

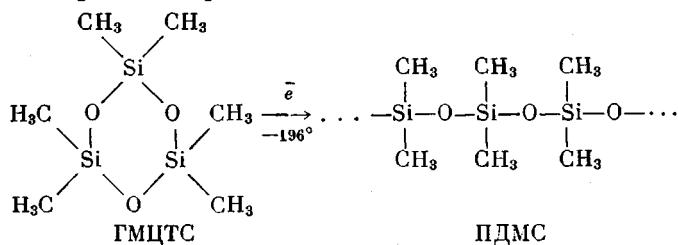
УДК 66.095.26.678.84

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР
В МАТРИЦЕ МОНОМЕРА, ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Я. Г. Урман, Г. М. Трофимова, А. Л. Ал. Берлин,
И. Я. Слоним**

В работах [1–3] нами было показано, что с помощью метода ЯМР можно получить информацию о кинетике и механизме полимеризации триоксана в твердой фазе.

Весьма интересная также система гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС) — полидиметилсилоxсан (ПДМС), образующаяся при радиационной полимеризации при низких температурах [4, 5].



Для объяснения данных, полученных в [4, 5], необходимо, чтобы факт полимеризации ГМЦТС при низких температурах во время облучения не вызывал никакого сомнения. Определение выхода ПДМС гравиметрическим методом — растворением образца в метаноле при -80° — не является безупречным доказательством протекания процесса в твердой фазе, так как не исключена возможность пост-полимеризации в момент растворения. Методом ЯМР можно получить, во-первых, независимое подтверждение того, что полимер образуется при низкой температуре, во-вторых, по спектрам ЯМР можно судить о структуре образующегося полимера.

В работах [6, 7], опровергается топотактический характер твердофазной полимеризации триоксана и ГМЦТС и утверждается, что сначала всегда получается аморфный полимер, и лишь затем он кристаллизуется. Однозначное решение вопроса о фазовом состоянии полимера важно для теории полимеризации.

В настоящей статье приведены некоторые результаты, полученные при изучении системы ГМЦТС — ПДМС методом ЯМР широких линий.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы ГМЦТС двух типов: поликристаллические, полученные как описано в [4], и «монокристаллические», полученные расплавлением монокристалла, выращенного зонной плавкой.

Облучение электронами с энергией 1,6 мэв дозой 1,6 Мрад при -196° проводили, как в работе [4], γ -лучами облучали от источника Co^{60} при мощности дозы 15 рад/сек и -196° . Съемку спектров ЯМР проводили как в [1].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

ЯМР в ГМЦТС. При -196° ГМЦТС дает линию шириной $\delta H_{\text{ГМЦТС}} = 5,2 \text{ гс}$, второй момент линии $\Delta H_2^2_{\text{ГМЦТС}} = 9,5 \text{ гс}^2$. В согласии с результатами, полученными в работе [8], это свидетельствует о том, что уже при температуре жидкого азота метильные группы в ГМЦТС реориентируются вокруг оси C_3 с частотой, большей, чем 10^5 гц . В интервале температур -90 – -20° сохраняются постоянные значения $\delta H_{\text{ГМЦТС}} = 4,3 \text{ гс}$, $\Delta H_2^2_{\text{ГМЦТС}} = 7,5 \text{ гс}^2$. Фазовый переход, обнаруженный термографическим методом при температуре $\sim -10^{\circ}$ [4], не сказывается на сигнале ЯМР. Форма линии ЯМР ГМЦТС определяется межпротонными расстояниями в CH_3 -группах и расстояниями между CH_3 -группами. Очевидно, при переходе эти расстояния заметно не изменяются. Рохов с сотр. [8], наблюдал аномальное увеличение ширины линии ЯМР ГМЦТС при нагревании в интервале -35 – -10° , однако анализ полученных им результатов показывает, что увеличение было лишь кажущимся и объяснялось несовершенством аппаратуры (слишком большой напряженностью высокочастотного поля).

ЯМР в ПДМС. ЯМР в полидиметилсилоxане изучался в ряде работ [9–13]. Между результатами, полученными Поулсом с сотр. [9, 10], и результатами Кусумото с сотр. [11] и Хаггинса с сотр. [12, 13] имеется существенное различие.

Мы сняли спектры ЯМР технического ПДМС и полимера, полученного радиационной полимеризацией ГМЦТС, в интервале температур от -196° до комнатной. При -196° происходит реориентация CH_3 -групп и $\delta H_{\text{ПДМС}} = 4,5 \text{ гс}$. Выше температуры стеклования ($T_c = 110^{\circ}$) в согласии с данными Поулса [9, 10] мы наблюдали двухкомпонентную линию (рис. 1). Широкая компонента ($\delta H_{\text{ПДМС, крист}} = 4,5 \text{ гс}$) отвечает кристаллическим областям полимера. Выше -50° кристаллы плавятся, и широкая компонента линии исчезает. Узкая компонента с $\delta H_{\text{ПДМС, аморф}} = 0,5 \text{ гс}$ при -90° и $< 0,1 \text{ гс}$ при комнатной температуре соответствует протонам в аморфных областях. На рис. 2 показана зависимость ширины узкой компоненты линии ЯМР от температуры и отмечены температуры появления и исчезновения широкой компоненты линии для технического ПДМС. Для радиационного ПДМС получены аналогичные результаты, но широкая линия при охлаждении появляется лишь при -80° . Вероятно, это объясняется меньшим молекулярным весом. Как показали Слонимский и Левин [14], скорость кристаллизации сильно падает с уменьшением молекулярного веса. Возможно, влияет также и образование сшивок при облучении.

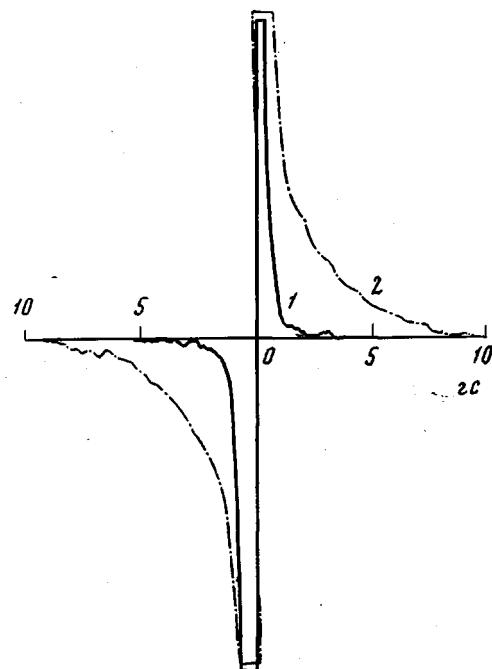


Рис. 1. Форма линии ЯМР технического ПДМС при -43 (1) и -63° (2)

ЯМР в системе ГМЦТС — ПДМС. В изученной нами ранее [1, 2] системе триоксан — полиоксиметилен при температуре радиационной пост-полимеризации (55°) линия ЯМР полимера была почти втрое шире, чем у мономера, и за ходом полимеризации можно было следить по изменению амплитуды узкой линии мономера. В системе ГМЦТС — ПДМС при -196° линии полимера и мономера практически совпадают, и по спектрам ЯМР нельзя судить о составе образца. В интервале от температуры стеклования (-110°) до температуры плавления кристаллитов ($T_{\text{пл}} \approx -50^\circ$)

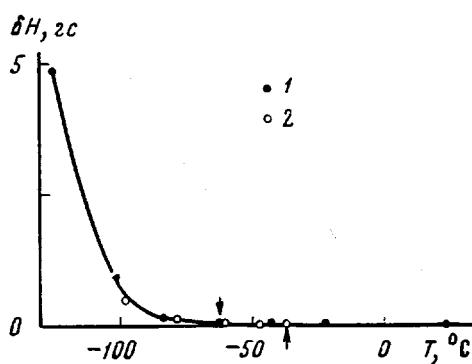


Рис. 2. Зависимость ширины линии ЯМР технического ПДМС от температуры:

1 — охлаждение, 2 — нагревание; ↓ — появление широкой компоненты при охлаждении; ↑ — исчезновение широкой компоненты при нагревании

