

УДК 541.64 : 532.78 : 543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
МЕТОДОМ ЯМР*A. И. Маклаков, В. С. Смирнов, В. П. Наконечный*

Исследование кристаллизации полиэтилентерефталата (ПЭТФ) посвящен ряд работ [1–3], в которых этот процесс изучается классическими методами, например дилатометрией и др. В данной работе кристаллизация ПЭТФ исследуется при помощи импульсной методики ЯМР и показывается, что наряду с обычными кинетическими характеристиками он может дать дополнительную информацию об изменении молекулярного движения, сопровождающего этот процесс.

## Экспериментальная часть

Исследовали промышленный образец ПЭТФ, среднечисленный молекулярный вес которого равнялся 5000. Изотермическую кристаллизацию проводили как из стеклообразного состояния («холодная кристаллизация») в интервале температур 100–180°, так и из расплава при 180–240° в датчике спектрометра ЯМР. Указанные интервалы выбраны, исходя из того, что 180° является температурой максимальной скорости кристаллизации ПЭТФ. Образцы для холодной кристаллизации брали в неориентированном и ориентированном (~300 и ~2000% вытяжки) аморфном состоянии. Температуру в датчике поддерживали с точностью 0,5%, время установления термического равновесия в образце ~2 мин.

В качестве измеряемых параметров были взяты времена протонной спин-спиновой релаксации  $T_2$  и ядерные населенности аморфной и кристаллической фаз. Короткие времена релаксации ( $\leq 50$  мксек) оценивали по сигналу свободной индукции, следующему после 90° — импульса или из ширины линии поглощения ЯМР, длинные времена релаксации — методом Карра — Парселя [4] с модификацией Мейбума — Джилла [5] на частоте 19  $M_2$  на когерентном импульсном спектрометре ЯМР [6]. Запись линий поглощения проводили на лабораторном спектрометре ЯМР широких линий [3].

Как показали эксперименты, при температурах выше температуры стеклования линия поглощения ЯМР аморфного ПЭТФ — одно-, а кристаллического — двухкомпонентна. Узкая компонента линии кристаллического образца с шириной  $\delta < 1 \text{ э}$  является лоренцевой, широкая с  $\delta \sim 5 \text{ э}$  — гауссовой. На последнее указывают экспериментально найденные значения отношений  $\delta / M_2^{1/2}$  и  $M_4 / M_2^2$  ( $M_2$  и  $M_4$  — второй и четвертый момент линии поглощения), равные 1,0–1,2 и 3,0–3,5 соответственно, что весьма хорошо совпадает с теоретическими значениями этих величин (1,18 и 3,0) для гауссовой линии [7]. Это дает возможность описать сигнал свободной индукции  $F(t)$  (или огибающую спин-эхо) кристаллических образцов выражением

$$F(t) = F_{0b} \exp\left(-\frac{\delta^2 t^2}{2}\right) + F_{0a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right), \quad (1)$$

где  $t$  — время.

Если воспользоваться общим выражением, определяющим  $T_2$  вне зависимости от формы линии, данной в работе [8]

$$T_2 = \int_0^\infty \frac{F(t) - F_\infty}{F_0 - F_\infty} dt, \quad (2)$$

где  $F_0$  и  $F_\infty$  — величина сигнала свободной индукции при  $t = 0$  и  $\infty$  соответственно,

то для гауссовой формы линии имеем [7]

$$T_2 = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (3)$$

Тогда с учетом (3) соотношение (1) может быть записано как

$$F(t) = F_{0b} \exp \left( -\frac{\pi t^2}{4T_{2b}^2} \right) + F_{0a} \exp \left( -\frac{t}{T_{2a}} \right) \quad (4)$$

Здесь  $T_{2a}$ ,  $T_{2b}$  — времена спин-спиновой релаксации, соответствующие узкой и широкой компонентам линии поглощения ЯМР (или аморфной и кристаллической фазам полимера). Их значения вычисляли по обычной методике [9], используя соотношение (4). Величины  $T_{2b}$ , определенные из (3) и (4), совпадают между собой.

