

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 6

1966

УДК 678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков*

Для изучения процессов кристаллизации полимеров в настоящее время применяется ряд ставших уже классическими методов: дилатометрический, термографический и др. [1—4]. Ранее одним из нас было показано [5], что метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в некоторых случаях также позволяет фиксировать этот процесс. Целью настоящей работы является более детальное изучение кристаллизации полимеров этим методом.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиамиды: полиамид 6 (ПА 6), полиамид 7 (ПА 7) и полиамид 6-8 (ПА 6-8). Эти полимеры могут находиться при комнатной температуре как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии, в зависимости от их предварительной обработки. ПЭТФ использовали для исследования в виде аморфной, неориентированной пленки. Исходные образцы полиамидов — кристаллические. Для получения аморфной структуры их плавили в запаянных тонкостенных стеклянных капиллярах диаметром 1—2 мм и охлаждали в жидком азоте.

Кристаллизацию проводили нагреванием аморфных образцов до температур выше температуры их стеклования. Кристалличность полимеров проверяли по рентгенограммам.

Спектры ЯМР снимали в виде производной сигнала поглощения от протонов на частоте 17 мгц в интервале температур 20—190°. Запись одного спектра длилась ~ 8 мин. Перед записью образцы выдерживали при заданной температуре 10—15 мин.

Результаты экспериментов и обсуждение

Приведенные в [5] графики зависимости второго момента  $\Delta H_2^2$  линии поглощения аморфного образца ПЭТФ от температуры  $T$  измерения указывают на существование в области температур 100—120° процессов кристаллизации. Эти кривые по своей природе являются кинетическими, т. е. зависят в какой-то степени от времени  $t$  выдержки образца при температуре опыта и снятия спектра. Однако проследить ход кристаллизации по этим кривым не удается. Для этой цели была получена зависимость второго момента от времени выдержки образца при определенной температуре прогрева (рис. 1). При 80°  $\Delta H_2^2$  в начале прогрева падает, оставаясь затем неизменным. Если прогрев осуществляется при 90, 120, 130°, то второй момент, судя по графикам, не зависит от времени выдержки образца. Однако следует заметить, что спектры снимаются не раньше чем через 20—30 мин. после помещения образца в нагревательное устройство, имеющее данную  $T$ . При выдержке ПЭТФ при 100 и 110° в течение некоторого времени наблюдается увеличение второго момента.

Начальное уменьшение  $\Delta H_2^2$  с увеличением времени выдержки образца при  $80^\circ$  означает, что при этой температуре происходит размягчение полимера, которое длится  $\sim 1,5$ –2 часа, после чего образец, оставаясь аморфным, приходит в равновесное для данной  $T$  состояние с не зависящим от времени вторым моментом. Выдержка образца при  $90^\circ$  также

должна приводить к падению  $\Delta H_2^2$ , однако оно не наблюдается, так как промежуток времени, в течение которого происходит это падение, очевидно, меньше времени предварительного нагрева и записи спектра.

Малое значение  $\Delta H_2^2$  в начале опыта для образцов, прогреваемых при  $100$  и  $110^\circ$ , указывает на сильную подвижность молекул аморфного ПЭТФ при этих температурах. Дальнейший рост (более плавный при  $100^\circ$  и более крутой при  $110^\circ$ ) второго момента говорит о происходящей кристаллизации образцов, результатом чего является падение подвижности их макромолекул. Из этих графиков следует, что при  $100^\circ$  кристаллизация ПЭТФ заканчивается через 3–4 часа, в то время как при  $110^\circ$  она завершается в основном через 2 часа. Крутизна подъема кривой  $\Delta H_2^2 = f(T)$ , очевидно, пропорциональна скорости кристаллизации полимера при данной температуре и может характеризовать кинетику этого процесса. Поскольку кривые при  $120$  и  $130^\circ$  не дают зависимости  $\Delta H_2^2$  от  $t$  выдержки, естественно предположить, что при этих температурах кристаллизация в основном происходит за время, меньшее времени предварительного прогрева и снятия

Рис. 1. Зависимость  $\Delta H_2^2$  ПЭТФ от времени  $t$  выдержки образца при постоянной температуре:

1 —  $80^\circ$ , 2 —  $90^\circ$ , 3 —  $100^\circ$ , 4 —  $110^\circ$ ,  
5 —  $120^\circ$ , 6 —  $130^\circ$