ширины линий $\delta H_{\text{гмцтс}} = 4,3$ гс, $\delta H_{\text{пдмс, аморф}} \leqslant 0,5$ гс, $\delta H_{\text{пдмс, крист}} = 4,5$ гс. Следовательно, в общем контуре линии ЯМР образца должен выделяться сигнал аморфных областей полимера. Интенсивность узкой компоненты будет зависеть не только от выхода, но и от динамической степени кристалличности ПДМС, которая может достигать 90% [10]. Выше температуры плавления кристаллитов узкая компонента линии ЯМР частично полимеризованного ГМЦТС соответствует полимеру, а широкая — мономеру (ситуация, обратная той, что наблюдалась при полимеризации триоксана).

Облучение электронами. Мы облучали ГМЦТС электронами.

Мы облучали ГМЦТС электронами при -196° и снимали спектры ЯМР, постепенно повышая температуру образца, а затем вновь охлаждая. Некоторые из полученных спектров приведены на рис. 3. В линии ЯМР «моноокристаллического» образца при -90° узкая компонента почти незаметна (рис. 3, а). При нагревании выше -50° она возрастает, и при -36° амплитуда узкой компоненты равна амплитуде широкой (рис. 3, б). Температура -36° значительно ниже температуры перехода в ГМЦТС (-10°), но выше температуры плавления кристаллитов. Следовательно, быстрый рост узкой компоненты линии ЯМР обусловлен не пост-полимеризацией при фазовом переходе, а плавлением кристаллитов полимера, уже имеющихся в системе. При комнатной температуре (рис. 3, в) кристаллиты полностью расплавились, и отношение амплитуд $A_{\text{узк}} / A_{\text{шир}}$ еще более возросло. При последующем охлаждении до -90° идет кристаллизация полимера. Во время облучения при -196° образуется низкомолекулярный полимер [4], и его кристаллизация должна идти медленно. К тому же кристаллизация в доменах полимерной фазы в решетке мономера, по-видимому, затруднена сравнительно с полимером в блоке. Поэтому кристаллизация проходит неполностью и сохраняется еще значительная узкая компонента линии (рис. 3, г). $A_{\text{узк}} / A_{\text{шир}} = 3,8$.

Для облученного поликристаллического образца ГМЦТС (спектры рис. 3, д — 3, з) изменение спектра ЯМР при нагревании и последующем охлаждении идет в общем так же как для «моноокристаллического» образца, но уже при -90° заметна небольшая узкая компонента (рис. 3, д) $A_{\text{узк}} / A_{\text{шир}} = 0,6$. Следовательно, в этом образце часть образующегося полимера аморфна, что свидетельствует о влиянии совершенства решетки мономера на состояние образующегося полимера. При охлаждении ниже температуры стеклования узкая компонента линии исчезает (рис. 3, и).

На рис. 4 показано изменение отношения $A_{\text{узк}} / A_{\text{шир}}$ для облученного электронами моноокристаллического образца ГМЦТС при нагревании и

последующем охлаждении в датчике ЯМР-спектрометра. Следует отметить, что приведенные значения $A_{узк} / A_{шир}$ являются ориентировочными, так как за время съемки спектров, по-видимому, не всегда успевала установиться равновесная степень кристалличности. Тем не менее на рис. 4 ясно виден гистерезис при процессе плавления кристаллитов (линия AB) и кристаллизации полимера в матрице мономера (линия BC).

Таким образом, анализ спектров ЯМР показывает, что полимеризация идет при низкой температуре, во всяком случае, ниже температуры фазо-

