

7. О. Ф. Бегруков, В. П. Будтоев, Б. П. Николаев, А. Д. Павлов, В. П. Фоканов, Сборник ЯМР, Изд-во ЛГУ, 1971, № 4, стр. 90.
8. J. Prigogine, N. Trappenrees, V. Mathot, Disc. Faraday Soc., 15, 93, 1953.
9. A. Bondi, J. Polymer Sci., A2, 3159, 1964.
10. P. Flory, R. Orwoll, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., 86, 197, 1964.
11. D. Patterson, T. Somsynsky, J. Polymer Sci., 62, 5151, 1962.
12. M. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 34, 120, 1961.
13. Справочник по физико-химии полимеров, Киев, 1971.

УДК 541.64 : 539.107

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИДИМИЛСИЛМЕТИЛЕНЕ

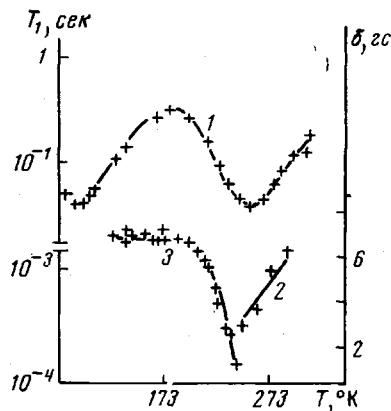
В. П. Григорьев, Н. В. Ушаков

Поликремнийуглеводородный полимер, полидиметилсилметилен (ПДСМ), структурный аналог полизобутилена $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$ — является каучуком с температурой стеклования -100° [1]. С целью изучения его релаксационных характеристик в настоящей работе выполнены измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 и ширины линии поглощения δ ЯМР.

Измерения δ проводили на лабораторном спектрометре широких линий на частоте 18 Мец. Время T_1 определяли нулевым методом Карра — Парселла на частоте 27,5 Мец на установке, описанной в [2]. В небольшом температурном интервале измеряли также время спин-спиновой релаксации T_2 .

На температурной зависимости для δ , приведенной на рисунке, наблюдается обычный переход стеклования, а на зависимости T_1 обнаруживается помимо высокотемпературного минимума при 258° К, связанного с сегментальным движением, также и низкотемпературный минимум, вызванный реориентацией групп CH_3 . Обычно на основе экспериментальных данных для T_1 или δ определяются такие релаксационные параметры, как энергия активации E и время корреляции молекулярного движения. Для этого используются известные выражения Кубо — Томиты для T_1 [3] и Бломбергена — Парселла — Паунда для δ [4]. Полученные таким образом величины называются кажущимися и, как показано в работе [5], являются весьма ненадежными. Одной из причин этого расхождения является существование спектра времен корреляции.

В настоящей работе делается попытка определения действительных значений E и времени сегментального движения, а также параметра распределения δ следующим образом. Из работ [6] и [7] следует, что в случае симметричного распределения времен можно вычислить по экспериментальным данным для T_1 и δ два значения наивероятнейшего времени корреляции: τ_1 при температуре минимума T_1 и τ_2 при температуре, соответствующей ширине линии $\delta = 0,7 \delta_T$, где δ_T — ширина линии жесткой структуры. Если температурная зависимость описывается соотношением Аррениуса



Температурные зависимости времени спин-решеточной (1), спин-спиновой релаксации (2) и ширины линии поглощения (3) для ПДСМ

если температурная зависимость описывается соотношением Аррениуса

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (1)$$

с энергией E , не зависящей от температуры, то, используя два значения τ , можно вычислить E . Полученная величина E составляет 23 ккал/моль. