

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1975

УДК 541.64:547.1'128:543.422.23

**ПОПЕРЕЧНАЯ ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ТРИ- И
ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЕТЧАТЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ С ЦИКЛАМИ В УЗЛАХ СЕТКИ**

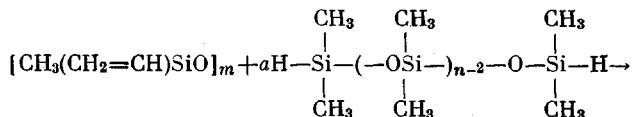
*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. М. Литвинов,
Б. Д. Лаврухин, В. Г. Цицишвили*

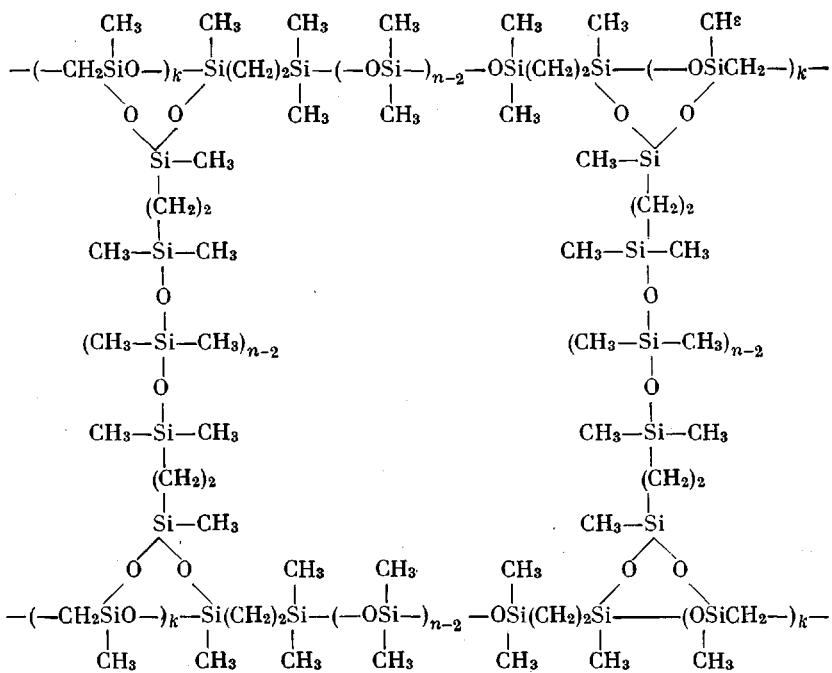
Измерены времена поперечной ядерной магнитной релаксации три- и тетрафункциональных сетчатых кремнийорганических полимеров с циклами в узлах сетки. Обнаружено, что времена поперечной релаксации указанных полимеров при больших расстояниях между узлами сетки (более 20 звеньев $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$) существенно не различаются и сравнимы с временами поперечной релаксации линейных полидиметилсилоксанов. Это позволило предположить, что узлы при указанных расстояниях между узлами сетки не накладывают существенных ограничений на движения диметилсилоксановых цепей. Основные изменения времен релаксации наблюдаются при более коротких расстояниях между узлами сетки, причем тетрафункциональные полимеры, по-видимому, обладают меньшей подвижностью.

Изучению молекулярных движений в кремнийорганических полимерах методом ЯМР посвящено большое количество работ (см. работу [1] и ссылки в ней). Эти работы включают измерения спин-спиновых (поперечных) и спин-решеточных времен ЯМР релаксации, ширин линий и вторых моментов полиорганосилоксанов разных молекулярных весов, спиральных полидиметилсилоксанов и полиорганосилазанов в широкой температурной области. Однако данные по временам спин-спиновой релаксации полидиметилсилоксанов, представляющие больший интерес по сравнению с измерениями ширин линий, представлены лишь в двух работах [2, 3].

Интерес к таким работам понятен, так как хорошо известно [4], что изучение магнитной релаксации позволяет получить более детальную информацию о молекулярных движениях, чем при применении методов ЯМР широких линий.