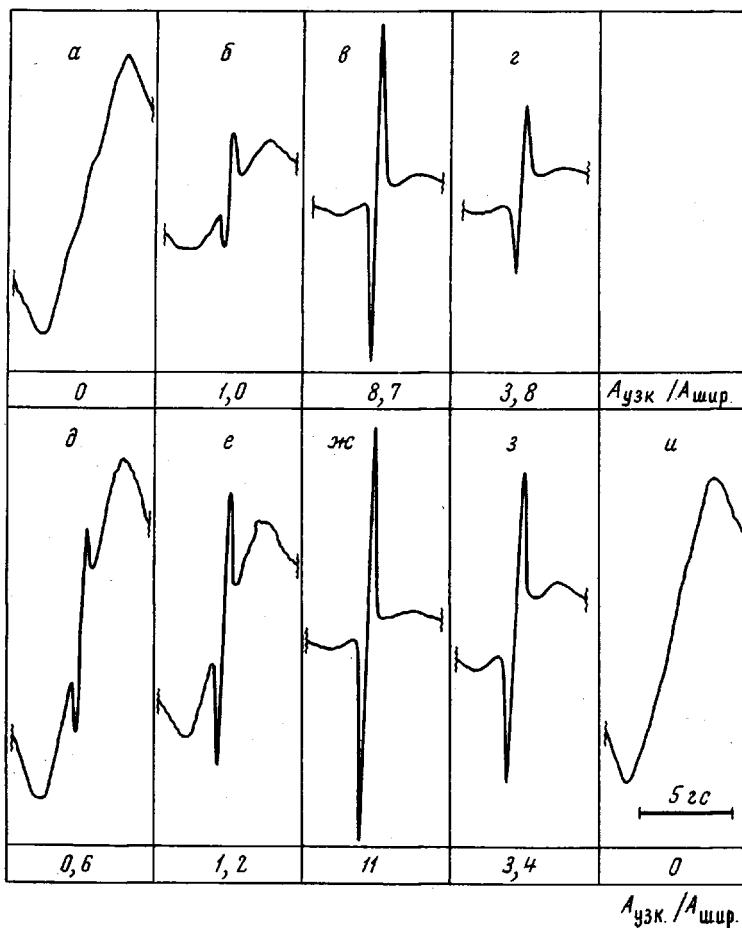


Рис. 3. Изменение формы линии ЯМР ГМЦС, облученного при -196° электронами, при последующем нагревании и охлаждении. $A_{узк} / A_{шир}$ — отношение амплитуд узкой и широкой компонент линий

$a - g$ — монокристалл; $\delta - u$ — поликристалл; нагревание до -90 (a, δ); -36 (b, e) и 20° ($c, ж$); охлаждение до -90 (g, z) и -112° (u)

вого перехода, и образующийся полимер полностью или большей частью кристалличен.

Облучение γ -лучами. Для ГМЦС, облученного при -196° γ -лучами, получены принципиально такие же результаты, как и при облучении электронами. Облучались поликристаллические образцы. При низких температурах макромолекулы полимера остаются малоподвижными, и узкая компонента линии ЯМР имеет малую интенсивность. При повышении температуры получается большая узкая компонента.

Ранее [5] было показано, что ПДМС в кристалле ГМЦС, полученный облучением электронами при -196° и не подвергавшийся нагреву, обладает

особыми свойствами. При последующем облучении он способен равновесно деполимеризоваться, так что повторное облучение не увеличивает степени превращения. Мы подтвердили это по спектрам ЯМР и для инициирования γ -излучением. На рис. 5 приведены результаты такого опыта. Ряд образцов ГМЦТС облучали при -196° γ -лучами Co^{60} ($1,3 \text{ Mrad}$), затем нагревали до $T, {}^\circ\text{C}$, охлаждали до -196° , повторно облучали при -196° ($1,5 \text{ Mrad}$), нагревали до 25° и снимали спектры ЯМР при 25° . На рис. 5 показана зависи-

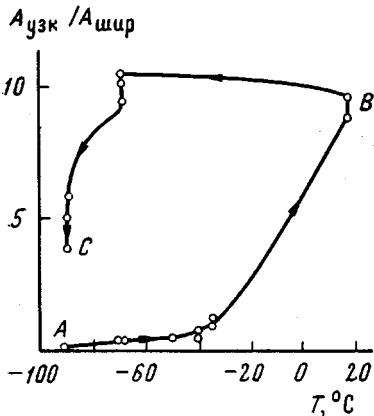


Рис. 4. Изменение отношения амплитуд узкой и широкой компонент линии ЯМР монокристаллического образца ГМЦТС, облученного при -196° электронами, при последующем нагревании и охлаждении

