

УДК 541.67

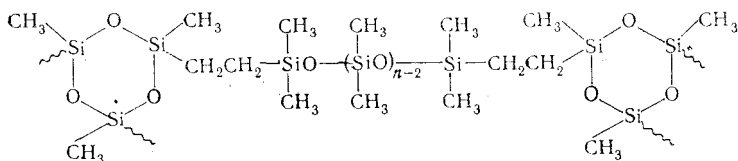
ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ, В. М. ЛИТВИНОВ,
Б. Д. ЛАВРУХИН

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИДИМЕТИЛКАРБОСИЛОКСАНОВ НА ПРОДОЛЬНУЮ Я.М.Р. РЕЛАКСАЦИЮ

Влияние процесса кристаллизации полидиметилсилоксанов на я.м.р. параметры практически не было изучено. Было лишь обнаружено изменение вторых моментов и ширины линии поглощения в результате кристаллизации (¹). Проведенные нами измерения времен продольной релаксации (T_1) показали возможность исследования характерных черт кристаллизации полидиметилсилоксанов, изученных ранее по отдельности методами калориметрии (²) и рентгенографии (³).

Были изучены линейный полидиметилсилоксан молекулярного веса 240 000 и сетчатые полидиметилкарбосилоксаны с циклами в узлах сетки вида:



полученные реакцией гидридного присоединения α, ω -дигидрополидиметилсилоксанов с триметилтривинилциклотрисилоксаном (⁴). Расстояние между узлами сетки задавалось длиной олигомера, который содержал различное число диметилсилоксановых звеньев (n). Измерения T_1 проводились на импульсном я.м.р. спектрометре SXP 4-100/15 «Bruker» при резонансной частоте протонов 88 Мгц.

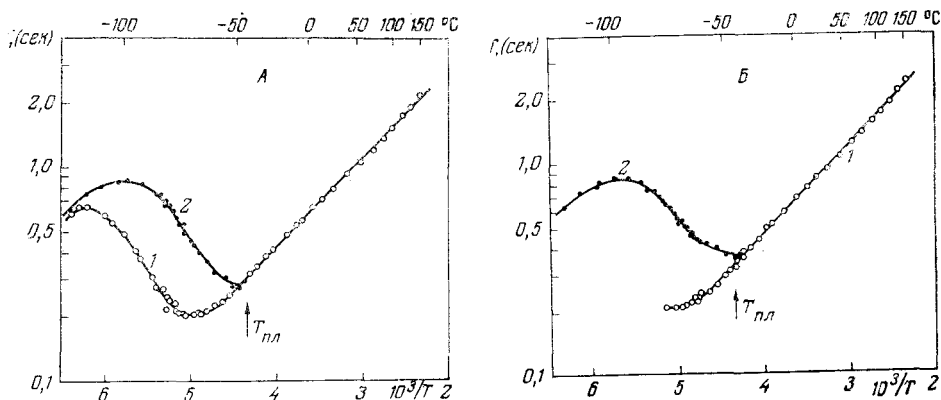


Рис. 1. Температурные зависимости T_1 сетчатого полидиметилкарбосилоксана, содержащего между узлами сетки 36 (А) и 60 (Б) диметилсилоксановых звеньев. 1 — для аморфного полимера, 2 — для закристаллизованного полимера

Величины T_1 связаны с молекулярным движением и определяются частотами, сопоставимыми с частотой ядерного магнитного резонанса. Типичной особенностью температурных зависимостей T_1 полидиметилсилоксанов является наличие двух минимумов ⁽³⁾: низкотемпературного (около -170°C), связанного с вращением метильной группы, и высокотемпературного, положение которого определяется частотой сегментальных движений. Такой же характер температурных зависимостей T_1 был нами найден для некристаллизующихся сетчатых полимеров с $n < 30$. В остальных случаях

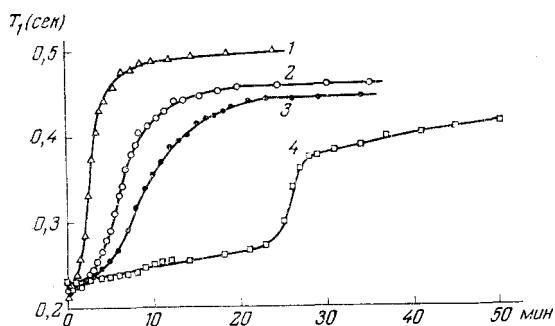


Рис. 2. Изотермы первичной кристаллизации сетчатого полидиметилкарбосилоксана с $n=60$; 1 — при -70° , 2 — при -68° , 3 — при -66° , 4 — при -65°C