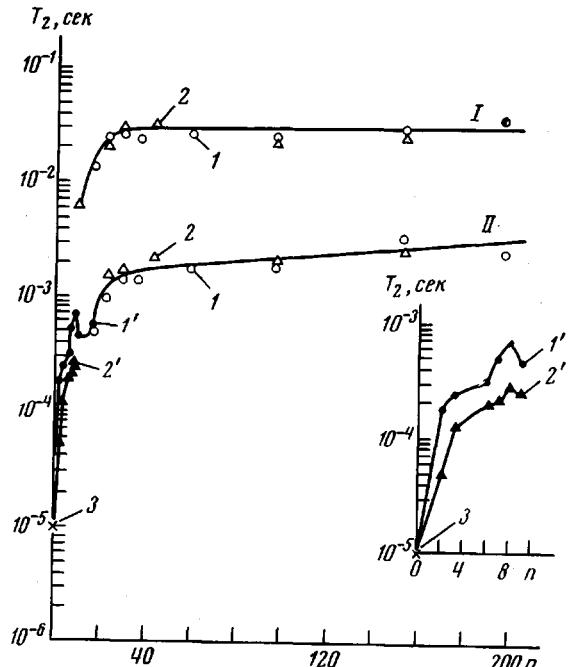
В настоящей работе измерены времена протонной спин-спиновой релаксации T_2 три- и тетрафункциональных сетчатых кремнийорганических полимеров с циклами в узлах сетки, полученных реакцией trimetiltri-vinilcyclotrisiloxana или тетраметилтетравинилциклотетрасилоксана с α , ω -дигидрополидиметилсилоксанами по схеме





где $n=2, 3, 6, 7, 8, 9, 17, 22, 29, 36, 59, 96, 152$ и 197 при $a=1, 5, k=1$ и $m=3$ и $n=2, 3, 6, 7, 8, 9, 22, 29, 43, 96$ и 152 при $a=2, k=2$ и $m=4$.

Кроме того, измерено время T_2 полимера, полученного гидридным присоединением триметилтравинилциклотрисилоксана и триметилтригидроксилотрисилоксана (полимер I).



Зависимости T_{22} (I) и T_{21} (II) три-(1, 1') и тетрафункциональных сечатых полимеров (2, 2') от n , измеренные последовательностью КПМГ (1, 2) и по СИС (1', 2'); 3 — T_2 полимера I, измеренное по СИС

Исследованные полимеры получали по методике [5]. После удаления экстракцией в CCl_4 растворимых фракций полимера образцы помещали в ампулы ЯМР диаметром 9 мм и вакуумировали 15 час. при 100° . Трижды в ходе вакуумирования ампулы заполняли аргоном, температуру образцов постепенно доводили до комнатной и через несколько часов продолжали нагревание.

Измерения спин-спиновых времен релаксации выполняли на импульсном ЯМР спектрометре SXP4-100/15 «BRUKER» на частоте 90 МГц при $27 \pm 2^\circ$. Времена релаксации образцов с $n=17-197$ измеряли методом Карра — Перселла — Мейбума — Гилла (КПМГ) [6]; расстояние между 180° импульсами в последовательности КПМГ $\tau=1 \text{ мсек}$, длительность 90° импульса $4,5 \text{ мксек}$.

Для всех образцов наблюдали неэкспоненциальный спад попарной составляющей ядерной индукции, причем огибающая спин-эхо сигналов удовлетворительно описывалась двумя экспонентами

$$M(t)/M(0) = a \{\exp -t/T_{21}\} + b \{\exp -t/T_{22}\}, \quad (1)$$

где $M(t)$ — амплитуда спин-эха во

время $t=2N\tau$ (N – порядковый номер эха); $M(0)$ – первоначальная высота сигнала, следующего за 90° импульсом, T_{21} и T_{22} – времена спин-спиновой релаксации; a и b – весовые коэффициенты.

Однако спектры этих образцов, снятые без вращения на спектрометре высокого разрешения «Hitachi – Perkin – Elmer» R-20, показали отсутствие узкой компоненты, соответствующей более длинным временам релаксации, хотя разрешение без вращения позволяло бы их наблюдать. В случае вращения образца наблюдали узкую компоненту, но она также была уширена. Причины наблюдаемого уширения, вероятно, связаны с особенностями макроскопической магнитной восприимчивости механически неоднородных образцов, что заставляет с осторожностью относиться к измерениям ширин линий.

Так как ширина линии образцов с $n \leq 9$ много больше неоднородностей постоянного магнитного поля H_0 (что позволяет не применять методику КПМГ), то их поперечную релаксацию измеряли по спаду индуцированного сигнала (СИС) после 90° импульса, причем, при таких ширинах линий вкладом локальных неоднородностей поля заведомо можно пренебречь. Более медленный спад индукции, ввиду указанных причин, не был определен.

