

Andrzej Wasiak

**STRUKTURA I WŁASNOŚCI
WŁÓKIEN POLIESTROWYCH
FORMOWANYCH
Z DUŻYMI PRĘDKOŚCIAMI**

18 / 1981

WARSZAWA 1981

ISSN 0203-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 10 kwietnia 1981 r.

Zarejestrowana pod nr 18/1981



57095



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 140 egz. Ark. wyd. 1,6. Ark. druk. 2,5
Oddano do drukarni w maju 1981 r.
Nr zamówienia 280/0/81

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

<http://rcin.org.pl>



Andrzej Wasiak
Pracownik Fizyki Polimerów
IPPT PAN, Warszawa

5.53 - Polimery

STRUKTURA I WŁASNOŚCI WŁÓKIEŃ POLIESTROWYCH
FORMOWANYCH Z DUŻYMI PRĘDKOŚCIAMI

WSTĘP

Zwiększanie szybkości formowania włókna syntetycznego staje się w ostatnich czasach ważną domeną zmian technologicznych zachodzących w przemyśle. Wiązą się one przede wszystkim z perspektywami zwiększenia wydajności produkcji. Można również spodziewać się i innych konsekwencji.

Równolegle z czysto empirycznymi badaniami prowadzonymi dla potrzeb technologii pojawia się coraz więcej prac mających na celu analizę roli poszczególnych procesów fizycznych w kształtowaniu warunków w jakich ten proces przebiega. Badano więc wpływ szybkości formowania na naprężenie występujące we włóknie oraz rolę oporu powietrza¹. Badano również korelacje pomiędzy niektórymi parametrami formowania a pewnymi własnościami otrzymanych włókien²⁻⁴. Zwrócono również uwagę na pewne aspekty struktury włókna otrzymywanego w warunkach szybkiego formowania. Jako pierwszy Liska⁵ zauważył, że włókna poliestrowe formowane z prędkościami powyżej 4000m/min wykazują wyraźną krystaliczność i znaczną orientację kryształów. Podobne wyniki otrzymano również w innych laboratoriach^{6,7}. Z drugiej strony analiza wpływu warunków formowania na stopień krystaliczności

włókna poliestrowego, przeprowadzona dla małych szybkości formowania⁸ wykazała, że ze wzrostem szybkości formowania malał stopień krystaliczności włókna. Oznacza to, że w przypadku dużych szybkości formowania mamy do czynienia z jakościowo innym przebiegiem procesów kształtowania struktury włókna niż miało to miejsce przy małych prędkościach. Fakt ten pociąga za sobą konieczność prowadzenia dalszych badań mających na celu ilościowe powiązanie charakteru powstających struktur z warunkami formowania, a w perspektywie pełniejsze zrozumienie mechanizmu zachodzących w tych warunkach procesów fizycznych.

Fakt, że w procesach szybkiego formowania mamy do czynienia ze znacznie większymi naprężeniami niż te, które występują przy małych prędkościach formowania, sugerował istotną rolę orientacji molekularnej i jej wpływu na przebieg procesu krystalizacji w kształtowaniu różnic pomiędzy zachowaniem polimeru w obydwu typach procesów technologicznych. Ze względu na to w obecnej pracy zwrócono szczególną uwagę na równoległe wyznaczenie krystaliczności i orientacji molekularnej we włóknach otrzymywanych z różnymi prędkościami w zakresie dużych prędkości.

CEL PRACY

Celem obecnej pracy było zbadanie wpływu szybkości formowania na stopień krystaliczności oraz stopnie orientacji kryształów i segmentów makrocząsteczek we włóknach poliestrowych formowanych z dużymi prędkościami, oraz powiązanie wyników tych badań z wynikami pomiarów niektórych makroskopowych własności tych włókien, a także dokonanie przybliżonej analizy

przebiegu procesu krystalizacji w warunkach formowania badanych włókien.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Formowanie włókien

Formowanie próbek włókna poliestrowego z prędkościami w zakresie od 2000 do 5000 m/min zostało przeprowadzone przez firmę Teijin Ltd. w Japonii. Równolegle ze zmianą prędkości odbioru włókna zmieniano szybkość wytłaczania stopionej masy przez filierę tak by utrzymać stałą grubość włókna równą 3 den^{*)}. Charakteryzowanie struktury włókien przeprowadzono w IPPT stosując następujące metody.

Badania rentgenograficzne

Badania rentgenograficzne prowadzono przy użyciu fotograficznej rejestracji rozkładów ugiętego promieniowania rentgenowskiego, pochodzącego z lampy o anodzie miedzianej i przepuszczonego przez filtr Ni. Stosowano kamerę cylindryczną o średnicy 114 mm, wyposażoną w kolimator o średnicy 0.5 mm oraz mikrokamerę z preparatem wzorcowym, dającym refleks odniesienia na każdym z rentgenogramów. Wykorzystując ten refleks wszystkie rentgenogramy można było sprowadzić do wspólnej skali intensywności. Zamocowany w środku geometrycznym kamery uchwyt do preparatu o specjalnej konstrukcji umożliwiał obrót preparatu wokół wiązki pierwotnej promieniowania. Uchwytowi temu moż-

^{*)} grubość 1 den ma włókno, którego 9000 m waży 1 g.

na nadać ciągły ruch obrotowy, co zastosowane w czasie ekspozycji powoduje azymutalne uśrednienie rentgenogramu. Uzyskany w ten sposób rentgenogram włókna poliestrowego, jak wykazano to wcześniej⁹, wystarcza do oznaczenia stopnia krystaliczności włókna. W celu wykonania pomiarów, służących do wyznaczenia stopnia orientacji krystalitów we włóknie, wykonywano szereg rentgenogramów przy różnych położeniach azymutalnych, na podstawie których wyznaczano zależność intensywności poszczególnych refleksów od kąta azymutalnego. Czynniki orientacji poszczególnych płaszczyzn sieciowych oraz czynniki orientacji dla osi krystalograficznej "c" wyznaczano na podstawie metody aproksymacyjnej opracowanej wcześniej¹⁰.