нальна скорости кристаллизации полимера при данной температуре и может характеризовать кинетику этого процесса. Поскольку кривые при  $120$  и  $130^\circ$  не дают зависимости  $\Delta H_2^2$  от  $t$  выдержки, естественно предположить, что при этих температурах кристаллизация в основном происходит за время, меньшее времени предварительного прогрева и снятия

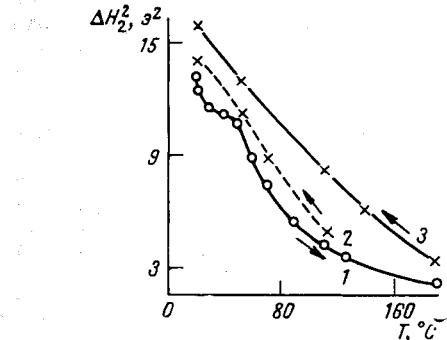


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\Delta H_2^2$  от температуры измерения  $T$  для ПА 6:  
1 — аморфный образец, 2 — тот же образец после прогрева до  $110^\circ$ , 3 — после прогрева до  $190^\circ$

Рис. 3. Зависимость  $\Delta H_2^2$  от температуры измерения  $T$  для ПА 6-8:  
1 — аморфный образец, 2 — тот же образец после прогрева до  $190^\circ$

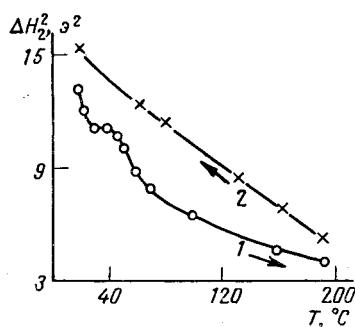


Рис. 3

спектра, т. е. в течение первых 30 мин. Снятые с аморфного ПЭТФ термограммы подтверждают высказанные выше предположения.

С целью обнаружения процессов кристаллизации в полиамидах были получены зависимости вторых моментов этих полимеров от температуры измерений (рис. 2 и 3), аналогично тому, как это было сделано ранее для ПЭТФ [5]. Нижние кривые дают зависимость  $\Delta H_2^2 = f(T)$  для аморфного полимера. Верхние кривые, снятые при охлаждении того же образца после 30-минутной выдержки при конечной температуре нагревания, пока-

зывают ту же зависимость для закристаллизованного в ходе снятия кривых полимера. Для ПА 7 указанные зависимости имеют вид, аналогичный кривым рис. 2.

Из рисунков видно, что второй момент как аморфного, так и кристаллического полимера падает с ростом температуры. Однако для аморфных полиамидов в области 40° на кривых обнаруживается слабо выраженный минимум, который отсутствует на аналогичных кривых для кристаллических образцов. Появлению этого минимума предшествует возникновение структуры в спектре ЯМР: при 30—35° линия из однокомпонентной становится двухкомпонентной. Для многих полимеров момент появления узкой компоненты кривой поглощения в спектре ЯМР указывает на начало размягчения образца [6].

С другой стороны, авторы [7] считают, что при  $T > 30—35^\circ$  полиамидные волокна могут кристаллизоваться. Все это дает основание предполагать, что слабо выраженный минимум на кривых  $\Delta H_2^2 = f(T)$  указывает на размягчение образца в области 30—35° и последующее упорядочение его аморфной структуры.

С целью изучения процессов, происходящих при кристаллизации полиамидов, для одного из них (ПА 6-8) были подсчитаны вторые моменты для различных времен выдержки (максимальное время выдержки 4 часа) при 40, 70, 100, 120 и 160°. Для каждой из указанных температур значение  $\Delta H_2^2$  оставалось постоянным во времени. Это позволяет считать, что при изученных  $T$  в полиамиде быстро (менее чем за 20 мин.) достигается структурное равновесие. Таким образом, кривые, аналогичные представленным на рис. 1 для ПЭТФ, в случае полиамидов не могут дать подробной информации о процессе кристаллизации в этих полимерах.

Поэтому для дальнейшего изучения этого процесса было использовано то обстоятельство, что вторые моменты аморфного и кристаллического образцов полиамидов для одной и той же (например, комнатной) температуры значительно различаются. Разница в  $\Delta H_2^2$  для аморфного и закристаллизованного полиамида, как видно из рис. 2, тем больше, чем выше конечная температура прогрева образца. Так, кривая  $\Delta H_2^2 = f(T)$  для прогретого до 110° и затем охлажденного ПА 6 (средняя кривая рис. 2) незначительно отличается от кривой для аморфного образца, в то время как для образца, прогретого до 190°, эта разница значительно больше. Отсюда следует, что последний образец должен иметь более высокую степень кристалличности, чем первый.

