

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 9

УДК 678.01 : 53+678.8

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДЕ

*Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов*

Целью настоящей работы являлось изучение молекулярного движения в полиформальдегиде методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Представлялось интересным также сравнить полученные методом ЯМР результаты с данными работ по исследованию диэлектрических и динамических механических свойств полиоксиметилена [1—3].

Изучению полиоксиметилена методом ЯМР посвящена работа Ямагата [4], в которой основное внимание уделено исследованию ориентации в растянутых пленках полиоксиметилена в широком интервале температур.

### Экспериментальная часть

Объектами изучения были: 1) полиформальдегид опытной партии, ацетилированный, с логарифмической вязкостью 2,56 (в диметилформамиде при 150°); 2) дельрин марки 150-X; плотность образца 1,408, соответствует 64,5% кристалличности [5].

Кроме того, были приготовлены образцы из нескольких опытных партий полиформальдегида. Для увеличения коэффициента заполнения, при съемке спектров ЯМР порошкообразные образцы таблетировали на холода под давлением 100—150 атм и таблетки диаметром 7,5 мм запаивали в ампулы.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре Центральной лаборатории автоматики [6] в интервале температур от —196 до +180°.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Форма линии ЯМР полиформальдегида представлена на рис. 1. При низких температурах (от —196 до —40°) получается простая линия с шириной  $\approx 14$  гс (рис. 1, а). Выше —40° появляется вторая компонента линии (рис. 1, б); ее появление связано, несомненно, с движением сегментов цепных молекул в аморфных областях полимера. Доказательством этого служит прежде всего отсутствие второй компоненты в спектре ЯМР образца полиоксиметилена, полученного радиационной полимеризацией кристаллического триоксана \*. Как показывают рентгенографические исследования [7, 8], радиационно-химический полиоксиметилен обладает чрезвычайно высокой степенью трехмерной упорядоченности, приближающейся к степени упорядоченности в монокристаллических образцах. Вторая компонента отсутствует также в спектре ЯМР  $\alpha$ -полиоксиметилена, обладающего кристаллической структурой [9]. Аналогичная картина наблюдалась Слихтером [10] для полиэтилена: «монокристалл» полимера, выращенный из разбавленного раствора, дает простую линию ЯМР при комнатной температуре, в то время как линия ЯМР обычного полиэтилена при комнатной температуре состоит из двух компонент.

\* Образец был любезно предоставлен А. Д. Ермолаевым.

В пользу указанной интерпретации второй компоненты спектра ЯМР полиформальдегида свидетельствует также хорошее согласие между температурой, при которой она появляется ( $-40^\circ$ ), и температурой стекловатия, при которой имеет место максимум диэлектрических потерь на соответствующих частотах: вблизи  $-40^\circ$  при частоте 60 кгц [1] и вблизи  $-45^\circ$  при частоте 10 кгц [2]. Этот процесс диэлектрической релаксации связан, как убедительно показано в работах [1, 2], именно с движением сегментов цепи в аморфных областях (дипольно-эластические потери).

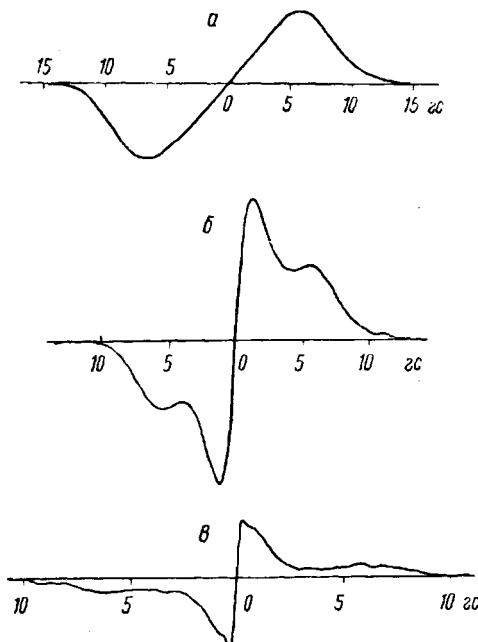


Рис. 1. Спектры ЯМР полиформальдегида:  
а — при  $-141^\circ$ ; б — при  $+10^\circ$ ; в — при  $+78^\circ$

Таким образом, широкая компонента спектра на рис. 1, а соответствует кристаллическим областям полиформальдегида, а узкая компонента вызвана движением сегментов макромолекул (стеклованием) в аморфных областях. Четкое разделение компонент спектра позволяет рассчитать отношение первых моментов широкой компоненты и всего сигнала ЯМР, т. е. так называемую «ЯМР-степень кристалличности» в ЯМР. Более точно соответствует физической сущности этой величины определение ее как «динамической степени кристалличности», введенное Тюдзе [11]. Под динамической степенью кристалличности понимается отношение числа сегментов, которые движутся с частотой, меньшей, чем некоторая критическая, к общему числу сегментов. Для метода ЯМР критическая частота равна  $10^4$ — $10^5$  гц.