Pomiary optyczne

Pomiary dwójłomności i niezależnie pomiary współczynników załamania światła w kierunkach równoległym i prostopadłym do osi włókna wyznaczano za pomocą mikroskopu polaryzacyjno-interferencyjnego produkcji PZO. Stosowano metodę pola prążkowego, przy czym pomiar różnicy dróg optycznych oraz niezależnie grubości włókna dokonywano dokładnie w tym samym miejscu włókna.

Pomiary gęstości

Gęstość włókien mierzono za pomocą kolumny z gradientem gęstości wypełnionej układem cieczy: n-heptan - czterochlorek węgla. Próbkę włókna w postaci miniaturowych motków poddawano odgazowaniu pod próżnią a następnie zalewano cieczą o składzie odpowiadającym cieczy znajdującej się w górnej części ko-

lumny. Tak przygotowane próbki przenoszono do kolumny gradientowej razem z cieczą. Gęstość próbek oznaczono na podstawie odczytania położenia próbki w kolumnie w stosunku do kalibrowanych pływaków.

Pomiary skurczu

Skurcz termiczny włókien formowanych z dużymi prędkościami mierzono przez zanurzenie próbki zawierającej pasemko włókien do termostатовanej kąpieli wodnej. Temperatura wody wynosiła 72°C, długość próbki mierzono przed zanurzeniem oraz po 60 min. przebywania w kąpieli.

Pomiary własności mechanicznych*)

Krzywe naprężenie-wydłużenie mierzono na maszynie firmy INSTRON typ TB w temperaturze pokojowej 20°C ± 1 i przy wilgotności względnej otoczenia R.H. = 65% ± 2 . Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono podstawowe charakterystyki mechaniczne: moduł Younga, granicę plastyczności, naturalny stosunek rozciągu oraz naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu.

Pomiary szybkości przechodzenia fali dźwiękowej wykonano na aparacie: Dynamic Modulus Tester PPM-5R firmy MORGAN, USA. Na podstawie zmierzonych wartości prędkości dźwięku wyliczano wartości modułu sonicznego dla poszczególnych włókien.

*)

Pomiary wykonano w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi.

Oznaczenie granicznej liczby lepkościowej*)

Pomiary lepkości roztworów polimeru sporządzonych z poszczególnych próbek włókna wykonano na wiskozymetrze Ubbelohde z kapilarą 0.1 w temp. 21°C. Jako rozpuszczalnik stosowano mieszaninę fenolu i czterochloroocianu 49.1% wag.

WYNIKI

1. Badania strukturalne

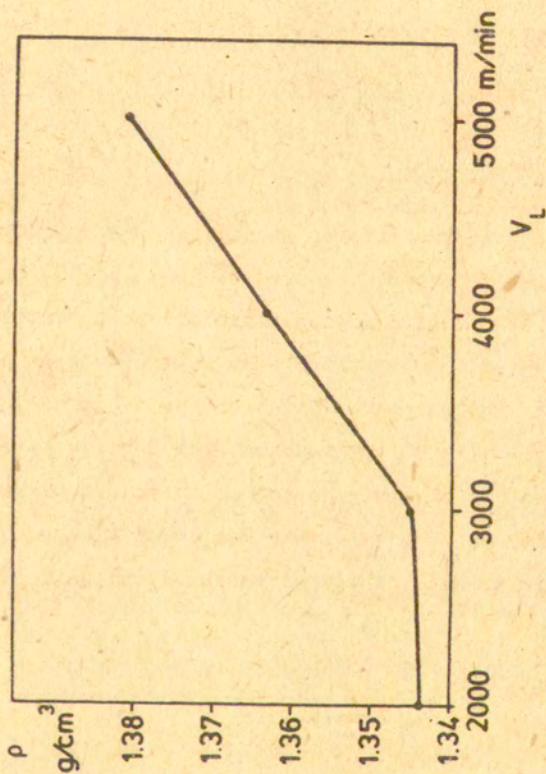
Na podstawie jakościowej analizy rentgenogramów uzyskanych z włókien formowanych z prędkościami od 2000 do 5000m/min stwierdzono, że stopień krystaliczności włókna wzrasta ze wzrostem prędkości odbioru. Do tego samego wniosku prowadzą wyniki pomiarów gęstości. Jak widać na rys.1 gęstość, ρ , stosunkowo mało zmienia się przy szybkościach formowania rzędu 2000 do 3000 m/min, po czym szybko rośnie. Wzrost ten świadczy o zwiększaniu się zawartości frakcji krystalicznej. Wstępną ocenę stopnia krystaliczności przeprowadzono na podstawie wzoru

$$x_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (1)$$

Rentgenogramy wykazują również stopniowe zawężanie się azymutalnej szerokości refleksów pochodzących od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych, obserwowane przy wzroście szybkości formowania. Dowodzi to zwiększania się orientacji

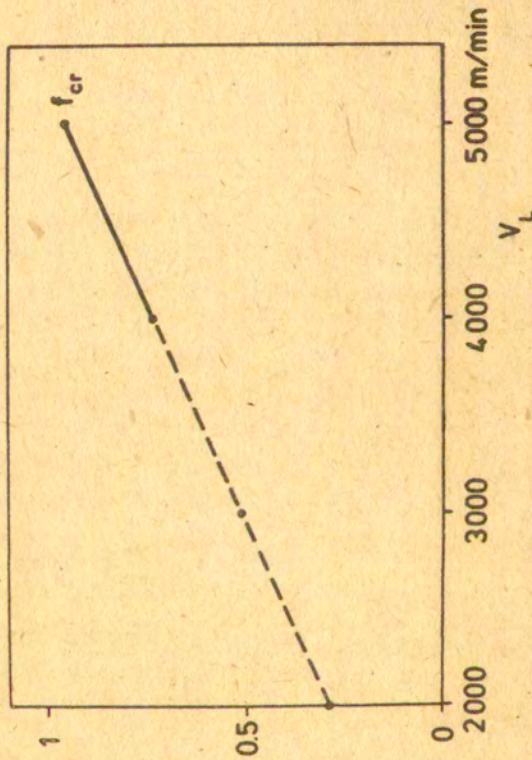
*)

Pomiary wykonano w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi



Rys. 1.

Zależność gęstości włókna poliestrowego od prędkości formowania



Rys.2.