Населенность  $p_a$  протонов аморфной фазы вычисляли как

$$p_a = \frac{F_{0a}}{F_{0a} + F_{0b}}$$

Величину  $1 - p_a$  в дальнейшем будем называть степенью кристалличности образца.

### Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что  $T_{2a}$  в начале процесса уменьшается, а затем становится постоянным. Уменьшение  $T_{2a}$  сопровождается ростом  $1 - p_a$ , причем оно начинает наблюдаться, когда  $1 - p_a > 0,5$ . Значения  $T'_{2a}$  и  $1 - p'_a$ , соответствующие окончанию процесса изучаемого фазового перехода, за-

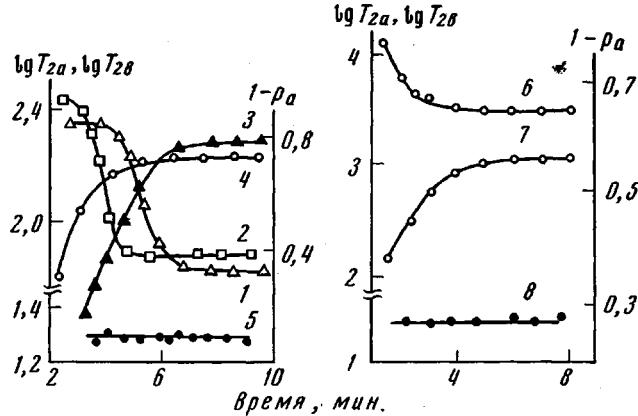


Рис. 1. Зависимость  $T_{2a}$  (1, 2, 6);  $T_{2b}$  (5, 8) и  $1 - p_a$  (3, 4, 7) от времени холодной кристаллизации из ориентированного (1, 3) и неориентированного образцов (2, 4) и от времени кристаллизации из расплава (6—8) при  $T_k = 130$  (1—5) и  $200^\circ$  (6—8). Точки кривой 5 не зависят от состояния исходного полимера

висят от того, в ориентированном или неориентированном состоянии находился исходный ПЭТФ. Величина же короткого времени  $T_{2b}$  не зависит от  $t_k$ , способа проведения кристаллизации и исходного состояния аморфного образца.

Зависимость  $1 - p_a$  от времени кристаллизации при всех исследуемых температурах хорошо описывается уравнением Аврами (уравнение (190) в [10]), которое для нашего случая может быть записано в виде

$$\ln \frac{1 - p'_a}{p_a - p'_a} = \frac{1}{1 - p'_a} k t_k^n, \quad (5)$$

где  $p_a'$  — населенность аморфной фазы после окончания кристаллизации (при  $t_k \rightarrow \infty$ ),  $k$  и  $n$  — константы уравнения.

Зависимость относительной скорости кристаллизации, определенной как  $t_{1/2}^{-1}$ , где  $t_{1/2}$  — полупериод кристаллизации, равный времени достижения

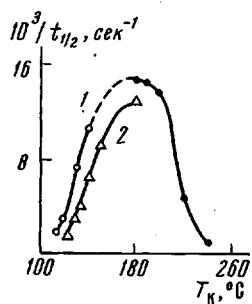


Рис. 2

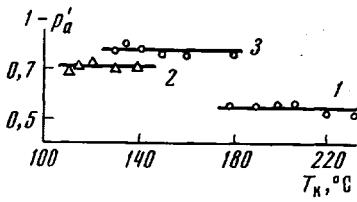


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости кристаллизации  $10^3 / t_{1/2}$  от  $T_k$  при холодной кристаллизации неориентированного (1) и ориентированного образцов (2) и кристаллизации из расплава (темные точки на кривой 1)

Рис. 3. Зависимость конечной степени кристалличности  $1 - p_a'$  от  $T_k$  образцов, закристаллизованных из расплава (1), неориентированного (2) и ориентированного стекол (3)

ния доли кристалличности  $(1 - p_a') / 2$  от  $T_k$ , представлена на рис. 2. Видно, что ветви, соответствующие кристаллизации из расплава и холодной кристаллизации из неориентированного состояния, образуют единую кривую, которая проходит через максимум при  $T_k = 180^\circ\text{C}$ . Кривая 2, описывающая скорость холодной кристаллизации из ориентированного состояния, лежит несколько ниже.

