

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 3

УДК 678.01:53

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИМЕРАХ В АМОРФНОМ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ**

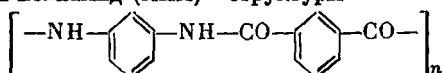
A. И. Маклаков, Г. Г. Пименов

Полимеры, способные к кристаллизации, могут быть получены в аморфном состоянии при быстром охлаждении их расплава до температуры, ниже температуры стеклования T_c . Последующее нагревание приводит к кристаллизации, сопровождающейся увеличением жесткости образца и изменением подвижности макромолекул, на что указывают результаты термомеханических исследований [1].

Непосредственное наблюдение за изменением подвижности молекул позволяет проводить метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2]. Поэтому ЯМР может быть использован для изучения поведения макромолекул аморфных, но способных к кристаллизации полимеров при нагревании их выше T_c . Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

В качестве образцов для исследования были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ), ароматический полiamид (АПА) * структуры



и изотактический полистирол (ПС). Выбор этих полимеров обусловлен тем, что они при комнатной температуре могут находиться, в зависимости от термической обработки, в аморфном или кристаллическом состояниях.

ПЭТФ был использован в виде прозрачной аморфной неориентированной пленки, которая в ходе первого же снятия спектров ЯМР мутнела, т. е. кристаллизовалась, что было проверено по рентгенограммам. Далее этот образец использовали как кристаллический.

Исходный АПА — аморфный порошок, который, так же как и ПЭТФ, при снятии кривых ЯМР кристаллизуется и затем используется как таковой.

Имеющийся изотактический ПС — порошок со степенью кристаллизации $\sim 90\%$. Для получения аморфного образца порошок плавили в вакууме при 230° [1] и быстро охлаждали в воде при 45° . Кристаллизацию проводили при выдерживании его при 160° в течение 5 час.

Спектры ЯМР снимали в виде производной сигнала поглощения от протонов на частоте 17 мГц в интервале температур 50 — 350° на лабораторной установке. Перед записью спектра образец выдерживали при данной температуре 20 — 30 мин.

Результаты экспериментов и обсуждение

Спектры ЯМР всех аморфных образцов при комнатной температуре представляют собой широкие линии, которые при повышении температуры начинают медленно сужаться. У аморфного ПЭТФ это сужение наблюдается до 100° . Выше этой температуры сигнал ЯМР становится двухкомпонентным: наряду с имеющейся узкой частью отчетливо видна

* Ароматический полiamид был любезно предоставлен нам сотрудниками Владивостокского научно-исследовательского института синтетических смол Л. Б. Соколовым, Г. А. Кузнецовым и В. А. Герасимовым, за что авторы сердечно благодарят их.

широкая компонента, которая не исчезает до максимальной температуры нагрева 160°. Повторная запись спектра с этого же образца обнаруживает меньшее сужение линии с повышением температуры, причем выше 100° сигнал состоит из интенсивной широкой и узкой частей.

Аналогичная картина наблюдается и для АПА, причем сужение линии аморфного полимера продолжается до 310°; при 315—320° наряду с узкой компонентой появляется широкая, т. е., как и в предыдущем случае, сиг-



Зависимость ΔH_2^2 от температуры измерения: *а* — для ПЭТФ, *б* — для АПА, *в* — для изотактического ПС:
1 — аморфный, 2 — закристаллизованный образец

нал становится двухкомпонентным. При повторной записи спектра ЯМР с того же образца вплоть до 290° — сигналы однокомпонентные и широкие; при более высоких температурах они становятся двухкомпонентными.

Картина изменения формы линии аморфного ПС при повышении температуры несколько отличается от описанных ранее. Сигнал ЯМР вплоть до максимальной температуры измерения, равной 190° — однокомпонентный. У закристаллизованного образца двухкомпонентный сигнал появляется при температурах выше 130°.

Зависимости второго момента ΔH_2^2 линии ЯМР изученных образцов от температуры измерения представлены на рисунке. Нижние кривые относятся к аморфному, верхние — к кристаллическому состоянию полимеров.

Кривые $\Delta H_2^2 = f(T)$ для аморфных ПЭТФ и АПА (рисунок, *а* и *б*) сначала падают, затем, начиная со 100° для ПЭТФ и с 310° для АПА, вновь возрастают, образуя минимум на кривых. Аналогичные кривые для закристаллизованных образцов монотонно падают, совпадают с первыми в области высоких температур. Кривая $\Delta H_2^2 = f(T)$ для аморфного ПС (рисунок, *в*) не имеет минимумов, постепенно спадая при повышении температуры, что наблюдается и для кристаллического полимера с той лишь разницей, что кривая последнего образца идет несколько выше.