Zależność rentgenograficznie wyznaczonego czynnika orientacji fazy kryształicznej od prędkości formowania włókna

krystalitów wraz ze wzrostem szybkości formowania. Na podstawie kształtu azymutalnego profilu linii dyfrakcyjnych wyznaczono¹⁰ czynnik orientacji osi c krystalitów

$$f_c = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \alpha \rangle - \frac{1}{2} \quad (2)$$

dla włókien formowanych z prędkościami 4000 i 5000 m/min. Ze względu na małą zawartość fazy krystalicznej, powodującą wyjątkowo małą intensywność linii dyfrakcyjnych na rentgenogramach włókien formowanych z mniejszymi prędkościami, zastosowanie do nich tej samej procedury nie było możliwe. Czynniki orientacji dla tych włókien wyznaczono więc na drodze ekstrapolacji danych uzyskanych dla wyższych prędkości (rys.2).

Zmiany orientacji polimeru w badanych włóknach można również zaobserwować na podstawie wyników pomiarów dwójłomności optycznej, która także wykazuje wzrost ze zwiększaniem się prędkości odbioru. Wyniki pomiarów gęstości, dwójłomności, czynnika orientacji krystalitów oraz grubości włókna zestawiono w tabeli 1. Jak widać, prawie wszystkie zamieszczone tam charakterystyki zmieniają się wraz ze zmianą szybkości odbioru. Jedynie grubość pozostaje praktycznie stała, co dowodzi poprawności przeprowadzenia doświadczeń (zakładano stałą grubość strugi). Niewielki spadek grubości obserwowany dla włókna formowanego z prędkością 5000 m/min jest prawdopodobnie związany z dużą zmianą gęstości, związaną z wysoką krystalicznością tego włókna, podczas gdy założona przy doborze warunków doświadczenia stała grubość dotyczy strugi stopionego polimeru przed jego krystalizacją.

Tabela 1.

Zestawienie wyników pomiarowych kilku charakterystyk dla włókien PET formowanych z różnymi prędkościami odbioru.

V_L m/min	ρ g/cm ³	x_v	φ μm	$\Delta n \cdot 10^3$	f_c
2000	1.3438	0.073	18.6	22.1	0.29
3000	1.3452	0.085	18.7	35.5	0.51
4000	1.3637	0.239	18.4	63.9	0.73
5000	1.3809	0.383	17.4	95.5	0.96

Zamieszczone w tabeli wyniki można było użyć do rozdzielenia wkładów pochodzących od orientacji fazy amorficznej i krystalicznej, obydwu wpływających na dwójłomność włókna. Dokonano tego w oparciu o równanie Stein'a¹¹ zakładając addytywność amorficznej i krystalicznej dwójłomności przy zaniedbaniu dwójłomności formy:

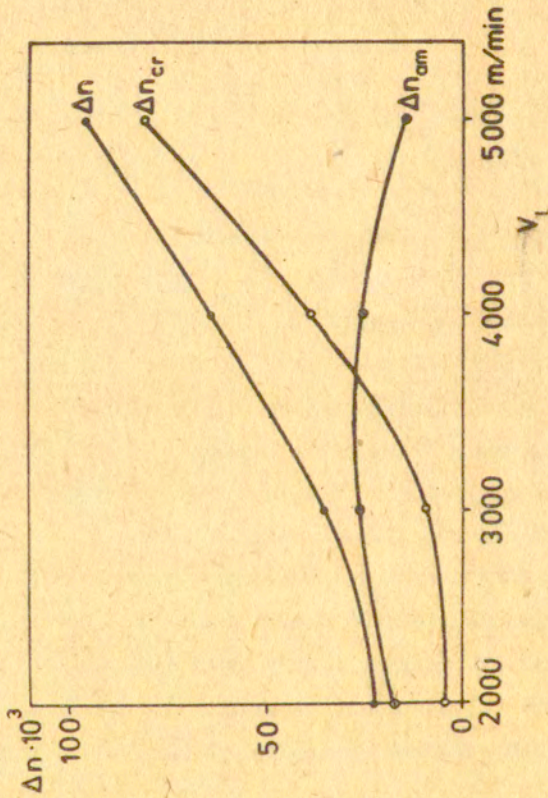
$$\Delta n = \Delta n_c + \Delta n_a = x_v \Delta_c f_c + (1-x_v) \Delta_a f_a \quad (3)$$

gdzie $\Delta_c = 0.220$ i $\Delta_a = 0.275$ są odpowiednio właściwymi dwójłomnościami kryształu i fazy amorficznej. Zależność dwójłomności całkowitej oraz jej poszczególnych składowych od szybkości formowania włókna przedstawiono na rys.3. Jak łatwo zauważyć zarówno dwójłomność całkowita jak i składowa odpowiadająca dwójłomności części krystalicznej rosną ze wzrostem prędkości formowania. Inaczej zachowuje się składowa pochodząca od części amorficznej. Wprawdzie zależność od prędkości formowania jest tu słabsza niż w przypadku udziału pochodzącego od fazy krystalicznej, lecz przechodzi ona przez wyraźne maksimum przy prędkości formowania rzędu 3000 m/min. Analogicznie zachowuje się również czynnik orientacji fazy amorficznej (por.tabela 2).

Niedawno Heuvel i Huisman⁶ wykazali, że gęstość fazy amorficznej zależy od czynnika orientacji podając dla PET wyrażenie

$$\rho_a = 1.336 + 9.4 \cdot 10^{-3} f_a \quad 4$$

W związku z tym do wyliczenia stopnia krystaliczności w/g wzoru (1) należałoby podstawiać gęstość fazy amorficznej obliczoną ze wzoru (4). Do obliczenia tej gęstości należy z kolei



Rys. 3.

Wpływ prędkości formowania na całkowitą dwójkomność optyczną, wódkna Δn oraz na udziały dwójkomności krystalicznej Δn_c i amorficznej Δn_a

Tabela 2

Wpływ zmian gęstości fazy amorficznej z orientacją na wartości stopnia krystaliczności i czynnika fazy amorficznej włókien formowanych z dużymi prędkościami.