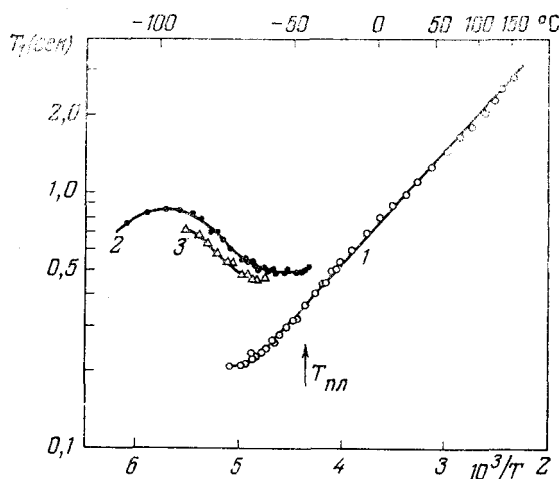


Рис. 3. Температурные зависимости T_1 сетчатого полидиметилкарбосилоксана с $n=150$; 1 — для аморфного полимера, 2 — после завершения первичной и вторичной кристаллизации, 3 — после завершения первичной кристаллизации

при температурах ниже температуры плавления полидиметилсилоксана (-43°) ⁽²⁾ обнаружено изменение T_1 во времени, которое можно отнести к кристаллизации. Для того чтобы выбрать наиболее удобный из используемых методов измерений ⁽⁶⁾, был проанализирован спад продольной составляющей ядерной индукции полимеров как в аморфном состоянии, так и при разных степенях завершенности процесса кристаллизации. Во всех случаях, в пределах погрешности измерений (5%), он описывается одним временем T_1 , характеризующим как аморфную, так и кристаллическую фазы полимера. Это позволило использовать быстрый метод измерения T_1 по нулевой точке ⁽⁶⁾.

На рис. 1 А приведены температурные зависимости T_1 для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) сетчатого полимера с $n=36$. При получении каждой новой точки для аморфного полимера ниже температуры плавления образец нагревали до комнатной температуры, выдерживали, а затем быстро охлаждали до нужной температуры. Если температура была ниже температуры, при которой скорость кристаллизации максимальна (-84°) ⁽²⁾, образец вначале замораживали в жид-

ком азоте, а затем температуру быстро доводили до требуемой. Для измерения температурной зависимости T_1 закристаллизованного полимера (рис. 1 А, 2) образец выдерживали в течение 2–3 час. при -85° . Дальнейшее выдерживание при температурах кристаллизации в течение нескольких часов в ходе измерений не приводило к заметным изменениям T_1 .

При увеличении n скорость кристаллизации увеличивается, поэтому температурная зависимость T_1 для аморфного полимера с $n=60$ (рис. 1 Б)

была получена не во всем температурном диапазоне. Для этого полимера приведены изотермы кристаллизации (рис. 2). Характерные времена этого процесса отвечают первичной кристаллизации полимера, изученной калориметрически⁽²⁾. Для сетчатого полидиметилкарбосилоксана с $n=150$ по завершении процесса первичной кристаллизации наблюдается постепенное увеличение T_1 в течение нескольких часов. Характеристические времена этого процесса соответствуют вторичной кристаллизации полидиметилсилоксанов, изученной ранее рентгенографически⁽³⁾. Поскольку во временной шкале процессы первичной и вторичной кристаллизации существенно различаются, то для сетчатого полимера с $n=150$ были получены отдельно температурные зависимости T_1 после завершения первичной (рис. 3, кривая 3) и вторичной кристаллизации (кривая 2). Для сетчатых полидиметилкарбосилоксанов с $n=36$ и 60 после завершения первичной кристаллизации заметных изменений T_1 , связанных со вторичной кристаллизацией, не наблюдалось. Измерения T_1 линейного полидиметилсилоксана дают результаты, практически не отличающиеся от данных для сетчатого полимера с $n=150$.

Приведенные здесь данные показывают не только возможности изучения процессов кристаллизации методом я.м.р. релаксации, но и позволяют сопоставить подвижность сегментов при разных расстояниях между узлами сетки. Как уже упоминалось, при температуре минимума частота молекулярных движений сопоставима с частотой ядерного резонанса (по теории Бромбергера — Перселла — Паунда⁽⁷⁾ при температуре минимума T_1 $\omega_0\tau_c \approx 0,62$, где ω_0 — резонансная частота в рад/сек и τ_c — молекулярное время корреляции). Минимумы T_1 для закристаллизованных полимеров (рис. 1 и 3) расположены при более высоких температурах, чем минимумы для аморфных. Для аморфных полимеров температура минимума T_1 смещается в сторону низких температур с увеличением расстояний между узлами сетки. Так, для полимеров с $n=36, 60, 150$ и линейного полидиметилсилоксана минимумы T_1 имеют место при $-73, -76, \sim -77$ и $\sim -80^\circ$ соответственно, что говорит об увеличении сегментальной подвижности в этом ряду.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. Ю. Левину за полезное обсуждение результатов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, J. Polymer Sci., v. 55, № 161, 361 (1961).
- ² В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский и др., Высокомолек. соед., т. А16, № 1, 88 (1974).
- ³ В. А. Москаленко, Д. Я. Цванкин, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., т. А12, № 3, 548 (1970).
- ⁴ А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыгин, Высокомолек. соед., т. А16, № 8, 1765 (1974).
- ⁵ J. A. Barrie, M. J. Fredrickson, R. Sheppard, Polymer, v. 13, № 9, 431 (1972).
- ⁶ Т. Фаррар, Э. Беккер, Импульсная и фурье-спектроскопия я.м.р., М., «Мир», 1973, стр. 43.
- ⁷ N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., v. 73, № 7, 679 (1948).