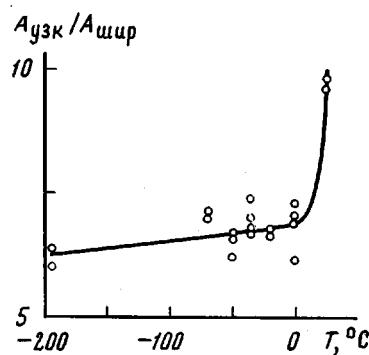


Рис. 5. Зависимость отношения амплитуд узкой и широкой компонент линии ЯМР поликристаллического ГМЦТС от температуры разогрева между двумя последовательными облучениями (см. текст). Спектры сняты при 25°

симость $A_{\text{узк}} / A_{\text{шир}}$ от температуры. Видно, что $A_{\text{узк}} / A_{\text{шир}}$, а, следовательно и степень превращения остаются небольшими при температуре до 0° и резко возрастают у образца, который был в промежутке между двумя облучениями нагрет до комнатной температуры. Следовательно, кристаллический (иммобилизованный) полимер в матрице мономера, не дающий узкой линии ЯМР, способен к обратимой деполимеризации при облучении, а после нагрева и аморфизации полимер, дающий узкую линию ЯМР, уже не деполимеризуется.

Выводы

- Сняты спектры ЯМР в интервале температур от -196° до комнатной для образцов гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС), полидиметилсилоксана (ПДМС) и ГМЦТС, облученного при -196° пучком электронов или γ -лучами.
- Показано, что радиационная полимеризация ГМЦТС идет при температуре более низкой, чем температура фазового перехода в мономере.
- Доказано, что при радиационной твердофазной полимеризации ГМЦТС сразу образуется кристаллический ПДМС.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев, Высокомолек. соед., 6, 2107, 1964; 8, 251, 1966.
- Я. Г. Урман, Э. В. Прут, И. Я. Слоним, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 69, 770, 1967.
- И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. В. Кессених, Э. В. Прут, Высокомолек. соед., A10, 119, 1968.
- Г. М. Трофимова, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 882, 1965.

5. Г. М. Трофимова, Ал. Ал. Берлин, Г. А. Карюхина, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А9, 594, 1967.
 6. G. Adler, J. Chem. Phys., 31, 848, 1959.
 7. G. Adler, J. Polymer Sci. 4, A-1, 2883, 1966.
 8. E. G. Rochow, H. G. LeClair, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 92, 1955.
 9. J. G. Powles, A. Hartland, Nature, 186, 26, 1960.
 10. J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, J. Polymer Sci., 55, 361, 1961.
 11. H. Kusumoto, I. J. Lawrenson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 32, 724, 1960.
 12. C. M. Huggins, L. E. St Pierre, A. M. Bueche, J. Phys. Chem., 64, 1304, 1960.
 13. C. M. Huggins, L. E. St Pierre, A. M. Bueche, J. Polymer Sci., A1, 2731, 1963.
 14. Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., 8, 1936, 1966.
-

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN SYSTEM POLYMER
IN MONOMER MATRIX. SOLID STATE POLYMERIZATION
OF HEXAMETHYLCYCLOTRISILOXANE AT LOW TEMPERATURES

Ya. G. Urman, G. M. Trofimova, Al. Al. Berlin, I. Ya. Slonim

Summary

Hexamethylcycloriloxane (HMCTS) shows NMR line of 5,2 g at -196°C and 4,3 g in temperature interval from -90°C to $+20^{\circ}\text{C}$. In polymer (PDMS) spectrum above glass temperature (-110°C) two-component line is observed. Wide component (4,5 g) corresponds to crystalline regions and narrow (0,5 g at -90°C and 0,1 g at $+20^{\circ}\text{C}$) one to amorphous regions. Above -50°C polymer melts and wide component disappears. After irradiation of HMCTS at -196°C increase of temperature to -90°C (above glass temperature) is accompanied by appearance of narrow component disappearing at -112°C . Rising of temperature to -36°C brings increase of amplitudes of narrow line. This temperature is much below phase transition in HMCTS (-10°C) but higher than melting temperature of the polymer (-50°C). Thus the growth of amplitude is probably due to melting of polymer embedded in the monomer and not to post-polymerization at phase-transition.
