gumkowska B.: *Eur. Polym. J.* 1994, **30**, 875.
- Włochowicz A., Ślusarczyk Cz., Narebska A., Szymański G.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1992, **31**, 239.
- Ostrowska-Gumkowska B., Ostrowska-Czubenko J.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 2008, **47**, 675.
- Ostrowska-Gumkowska B., Ostrowska-Czubenko J.: *Eur. Polym. J.* 1988, **24**, 803.
- Ostrowska-Czubenko J., Ostrowska-Gumkowska B.: *Eur. Polym. J.* 1988, **24**, 65.
- Ostrowska-Gumkowska B., Ostrowska-Czubenko J.: *Pol. J. Appl. Chem.* 2009, **53**, 161.
- Ostrowska J., Ostrowska-Gumkowska B., Rybińska D., Szymański G.: *Acta Polym.* 1985, **36**, 691.
- Suchocka-Gałaś K.: *Eur. Polym. J.* 1994, **30**, 609.
- Suchocka-Gałaś K.: *Eur. Polym. J.* 1989, **25**, 1291.
- Kanamoto T., Hatsuya I., Ohoi M., Tanaka K.: *Makromol. Chem.* 1975, **176**, 3497.
- „Handbook of Chemistry and Physics” (red. Lide D. R., Haynes W. M.), 90th Ed. (2009–2010), CRC Press, Boca Raton 2009.
- Orler E. B., Calhoun B. H. C., Moore R. B.: *Macromolecules* 1996, **29**, 5965.
- Ślusarczyk Cz., Włochowicz A.: *Polimery* 1997, **42**, 353.
- Ślusarczyk Cz., Włochowicz A.: *Polimery* 1997, **42**, 532.
- Sajkiewicz P.: *Prace IPPT PAN* 2003, **3**, 3.
- Przygocki W., Włochowicz A.: „Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006, rozdz. 6.
- Di Lorenzo M. L., Silvestre C.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 917.
- Kowalska B.: *Polimery* 2007, **52**, 87.
- Eder G.: „Non-isothermal Polymer Crystallization w: “Encyclopedia of Materials: Science and Technology” (red. Buschow K. H. J., Cahn R. W., Flemings M. C., Ilshner B., Kramer E. J., Mahajan S., Veyssièrè P.), Elsevier Ltd. 2001, str. 6213–6218.
- Liu M., Zhao Q., Wang Y., Zhang Ch., Mo Z., Cao S.: *Polymer* 2003, **44**, 2537.
- Zhao C., Zhang P., Yi L., Xu F., Wang X., Yong J.: *Polym. Test.* 2008, **27**, 412.
- Frąszczak Z., Królikowski B.: *Polimery* 2009, **54**, 132.
- Paukszta D., Borysiak S.: *Polimery* 2009, **54**, 126.
- Ozawa T.: *Polymer* 1971, **12**, 150.
- Jeziorny A.: *Polymer* 1978, **19**, 1142.
- Nadkarni V. M., Bulakh N. N., Jog J. P.: *Adv. Polym. Technol.* 1993, **12**, 73.
- Sajkiewicz P., Carpaneto L., Wasiak A.: *Polymer* 2001, **42**, 5365.
- Sajkiewicz P.: *Polimery* 2001, **46**, 764.
- Jog J. P.: *Polym. Rev.* 1995, **35**, 531.
- Khanna P.: *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 1615.
- Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 568.
- Acar I. A., Durmus A., Özgümüş S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **106**, 4180.
- Kissinger H. E.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1956, **57**, 217.
- Yang G. Z., Chen X., Wang W., Wang M., Liu T., Li C. Z.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2007, **45**, 976.

Otrzymano 4 V 2009 r.

Wersja skorygowana 23 III 2010 r.