V_L	bez poprawki		z poprawką	
	x_v	f_a	x_v	f_a
2000	0.073	0.068	0.060	0.071
3000	0.085	0.103	0.069	0.108
4000	0.239	0.121	0.225	0.130
5000	0.383	0.087	0.372	0.097

znać wartość czynnika orientacji fazy amorficznej, do wyznaczenia której potrzebujemy wartości stopnia krystaliczności, którą właśnie chcieliśmy wyznaczyć. W celu pokonania tej trudności opracowano program iteracyjny wyznaczający stopień krystaliczności a także czynnik orientacji fazy amorficznej metodą kolejnych przybliżeń. W wyniku zastosowania tej metody otrzymano wartości zestawione w tabeli 2. Jak widać uzyskane w ten sposób wartości stopnia krystaliczności są nieco niższe od przybliżonych wartości pierwotnych zestawionych w tabeli 1. Podobnie jak i tamte, wykazują one monotonicznie rosnącą zależność od prędkości formowania. Wyznaczone wartości czynnika orientacji amorficznej są z kolei nieco wyższe od pierwotnych i w dalszym ciągu wykazują istnienie maksimum orientacji amorficznej występujące przy prędkości formowania rzędu 4000 m/min. Znaczy to, że zmiana gęstości fazy amorficznej spowodowana przez orientację nie jest odpowiedzialna za kształt zależności czynnika orientacji fazy amorficznej od prędkości formowania włókna.

2. Badania własności makroskopowych

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań własności mechanicznych przy rozciąganiu. Z danych, zamieszczonych w tabeli wynika, że wszystkie zmierzone charakterystyki wykazują monotoniczną zależność od prędkości formowania. Tak więc moduł Younga, E , wyraźnie rośnie ze wzrostem prędkości formowania włókna, podobnie zachowuje się granica plastyczności, σ_y , naprężenie do zerwania, σ_b , oraz współczynnik wzmocnienia ($tg\beta$). Z kolei naturalny stopień rozciągu, R , i wydłużenie do zerwania, ϵ_b ,

Tabela 3

Zestawienie wyników badania własności mechanicznych
przy rozciąganiu włókien poliestrowych formowanych
przy dużych prędkościach

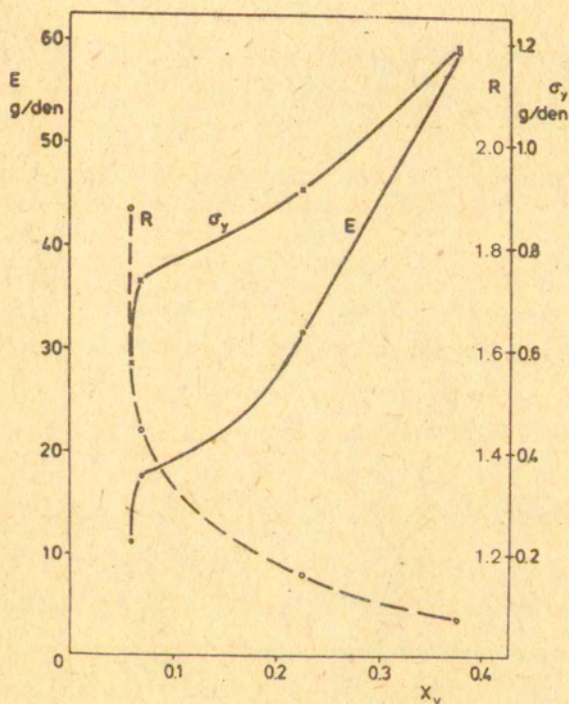
V_L m/min	E g/den	σ_y g/den	R -	σ_b g/den	ξ_b %	$\text{tg}\beta$ -
2000	11.1	0.57	1.87	2.38	220	0.65
3000	17.6	0.73	1.44	2.91	110	1.43
4000	31.8	0.91	1.16	3.29	50	1.95
5000	59.1	1.19	1.07	3.82	20	3.09

- E - moduł Younga
 σ_y - granica plastyczności
R - naturalny stopień rozciągu
 σ_b - naprężenie do zerwania
 ξ_b - wydłużenie do zerwania
 $\text{tg}\beta$ - współczynnik wzmocnienia

zmniejszają się wraz ze wzrostem prędkości formowania. Można więc sądzić, że charakterystyki te lepiej korelują^z monotonicznie rosnącym stopniem krystaliczności lub czynnikiem orientacji kryształów niż z czynnikiem orientacji fazy amorficznej. W rzeczywistości jednak nie mamy tu do czynienia z prostą, liniową korelacją, lecz z dość złożoną zależnością, którą dla przypadku stopnia krystaliczności ilustruje rys.4. Prawdopodobnie oznacza to, że żaden z wymienionych czynników nie ma wyłącznego, decydującego wpływu na własności mechaniczne badanych próbek.

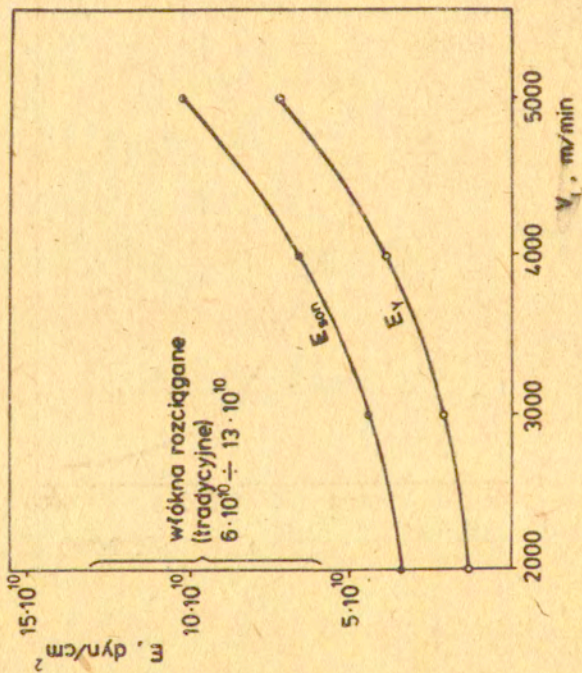
Na rys.5. pokazano zależność modułu sonicznego oraz modułu Younga od prędkości formowania włókna. Wyraźny jest monotoniczny wzrost obydwu modułów przy podnoszeniu szybkości formowania. Możemy również zauważyć, że wartości modułu Younga dla włókien formowanych z prędkością 5000 m/min leżą już w zakresie wartości modułów włókien otrzymywanych na drodze procesu dwustopniowego (przędzenie i następnie rozciąganie). Wszystkie te wartości leżą jednak znacznie poniżej maksymalnego modułu, odpowiadającego kryształowi polimeru $13.7 \cdot 10^{11}$ dyn/cm².