При регистрации последовательностей КПМГ и СИС применяли накопитель Fabri-tek instruments, inc Model 1074. Точность измерений времен релаксации последовательностью КПМГ, определенная по эталонному образцу воды с добавкой парамагнитной примеси CuSO_4 , была не ниже 1–2%, но условность выделения компонент не позволяла определить времена релаксации образцов точнее, чем $\pm 10\%$. Погрешность определения времени релаксации по СИС не превышала 10%.

Результаты измерений поперечной релаксации три- и тетрафункциональных сетчатых кремнийорганических полимеров с циклами в узлах сетки приведены на рисунке. Согласно выделению двух экспоненциальных спадов индукции (уравнение (1)), на рисунке представлены два времени релаксации T_{21} и T_{22} , определенные последовательностью КПМГ. Весовые коэффициенты в области расстояний между узлами сетки $n=17–197$ с точностью до 20–30% равны, что соответствует данным для линейного полидиметилсилоксана [2, 3]. Видно, что уменьшение расстояния между узлами сетки от $n=197$ до $n=29$ практически не сказывается на временах поперечной релаксации. Основные изменения времен релаксации наблюдаются при расстояниях между узлами сетки, содержащих менее 20 звеньев $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$, причем тетрафункциональные циклосетчатые полимеры в этом случае, по-видимому, обладают меньшей подвижностью. Интересно отметить, что в области $n=197–29$ для три- и тетрафункциональных полимеров времена релаксации практически не различаются. Кроме того, времена T_2 указанных циклосетчатых полимеров сравнимы с временами поперечной релаксации линейного полидиметилсилоксана, для которого $T_{21} = -6,5 \text{ мсек}$ (0,65); $T_{22} = 23 \text{ мсек}$ (0,20) и $T_{23} = 280 \text{ мсек}$ (0,15) [2, 3] (в скобках указаны весовые доли компонент).

Это позволяет предположить, что узлы при указанной длине поперечных связей не накладывают существенных ограничений на движения диметилсилоксановых цепей. Заслуживает внимания тот факт, что времена поперечной релаксации циклосетчатых полимеров с большими расстояниями между узлами сетки удовлетворительно совпадают с временами релаксации полидиметилсилоксанов, спицых перекисями ($T_{21}=4–5$ и $T_{22}=15–20 \text{ мсек}$ [2, 3]), хотя в их структурах имеется следующее различие: если в первых варьируется расстояние между узлами сетки, то во вторых – частота межцепных связей.

Общее увеличение ширины линии, которое соответствует в нашем случае уменьшению времен релаксации для образцов с короткими расстояниями между узлами сетки, наблюдали на радиационно-спицых полидиметилсилоксанах [7] при увеличении дозы облучения. Количественное сравнение в данном случае провести трудно, так как в работе [7] указано на возможность уширения линии ввиду неоднородности поля. Кроме того, метод, использованный в этой работе, не позволяет выделить две компоненты. Несмотря на это, общий характер увеличения ширины линии от дозы облучения, т. е. от частоты спицования, соответствует наблюдаемому

нами уменьшению времен релаксации с уменьшением расстояния между узлами сетки.

Заслуживает внимания область с максимумом T_2 при $n=8$ (рисунок), амплитуда которого значительно превышает погрешность измерений. Для выяснения его природы требуются дальнейшие исследования. Однако наблюдаемый максимум может быть связан со строением полидиметилсилоксановых цепей. Авторами [8, 9] показано, что особенности строения полидиметилсилоксанов могут быть объяснены свертыванием цепей в спирали с шестью – семью звеньями $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ в одном витке. Наблюдаемые максимумы T_2 , вероятно, могут быть обусловлены особенностями внутримолекулярных движений в области $n=8$.

Авторы выражают искреннюю благодарность Э. И. Федину за ценные советы в ходе обсуждения работы и А. П. Малыхину за предоставленные образцы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Model, E. G. Rochow, J. Polymer Sci., 8, A-2, 999, 1970.
 2. J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, J. Polymer Sci., 55, 361, 1961.
 3. J. G. Powles, A. Hartland, Nature, 186, 26, 1960.
 4. Ч. Сликтер, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», 1967, гл. 5.
 5. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Высокомолек. соед., A16, 2345, 1974.
 6. S. Meibom, D. Gill, Rev. Scient. Instrum., 29, 688, 1958.
 7. C. M. Huggins, L. E. St. Pierre, A. M. Bueche, J. Polymer Sci., A1, 2731, 1963.
 8. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 1401, 1947.
 9. A. W. Henry, G. J. Safford, J. Polymer Sci., 7, A-2, 433, 1969.
-