Величина  $1 - p_a'$ , достигаемая в результате кристаллизации, практически не зависит от  $T_k$  (рис. 3), однако она сильно зависит от состояния исходного ПЭТФ: наибольшая кристалличность наблюдается у образцов, закристаллизованных из ориентированного стеклообразного состояния, наименьшая — у образцов, полученных из расплава.

С целью оценки изменения молекулярной подвижности, сопровождающего процесс кристаллизации, из соотношения Кубо — Томиты [11]

$$\tau_{ca} = 0,88 T_{2a,T} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \left( \frac{T_{2a,T}}{T_{2a}} \right)^2, \quad (6)$$

где  $T_{2a,T}$  — время спин-спиновой релаксации в образце при отсутствии молекулярного движения, равное в нашем случае  $\sim 8 \text{ мксек.}$ , подсчитывалось время корреляции молекулярного движения в аморфных областях. Изменение  $\tau_{ca}$  в ходе кристаллизации представлено на рис. 4. Положение и характер кривых  $\tau_{ca} = f(t_k)$  определяется температурой кристаллизации и исходным состоянием образца. В ходе кристаллизации  $\tau_{ca}$  удлиняется в несколько раз и к концу процесса становится постоянным.

Обычно методом ЯМР измеряется динамическая степень кристалличности [12], которая для некоторых полимеров совпадает с аналогичной величиной, измеряемой классическими методами, а для других — заметно отличается [13]. В данном сообщении будет обсуждаться лишь поведение динамической степени кристалличности  $1 - p_a$ , тем более, что для ПЭТФ она не сильно отличается от классически определенной [14].

Сравнение положения кривых 1 и 2 рис. 2 и тот факт, что нам не удалось закристаллизовать высокоориентированную пленку ПЭТФ ( $\sim 2000\%$ ) методом холодной кристаллизации при  $T_k$  до  $235^\circ\text{C}$ , приводят к выводу о том, что скорость кристаллизации зависит от степени ориентации и связа-

на с заторможенностью молекулярного движения в ориентированных образцах [12]. Наибольшей конечной степенью кристалличности обладает полимер, закристаллизованный из ориентированного стеклообразного состояния (кривая 3, рис. 3), наименьшей — образец, закристаллизованный из расплава, т. е. предварительная упорядоченность макромолекул в аморфном состоянии ПЭТФ приводит к более высоким значениям динамической степени кристалличности  $1 - p_a'$ . Положение кривых 1 и 3 рис. 3 указывает на лучший порядок в расположении макромолекул в образце, находящемся в стеклообразном состоянии, нежели в расплаве.

Интересные выводы следуют из изучения изменения молекулярной подвижности, сопровождающего процессы фазового превращения. Так, из рис. 1 и 4 следует, что молекулярное движение в

аморфной фазе образца в ходе кристаллизации его замедляется. Это замедление (уменьшение  $T_{2a}$  и соответственно удлинение  $\tau_{ca}$ ) начинает проявляться в тот момент, когда степень кристалличности ПЭТФ достигает определенного, отличного от нуля, значения и продолжается до окончания процесса. Таким образом, возникающие в ходе фазового превращения области кристалличности создают локальные напряжения в аморфных участках образца, которые затормаживают движение макромолекул. Увеличение степени кристалличности полимера приводит к увеличению заторможенности молекулярного движения в аморфных областях. Заметное уменьшение молекулярной подвижности наблюдается в тот момент, когда образовалось какое-то определенное количество кристаллов.

Молекулярное движение в областях кристалличности не меняется от начала до конца фазового перехода, на что указывает неизменность короткого времени  $T_{2b}$  (кривая 5, 8, рис. 1). Это позволяет заключить, что молекулярная подвижность в кристаллитах определяется лишь упаковкой макромолекул в них и совершенно не зависит от их количества и характера расположения друг относительно друга.