Zależność wartości skurczu termicznego od prędkości formowania pokazano na rys.6. Skurcz termiczny okazuje się również monotonicznie malejącą funkcją prędkości formowania włókna. W zasadzie należałoby spodziewać się, że skurcz powinien najlepiej korelować z czynnikiem orientacji amorficznej, która zależy od stopnia deformacji makrocząsteczki i odzwierciedla siłę elastyczną z jaką makrocząsteczka dąży do przyjęcia najbardziej prawdopodobnej konformacji. Kształt krzywej przedstawionej na rys.6. jest jednak zupełnie inny niż przebieg zależności f_a od prędkości formowania (por. tabela 2). Oznacza to, że



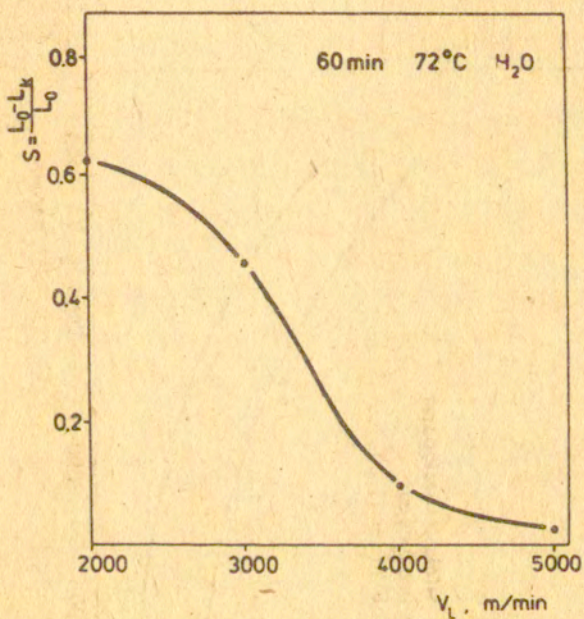
Rys.4.

Korelacje pomiędzy modułem Younga, E , granicą plastyczności, σ_y , i naturalnym stopniem rozciągu, R , a stopniem krystaliczności włókien formowanych z dużymi prędkościami



Rys. 5.

Zależność modułu Younga i modułu sonicznego włókien PET od prędkości formowania



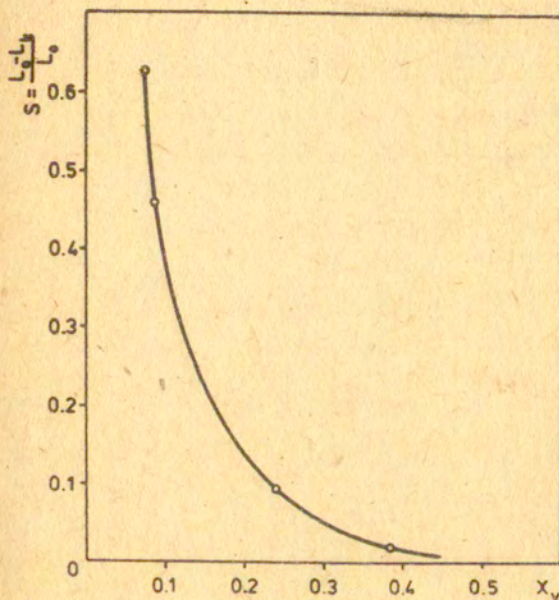
Rys.6.

Zależność stopnia skurczu termicznego włókien PET
od prędkości formowania

inny jeszcze czynnik musi odgrywać istotną, hamującą rolę w kształtowaniu wartości skurczu poszczególnych próbek włókna. Przedstawiona na rys.7. zależność skurczu od stopnia krystaliczności włókna wskazuje, że stopień skurczu szybko maleje ze wzrostem krystaliczności, czyli, że właśnie krystaliczność może być tym czynnikiem, który strukturalnie stabilizuje orientację molekularną we włóknie i utrudnia jej relaksację. Może z tego wynikać również pewien wniosek natury technologicznej. Mianowicie: w sytuacjach, w których celem jest otrzymanie wysoko-kurczliwego włókna wydaje się prawdopodobne, iż można formować je na drodze procesu jednostopniowego prowadzonego ze średnimi prędkościami rzędu 2000 m/min; w tych zaś sytuacjach, w których zależy na otrzymaniu włókien o dobrej stabilności termicznej, formowanie powinno odbywać się z możliwie wysokimi prędkościami (powyżej 5000 m/min).

3. Własności molekularne

W tabeli 4, przedstawiono wyniki pomiarów granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$ oraz wyliczonej na jej podstawie masy cząsteczkowej, M , oraz stopnia polimeryzacji polimeru, DP , z włókien formowanych przy różnych prędkościach. Jak widać wyznaczone wartości jedynie w minimalny sposób zależą od warunków formowania. Świadczy to o powtarzalności procesu topnienia polimeru w głowicy formującej. Zaobserwowane różnice są tak małe, iż wydaje się, że ewentualny ich wpływ na przebieg procesu formowania włókna jest zanedbywalnie mały. Znaczy to, iż praktycznie we wszystkich przypadkach mamy do czynienia dokładnie z tym samym polimerem, a zatem wyniki badań mogą być porównywane



Rys.7.

Korelacja pomiędzy stopniem skurczu termicznego
a stopniem krystaliczności dla włókien PET
formowanych z dużymi prędkościami

Tabela 4

Graniczna liczba lepkościowa, masa cząsteczkowa
i stopień polimeryzacji materiału z włókien,
formowanych z dużymi prędkościami

V_L	$[\eta]$	M	DP
2000	0.6401	17 725	92.3
3000	0.6339	17 520	91.2
4000	0.6348	17 550	91.4

w aspekcie wpływu warunków formowania na strukturę i własności powstającego włókna.

DYSKUSJA

Przedstawione wyżej wyniki badań wykazują, że zarówno poszczególne aspekty struktury jak i własności włókien formowanych z dużymi prędkościami silnie zależą od prędkości formowania. Zależności te mogą rzucić pewne światło na mechanizm niektórych procesów kształtowania się struktury włókna w trakcie formowania, a także na pewne związki pomiędzy różnymi aspektami struktury i makroskopowych własności uzyskiwanego w ten sposób materiału.

Jednym z najbardziej interesujących faktów, zaobserwowanych w badanym procesie jest wyraźny wzrost stopnia krystaliczności polimeru we włóknie ze wzrostem prędkości odbioru. Towarzyszy mu przy tym również wzrost stopnia orientacji krystalitów (por. tabela 2). Z badań dotychczasowych (por. np.⁸) wiemy, że wzrostowi prędkości formowania towarzyszy wzrost szybkości stygnięcia, co z kolei powinno prowadzić do zmniejszania stopnia krystaliczności. Obserwowany efekt przeciwny musi więc mieć swe źródło w działaniu innego czynnika. Czynnikiem tym może być przede wszystkim orientacja molekularna, związana z naprężeniem występującym w rozciąganej strudze cieczy. Tak więc dla oceny zachowania się polimeru w procesie formowania włókna celowe jest przeanalizowanie zależności naprężenia występującego w strudze. Ze względu na to, że w procesie formowania włókna zachodzi szereg poważnych zmian charakterystyk materiałowych polimeru, wywołanych przez stygnięcie wzdłuż drogi formo-

wania, naprężenie wzdłuż drogi włókna nie jest stałe. Można jednak przyjąć, że obszar, w którym zachodzi krystalizacja jest położony blisko punktu zestalenia. W związku z tym możemy założyć, że naprężenie panujące w obszarze krystalizacji jest takie same jak naprężenie w punkcie zestalenia, a więc i takie same jak w punkcie odbioru włókna. Zgodnie z Ziabickim¹² siłę odbioru włókna z pominięciem oporu powietrza można wyrazić wzorem:

$$F_{\text{ext}} = C W^{n/2} (V_L^{n/2} - V_0^{n/2}) \quad (5)$$

gdzie współczynnik C jest zależny od lepkości i termicznych właściwości polimeru oraz medium chłodzącego, a także od temperatury:

$$C = \frac{2\pi k_0 \lambda^0 \eta(T_0) (2/v_0)^n}{\rho C_p n \Psi(T_0 T_L) (\pi \rho)^{n/2}} \quad (6)$$

Przyjmując dla poliestru wartości: por.⁸

$$\begin{aligned} n &= 0.334, & k_0 &= 0.42, & \rho &= 1.25, & C_p &= 0.418, & v_0 &= 0.23, \\ \lambda_0 &= 0.74 \cdot 10^{-4}, & \Psi(T_0 T_L) &= 0.15, & T_0 &= 563 \text{ K}, & T_L &= 293 \text{ K}, \\ \eta(T_0) &= 1.04942 \cdot 10^3 \end{aligned}$$

wyliczono wartość współczynnika $C = 12.829543 \text{ g}^{1-n/2} \cdot \text{cm}^{1-n/2} \cdot \text{s}^{n-2}$. Ze względu na fakt, iż w procesach szybkiego formowania prędkość odbioru V_L jest zawsze znacznie większa od prędkości wytłaczania V_0 możemy tę ostatnią zaniedbać we wzorze (5). Ostatecznie uwzględniając przekrój poprzeczny włókna

otrzymujemy więc wyrażenie na naprężenie odbioru

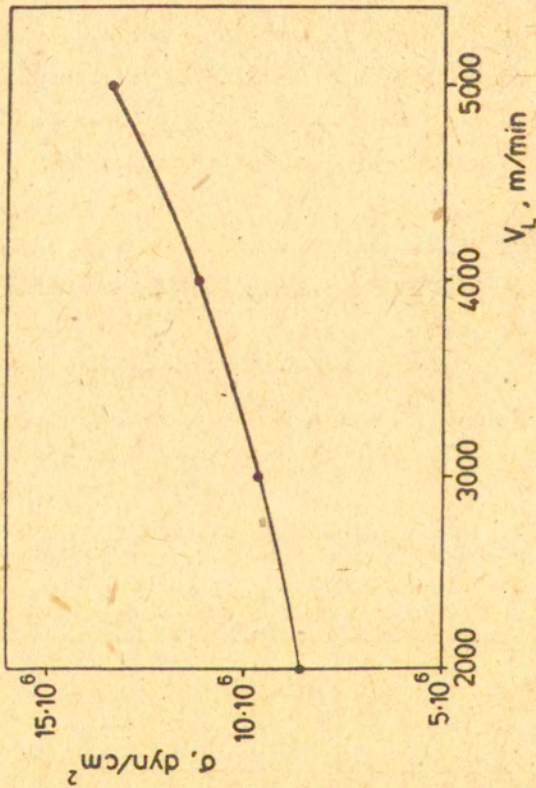
$$\sigma = \frac{4 C \sqrt{L}^{n/2} W^{n/2}}{\pi d^2} \text{ g cm s}^{-2} \quad (7)$$

Czynnik orientacji amorficznej f_a możemy z kolei ocenić na podstawie naprężenia uwzględniając zależność:

$$f_a = \frac{C_{el}}{\Delta_a} \cdot \sigma \quad (8)$$

przy czym dla badanego poliestru stosunek stałej elastoptycznej C_{el} do dwójłomności właściwej dla fazy amorficznej Δ_a wynosi $2.83636 \cdot 10^{-9}$.