Динамическая степень кристалличности  $\varepsilon_{дин}$  зависит от температуры и может совпадать со степенью кристалличности  $\varepsilon_{стат}$ , определенной «статическими» методами (рентген, плотность), только в некоторой области температур.

Для полиформальдегида  $\varepsilon_{дин}$  (ЯМР) приблизительно линейно убывает с ростом температуры (рис. 2). При  $20^\circ$   $\varepsilon_{дин}$  (ЯМР) для дельрина 150-X составляет 70%, а  $\varepsilon_{стат}$  (по плотности) — 64,5%, т. е.  $\varepsilon_{дин} > \varepsilon_{стат}$ .

При температурах выше  $20^\circ$  в спектре ЯМР полиформальдегида появляется третья компонента (рис. 1, в). Она обусловлена, по крайней мере частично, наличием в полиформальдегиде небольшого количества сорбированной влаги (0,2—0,3% по Фишеру). После высушивания образцов в вакууме  $10^{-2}$  мм при  $60^\circ$  в течение 2 час. и более интенсивность третьей компоненты уменьшается, но она не исчезает полностью. После контакта высушенного образца с воздухом интенсивность третьей компоненты восстанавливается до исходной величины. Аналогичный эффект дает обработка образца полиформальдегида тяжелой водой. Неполное исчезновение третьей компоненты спектра при сушке и малое значение влагосодержания по Фишеру позволяет предположить, что возникновение третьей компоненты связано, возможно, с содержанием в полимере как сорбированной влаги, так и других низкомолекулярных примесей.

При этих же температурах наблюдалось увеличение диэлектрических потерь в полиоксиметилене, вызванное наличием воды или других проводящих примесей в полимере [1, 3].

Таким образом, интенсивность третьей компоненты в спектре ЯМР полиформальдегида может, вероятно, характеризовать содержание влаги и других низкомолекулярных примесей в полимере. В разных опытных партиях полиформальдегида интенсивность третьей компоненты сильно различается.

На рис. 3 изображена зависимость ширины линии ЯМР от температуры для всех трех компонент спектра.

Ширина широкой компоненты мало изменяется в интервале температур от  $-196^{\circ}$  вплоть до плавления полимера, что свидетельствует о со-

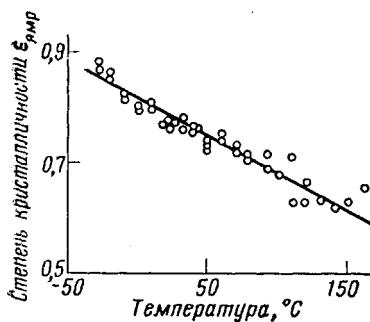


Рис. 2

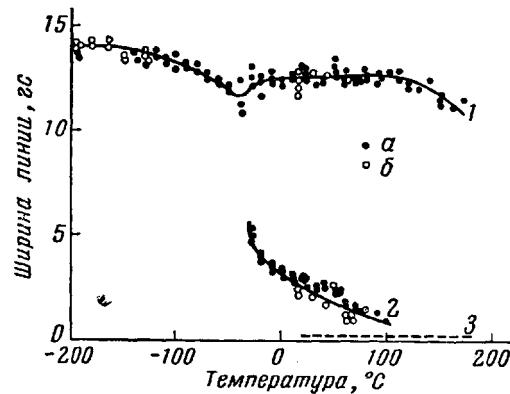


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ЯМР степени кристалличности ( $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ ) полиформальдегида от температуры

Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ( $\delta H$ ):

1 — ширина широкой компоненты; 2 — ширина средней компоненты; 3 — ширина узкой компоненты (определенная модуляцией); а — полиформальдегид опытной партии; б — дельрин 150-Х

хранении значительной заторможенности молекулярных движений в кристаллических областях полиформальдегида и при высоких температурах.

Минимум на кривой температурной зависимости ширины линии при  $-40^{\circ}$  обусловлен «выделением» из нее средней компоненты. Такой же минимум наблюдался для полиэтилена [12].

Ширина средней компоненты уменьшается от 5 гс при  $-30^{\circ}$  до 1 гс при  $100^{\circ}$ , что говорит о росте интенсивности молекулярных движений в аморфных областях полимера.

Ширина узкой компоненты спектра определялась амплитудой модуляции вплоть до  $H_m = 0,05$  гс.