Аморфизованные образцы ПА 6-8 предварительно выдерживали в течение часа при 100, 130, 170 и 190° (для каждой температуры готовили отдельный образец). После охлаждения с этих образцов при комнатной температуре были сняты спектры ЯМР и построен график зависимости  $\Delta H_2^2$  от температуры предварительной термообработки полимера (рис. 4). Из него видно, что второй момент начинает возрастать при температурах обработки выше 100°, что можно связать с происходящим при этом упорядочением структуры полиамида, приводящим к уменьшению подвижности молекул полимера и увеличению межмолекулярного вклада в  $\Delta H_2^2$ .

Для объяснения изложенных выше результатов следует указать, что полиамиды по химической природе весьма близки к полиуретанам, в которых наблюдается [8] ступенчатый характер кристаллизации, обусловленный наличием водородных связей. Процесс первичной кристаллизации полиуретанов приводит к образованию псевдокристаллической структуры, имеющей умеренную степень упорядоченности. При более высоких температурах происходит вторичная кристаллизация с образованием обычной кристаллической решетки, причем более высокая степень кристалличности достигается при более высоких температурах.

Наличие слабо выраженного минимума в области 40° на кривых  $\Delta H_2^2 = f(T)$  для аморфных полиамидов (рис. 2 и 3), которое ранее связывали с упорядочением аморфной структуры, по-видимому, указывает

на начало процесса первичной кристаллизации в полиамидах, в результате которой возникает псевдокристаллическая структура, сохраняющаяся и при более высоких температурах.

Увеличение второго момента полиамида с ростом температуры предварительного прогрева (рис. 4), очевидно, является следствием вторичной кристаллизации, которая, по данным рис. 4, начинается в области  $100^\circ$

и происходит в широком интервале температур. При этом каждой температуре обработки соответствует определенная степень кристалличности, возрастающая с повышением  $T$  предварительного прогрева.

Сравнивая характер кристаллизации ПЭТФ и полиамидов, можно отметить следующее. ПЭТФ начинает кристаллизоваться при  $100^\circ$  и скорость кристаллизации его возрастает с повышением температуры. По-видимому, почти одна и та же степень кристалличности может быть достигнута для ПЭТФ при различных температурах, при которых осуществляется кристаллизация ( $T > 100^\circ$ ), но с повышением температуры эта степень кристалличности достигается за меньший промежуток времени.

Кристаллизация полиамидов, по-видимому, носит ступенчатый характер. В зависимости от температуры возможно образование псевдокристаллической или кристаллической структуры. Эта равновесная для каждой температуры структура достигается за сравнительно малое время. Достижимая степень кристалличности полиамидов зависит от  $T$ , при которой происходит кристаллизация, и возрастает с повышением ее величины.

### Выводы

На примере ПЭТФ и ряда полиамидов показано, что ЯМР может быть использован для исследования процесса кристаллизации полимеров.

В зависимости от характера кристаллизации предложены различные подходы к изучению этого процесса методом ЯМР.

Показано, что процессы кристаллизации ПЭТФ и полиамидов сильно отличаются друг от друга.

Казанский университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
27 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. В. Михайлов, В. О. Клеман, Докл. АН СССР, **91**, 99, 1953.
- В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **7**, 28, 1965.
- М. Иноге, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
- F. H. Müller, H. Martin, J. Polymer Sci., C6, 83, 1964.
- А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., **7**, 536, 1965.
- А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, Высокомолек. соед., **7**, 1894, 1965.
- Г. Бодор, З. Голли, А. Калло, Сб. Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 13.
- Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., **6**, 2189, 1964.

### STUDYING OF CRYSTALLIZATION OF SOME POLYMERS BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR)

R. Ya. Sagitov, A. I. Maklakov

Summary

Crystallization of polyethyleneterephthalate (PETPh) and some polyamides (PA) above their glass temperatures was studied by means of NMR method. It was followed the dependance of the crystallization on the temperature and on time of keeping the samples at constant temperature. It was demonstrated the difference in crystallization behaviour of PETPh and PA.