Na rys.8. zamieszczono zależność naprężenia wyliczonego ze wzoru (7) od prędkości formowania, zaś na rys.9. analogiczną zależność dla czynnika orientacji amorficznej w naprężonym stopie polimeru (równanie (8)). W obydwu przypadkach obserwujemy monotoniczny wzrost naprężenia i orientacji fazy amorficznej towarzyszący wzrostowi prędkości formowania. Obliczone wartości są również zamieszczone w tabeli 5 łącznie z doświadczalnie wyznaczonymi wartościami f_a . Jak łatwo zauważyć zmierzone wartości czynnika orientacji fazy amorficznej są większe niż wartości ocenione na drodze teoretycznej. Zachodzi więc pytanie jakie naprawdę wartości czynnika orientacji molekularnej mogły występować we wszystkich badanych przypadkach, oraz jaka jest przyczyna rozbieżności pomiędzy kształtem krzywych wyrażających zależności obliczonych i zmierzonych czynników orientacji od prędkości formowania. W chwili obecnej na żadne z tych



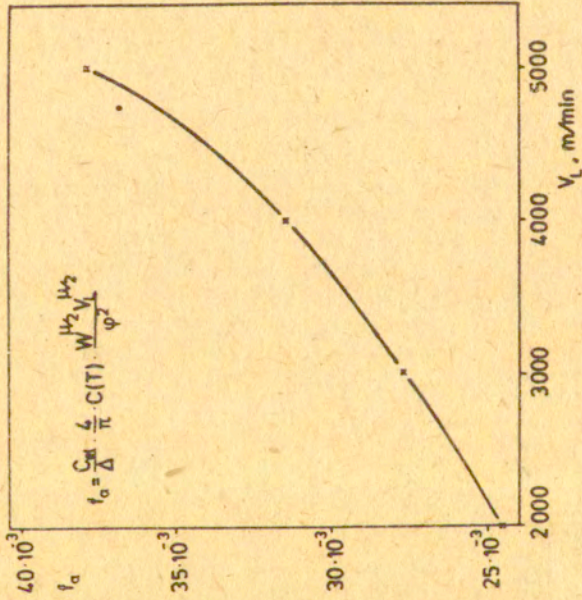
Rys. 8.

Wyliczona na podstawie równania (7) zależność naprężenia panującego w formowanym włóknie od prędkości odbioru

Tabela 5

Obliczone teoretycznie naprężenie odbioru i czynnik orientacji amorficznej w porównaniu ze zmierzonym czynnikiem orientacji fazy amorficznej we włóknach formowanych z dużymi prędkościami

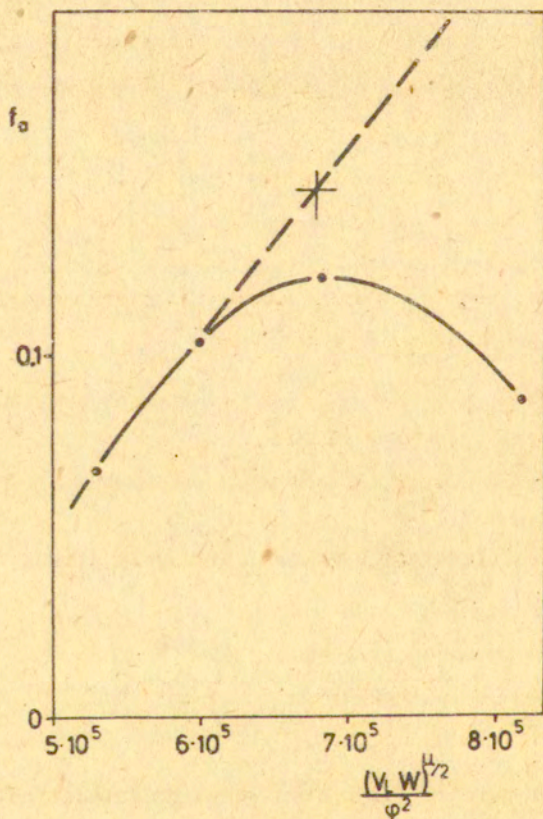
V_L	obliczone		zmierzone	ekstrapolowane
	σ dyn/cm ²	f_a	f_a	f_a
2000	$8.63 \cdot 10^6$	0.024	0.071	0.071
3000	$9.78 \cdot 10^6$	0.027	0.108	0.108
4000	$1.11 \cdot 10^7$	0.032	0.130	0.152
5000	$1.34 \cdot 10^7$	0.038	0.097	0.227



rys. 9.

Zależność ocenianego na drodze teoretycznej (równ. 7 i 8) czynnika orientacji fazy amorficznej od prędkości formowania włókna

pytań nie można dać w pełni zadawalającej ilościowej odpowiedzi. Dyskutując zagadnienie w kategoriach jakościowych można jednak sądzić, że niższe od zmierzonych, wartości teoretyczne czynnika orientacji mogą dowodzić występowania błędu w ocenie temperatury początkowej stopu bądź którejs z charakterystyk takich, jak lepkość stopu itp. występujących w równaniu (6). Pociągałoby to za sobą równoległe przesunięcie całej krzywej. Biorąc pod uwagę wrażliwość współczynnika C, szczególnie na temperaturę, można sądzić, że niewielki nawet błąd mógłby bez trudu wytłumaczyć obserwowaną rozbieżność. Nie miałyby to jednak żadnego wpływu na kształt krzywej. Tak więc gdzie indziej musimy szukać wyjaśnienia przyczyn różnicy kształtu obydwu zależności. Wydaje się, że przyczyna tego zjawiska może leżeć w znanym fakcie, iż krystalizacji zorientowanych polimerów towarzyszy zwykle powiązana z krystalizacją relaksacja orientacji molekularnej, por.¹³. Znaczy to, że faktycznie występujący w strudze polimeru stopień orientacji byłby wyższy, zaś zmierzony we włóknie odpowiada jedynie pozostałości, która nie uległa relaksacji. Wynika stąd, że do oceny wpływu orientacji na krystalizację należałoby raczej uwzględnić hipotetyczną wartość czynnika orientacji przed relaksacją. Próbę wyznaczenia takich wartości przedstawiono na rys.10. Na podstawie równań (7) i (8) należy sądzić, iż wykres czynnika orientacji amorficznej względem $v_L^{n/2} w^{n/2} d^{-2}$ powinien stanowić linię prostą. Faktycznie wykres ten wykazuje maksimum. Zakładając, że początkowe punkty wykresu odpowiadające niskiej krystaliczności są najbliższe wartościom rzeczywistym prowadzimy odpowiednią prostą i na niej możemy odczytać punkty odpowiadające hipotetycznemu czynnikowi orientacji dla włókien o wysokim stopniu krysta-



Rys.10.