Оценка эффективной энергии активации сегментального движения в аморфных областях полиформальдегида по зависимости ширины линии ЯМР от температуры приводит к явно заниженному значению  $\approx 3$  ккал/моль, что объясняется игнорированием наличия в полимере набора (спектра) времен корреляции [13]. Как показал Тюдзё [11], учитывая наличие спектра времен корреляции по температурной зависимости динамической степени кристалличности  $\epsilon_{\text{дин}}$  (ЯМР), зная также значение статической степени кристалличности  $\epsilon_{\text{стат}}$  (например, из определений плотности), можно оценить значение энергии активации молекулярного движения  $\Delta E$ . Соответствующий расчет по кривой  $\epsilon_{\text{ЯМР}} = 1/T$  для молекулярного движения в аморфных областях полиформальдегида дает  $\Delta E \approx 14$  ккал/моль.

Таким образом, учет наличия в полимере спектра времен корреляции приводит к более реальному значению энергии активации, лучше соглашающемуся со значениями  $\Delta E$ , полученными из диэлектрических изме-

рений: в работе [1] найдено  $\Delta E = 22$  ккал/моль, в работе [2] —  $\Delta E = 19$  ккал/моль.

Второй момент ЯМР плавно уменьшается с ростом температуры во всем изученном интервале температур (рис. 4).

Экспериментально найденное значение второго момента при  $-196^\circ$   $18,9 \pm 0,7$   $gc^2$  несколько меньше, чем рассчитанное по известной структуре [14] для жесткой решетки —  $19,9$   $gc^2$ . По-видимому, и при низкой тем-

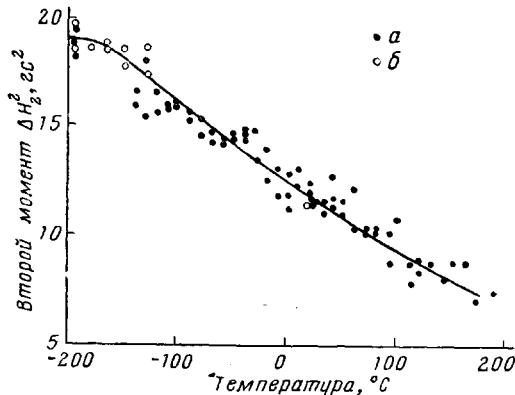


Рис. 4. Зависимость второго момента ЯМР ( $\Delta H_2^2$ ) от температуры:  
а — полиформальдегид опытной партии; б — дельрин 150-X

пературе сохраняется еще некоторая свобода молекулярного движения. Резкие изменения формы и ширины линии ЯМР при  $-40^\circ$  не отражаются на значении второго момента, так как второй момент определяется преимущественно широкой компонентой спектра ЯМР.

### Выводы

1. Сняты спектры ЯМР полиформальдегида в интервале температур от  $-196$  до  $+180^\circ$ .

2. Обнаружено, что при  $-40^\circ$  в спектре появляется вторая (средняя) компонента и показано, что ее появление связано с движением сегментов (стеклованием) в аморфных областях полиформальдегида. Оценена эффективная энергия активации этого движения.

3. Показано, что третья (узкая) компонента спектра, появляющаяся при комнатной температуре, обусловлена наличием в полимере сорбированной влаги и, возможно, других низкомолекулярных примесей.

4. Экспериментальное значение второго момента ЯМР при  $-196^\circ$   $18,9 \pm 0,7$   $gc^2$  несколько ниже теоретически рассчитанного  $19,9$   $gc^2$  для известной структуры.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
2 XI 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельманн. Высокомолек. соед., 2, 1552, 1960.
- B. E. Read, G. Williams, Polymer, 2, 239, 1961.
- G. Williams, Polymer, 4, 27, 1963.
- K. Yamagata, J. Appl. Phys., Japan, Oyô Butsuri, 30, 940, 1961.
- C. F. Hammer, T. A. Koch, J. F. Whitney, J. Appl. Polymer Sci., 1, 169, 1959.
- А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
- S. Okamita, K. Hayashi, Y. Kitaniishi, J. Polymer Sci., 58, 925, 1962.

8. J. Lando, N. Morosoff, H. Morawetz, B. Post, *J. Polymer Sci.*, **60**, 24, 1962.
9. Дж. Ф. Уокер, *Формальдегид*, Госхимиздат, 1957.
10. W. P. Slichter, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1865, 1960.
11. R. Chujō, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 124, 1963.
12. H. Thurn, *Kolloid-Z.*, **179**, 11, 1961.
13. J. G. Powles, *Polymer*, **1**, 219, 1960.
14. H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, J. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **44**, 266, 1960.

---

## NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN POLYFORMALDEHYDE

*Ya. G. Urman, I. Ya. Stonim, A. G. Konovalov*

### Summary

Nuclear magnetic resonance spectra of a number of polyformaldehyde specimens have been obtained over a wide range of temperatures. It has been shown that depending on the temperature the NMR peaks of polyformaldehyde contain one, two or three components. The components correspond to crystalline regions, amorphous regions and low molecular impurities. The degree of crystallinity of the specimen has been determined and the activation energy of molecular motions in its amorphous regions have been estimated.