Изучение  $T_{2a}$  дает возможность оценить критические значения времен корреляции молекулярного движения, которое может препятствовать кристаллизации. В самом деле, при  $T_k = 107$  и  $235^\circ$  кристаллизация неориентированных образцов ПЭТФ происходит не может: в первом случае из-за заторможенности, во втором — из-за большой интенсивности молекулярного движения. Величины  $\tau_{ca}$ , рассчитанные из значений  $T_{2a}$  при указанных  $T_k$  из соотношения (6), равны  $2 \cdot 10^{-6}$  и  $3 \cdot 10^{-9}$  сек. соответственно, т. е. молекулярное движение, корреляционные времена которого лежат в пределах от  $3 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-6}$  сек., стимулирует процесс кристаллизации, причем границы этого интервала не зависят от степени вытяжки образца. С этой точки зрения факт отсутствия кристаллизации высокоориентированного образца можно объяснить тем, что в результате ориентации времена корреляции молекулярного движения оказываются вне приведенного выше интервала; действительно, оценка  $\tau_{ca}$  высокоориентированного образца при  $235^\circ$  (т. е. на границе температурного интервала, в котором возможна кристаллизация из расплава) дает значение  $\tau_{ca} = 5 \cdot 10^{-6}$  сек.

Заметим, что  $\tau_{ca}$  в аморфных областях ПЭТФ, определенные методом

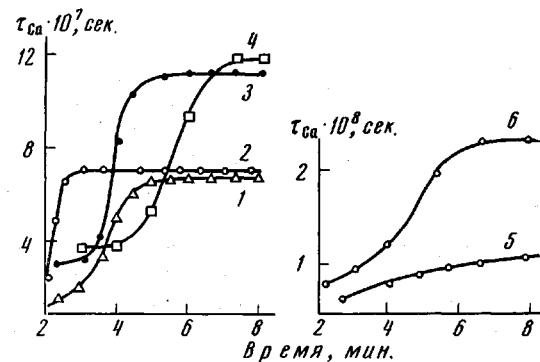


Рис. 4. Зависимость  $\tau_{ca}$  от времени холодной кристаллизации ориентированного (1, 4) и неориентированного образцов (2, 3) и от времени кристаллизации из расплава (5, 6) при  $T_k = 140$  (1, 2),  $130$  (3, 4);  $220$  (5) и  $235^\circ$  (6)

парамагнитного зонда [15], почти на два порядка короче, определенных нами (рис. 4). Это не удивительно, ибо этот метод фиксирует движение введенных в полимер радикалов, в то время как ЯМР дает возможность оценить непосредственно движение макромолекул полимера.

### Выводы

Изучены кинетика изотермической кристаллизации полиэтилентерефталата из расплава и стеклообразного состояния, а также влияния ориентации исходного образца на характеристики кристаллизации.

Ориентация исходного образца приводит к уменьшению скорости кристаллизации, что связано с заторможенностью молекулярного движения в ориентированных образцах.

Интенсивность молекулярного движения в аморфных областях полимера уменьшается с увеличением степени кристалличности.

Найдено, что критические значения времен корреляций молекулярного движения, способствующие развитию кристаллизации, находятся в интервале  $3 \cdot 10^{-9} \leq \tau_{ca} \leq 2 \cdot 10^{-6}$  сек.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
7 X 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. G. Maynard, W. J. James, W. Bosch, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3605, 1965.
2. A. Keller, C. R. Lester, L. B. Morgan, Phil. Trans. A241, 1, 1954.
3. Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., **8**, 1003, 1966.
4. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., **94**, 630, 1954.
5. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Scient. Instrum., **29**, 688, 1958.
6. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сборник аспирантских работ, вып. 2, изд-во Казанского гос. ун-та, 1972, стр. 66.
7. В. Д. Корепанов, Диссертация, 1970.
8. F. Noack, G. Held, Z. Phys., **210**, 60, 1968.
9. D. McCall, D. Douglass, E. Anderson, J. Chem. Phys., **30**, 1272, 1959.
10. Л. Манделькер, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 228.
11. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888, 1954.
12. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1966.
13. U. Haebelen, R. Hauser, Perhold, Z. Naturforsch., **18a**, 1345, 1963.
14. G. Farrow, I. M. Ward, Brit. J. Appl. Phys., **11**, 543, 1960.
15. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., **B12**, 211, 1970.