Wyznaczenie hipotetycznych czynników orientacji fazy amorficznej nie zniekształconych przez relaksację naprężeń związaną z krystalizacją

liczności. W ten sposób otrzymujemy wartość 0.152 dla włókna formowanego przy 4000 m/min, oraz 0.227 dla włókna formowanego przy 5000 m/min.

W celu dokonania oceny wpływu orientacji na przebieg krystalizacji możemy przyjąć, że stopień krystaliczności, ϕ , uzyskany w warunkach formowania włókien wyrazi się wzorem⁸

$$-\ln(1 - \phi_0) = \frac{G Q}{2\xi(T^* - T_g)} \quad (9)$$

jeśli nie brać pod uwagę wpływu orientacji oraz uwzględniając zależność zaproponowaną w pracy¹⁴

$$-\ln(1 - \phi) = \frac{G Q}{2\xi(T^* - T_g)} \cdot e^{A f^2} \quad (10)$$

gdzie ξ wyraża efektywną szybkość stygnięcia włókna

$$\xi = \frac{\pi(4/\pi)^{n/2} c \lambda^0}{(q^*)^{n/2} C_p^* \sqrt{v_0}} \frac{V_L^{1+n/2}}{W^{1+n/2}} \quad (11)$$

zaś A jest czynnikiem opisującym wpływ orientacji molekularnej na szybkość krystalizacji.

Zakładając, że eksperymentalnie mierzony stopień krystaliczności włókna odpowiada wartości opisanej równaniem (10), możemy wyliczyć współczynnik A korzystając z zależności

$$e^{A f^2} = \frac{\ln(1 - \phi_{\text{exp}})}{\ln(1 - \phi_0)}$$

w której mianownik jest wyrażony przez równanie (9). Wyznaczone w ten sposób wartości A zamieszczono w tabeli 6. Wartości te maleją ze wzrostem szybkości formowania. Znaczący to, że pozornie A jest funkcją czynnika orientacji. Sytuacja taka dowodzi, iż odrzucenie dalszych członów rozwinięcia postulowanego w pracy¹⁴ jest nieusprawiedliwione. Tym niemniej dla celów bardzo zgrubnej oceny przeprowadzonej w tej pracy ujęcie to wydaje się chwilowo wystarczające. Należy przy tym podkreślić, że wyniki badań laboratoryjnych, mających na celu wyznaczenie tego samego współczynnika na innej drodze doprowadziły do zbliżonych wartości¹⁵. Zarówno w pracy¹⁵ jak i obecnie współczynnik A nie wystarcza do pełnego opisu wpływu orientacji na kinetykę krystalizacji lecz zbieżność obu wyników sugeruje poprawność używania tego parametru jako pierwszego przybliżenia do ilościowego opisu badanych zjawisk.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania struktury i własności włókien formowanych z dużymi prędkościami wykazały, że:

1. struktura włókien w silnym stopniu zależy od szybkości formowania. Przejawia się to przede wszystkim w zwiększaniu się stopnia krystaliczności i czynnika orientacji krystalitów ze wzrostem szybkości formowania.

2. czynnik orientacji amorficznej zmierzony we włóknach początkowo rośnie a następnie maleje ze wzrostem szybkości formowania. Początkowy wzrost wywołany jest przez odpowiedni wzrost naprężenia w rozciąganej strudze polimeru; następujący po nim spadek związany jest z krystalizacją¹ jest tym większy im wyższy

Tabela 6

Wartości współczynnika A wyznaczone z porównania stopni krystaliczności zmierzonych x_v i obliczonych teoretycznie bez uwzględnienia orientacji ϕ_0

V m/min	x_v	$\phi_0 \cdot 10^5$	Af^2	A
2000	0.060	2.009	8.033	1612
3000	0.069	1.755	8.312	708
4000	0.225	1.594	9.680	417
5000	0.372	1.479	10.356	201

jest końcowy stopień krystaliczności włókna.

3. krystalizacja polimeru odbywa się na drodze przędzenia i jest uwarunkowana przez wpływ występującej tam orientacji molekularnej.

4. własności mechaniczne w silnym stopniu zależą od warunków formowania (szybkości odbioru). Trudno jednak pokazać jednoznaczłą korelację tych własności z którymsz z parametrów strukturalnych. Znaczy to, że własności te są kształtowane przez cały zespół cech strukturalnych czy też morfologicznych.

5. termiczny skurcz włókna maleje ze wzrostem szybkości formowania. Jest to prawdopodobnie związane ze zwiększaniem się krystaliczności włókna. Wynika stąd, że w przypadku technologicznym, w którym celem jest otrzymanie wysoko-kurczliwego włókna należy stosować umiarkowanie wysokie prędkości odbioru 2000 - 3000 m/min. Przy wyższych prędkościach powstają włókna o zwiększonej odporności na skurcz.

LITERATURA

1. M.Matsui, Trans.Soc.Rheology 20:3, 465, 1976.
2. J.Shimizu, K.Toriumi, K.Tamai, Sen-i Gakkaishi 33, 208, 1977.
3. J.Shimizu, N.Okui, A.Kaneko, K.Toriumi, Sen-i Gakkaishi, 34, 64, 1978.
4. J.Shimizu, N.Okui, T.Kikutani, K.Toriumi, Sen-i Gakkaishi, 34, 93, 1978.
5. E.Liska, Kolloid Z., 251, 1028, 1973.
6. H.M.Heuvel, R.Huisman, J.Appl.Polymer Sci., 22, 2229, 1978.
7. J.Shimizu, N.Okui, Y.Imai, Sen-i Gakkaishi, 35, 405, 1979.
8. A.Wasiak, A.Ziabicki, Appl.Polymer Symp., 27, 111, 1975.

9. A.Wasiak, Prace IPPT 50/77.
10. A.Wasiak, Prace IPPT 38/73.
11. R.S.Stein, F.H.Norris, J.Polymer Sci., XXI, 381, 1956.
12. A.Ziabicki, Fundamentals of Fibre Formation, J.Wiley, London 1976.
13. A.Wasiak, Colloid and Polymer Sci., 259, 135, 1981.
14. A.Ziabicki, Colloid and Polymer Sci., 252, 207, 1974.
15. G.C.Alfonso, M.P.Verdone, A.Wasiak, Polymer, 19, 711, 1978.