Кривые, представленные на рисунке, *а* и *б*, насколько известно, до сих пор не наблюдались. Дело в том, что исследование аморфного ПЭТФ в интервале температур выше T_c не проводилось, хотя имеются очень обстоятельные работы, посвященные этому полимеру [3, 4]. АПА и изотактический ПС методом низкоразрешающего ЯМР вообще не исследовались.

Поведение кривой температурной зависимости ΔH_2^2 аморфного ПЭТФ можно объяснить, исходя из существующих представлений. T_c этого полимера лежит в области 70—80° [5]. Из результатов дифференциального термического анализа известно, что при 95° его расстекловывание полностью заканчивается. При дальнейшем нагревании начинает преобладать процесс кристаллизации, сопровождающийся его отверждением. Эти результаты подтверждаются данными ЯМР. Наблюдаемое резкое уменьшение ΔH_2^2 в интервале 70—100° объясняется переходом полимера в высокоэластическое состояние; увеличение ΔH_2^2 и появление, наряду с узкой компонентой, широкой в области температур 100—130° говорит об интенсивной кристаллизации образца. Монотонное падение значений ΔH_2^2 для кристаллического ПЭТФ в том же температурном интервале указывает на невозможность перехода его в высокоэластическое состояние и медленное размораживание макромолекул при повышении температуры в кристалли-

ческом состоянии. Следует отметить, что наблюдение минимума на кривой температурной зависимости ΔH_2^2 возможно вследствие достаточно большой скорости кристаллизации ПЭТФ в изученном интервале температур.

Аналогичное объяснение применимо при толковании кривых температурной зависимости ΔH_2^2 для АПА, у которого T_c лежит в области $\sim 300^\circ$, о чем будет сообщено особо.

Несколько отлично поведение кривых $\Delta H_2^2 = f(T)$ для изотактического ПС. Он относится к полимерным системам, состоящим из гибких, но сильно взаимодействующих молекул с $T_c = 80^\circ$. Релаксационные процессы в нем протекают замедленно, что приводит к малой скорости кристаллизации полимера [6]. Наблюдаемое уменьшение ΔH_2^2 в области 70° и выше связывается с переходом аморфного образца в высокоэластическое состояние [7]. Следующего за расстекловыванием процесса кристаллизации (как это имеет место у ПЭТФ и АПА) не наблюдается вследствие малой подвижности его макромолекул. Увеличенные значения ΔH_2^2 кристаллического ПС в области температур выше T_c указывают на увеличение жесткости полимера, наступившей в результате его кристаллизации, на что указывает появление, наряду с узкой, широкой компоненты в сигнале ЯМР.

Начала сегментальной подвижности в изотактическом аморфном и атактическом ПС совпадают [7].

Интересно отметить, что в АПА другого молекулярно-весового распределения кристаллизация (по сигналам ЯМР) проявляется точно так же, как и у ПС. Это наводит на мысль, что кинетика кристаллизации зависит не только от структуры и характера взаимодействий макромолекул, но и от их молекулярно-весового распределения.

Авторы благодарят И. П. Журавлеву за снятие рентгенограмм с образцов.

Выводы

Изучены спектры ЯМР в аморфном и кристаллическом состояниях ПЭТФ, АПА и изотактического ПС в области температур стеклования и выше.

Показано, что в некоторых случаях методом ЯМР можно изучать процесс кристаллизации полимеров. Характер проявления этого процесса в спектрах ЯМР зависит от структуры, характера взаимодействия макромолекул и, по-видимому, от их молекулярно-весового распределения.

Казанский государственный
университет

Поступила в редакцию
13 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
2. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
3. R. Land, R. E. Richards, I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 55, 434, 1959.
4. I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 56, 648, 1960.
5. Б. В. Петухов, Полиэфирное волокно, М., Госхимиздат, 1960, стр. 30.
6. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Высокомолек. соед., 6, 441, 1964.
7. R. P. Gupta, J. Polymer Sci., 54, 20, 1961.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN POLYMERS IN THE AMORPHOUS AND CRYSTALLINE STATES

A. I. Maklakov, G. G. Pimenov

Summary

The nuclear magnetic resonance spectra of polyethyleneterephthalate aromatic polyamide and isotactic polystyrene in the amorphous and crystalline states have been investigated at temperatures ranging from the glass temperature region ($+50^\circ$) and up to 350° . A minimum has been revealed on the curves for the temperature dependence of the second moment of the lines corresponding to the beginning of crystallization. It has been shown that the method may be used for studying the crystallization of some polymers.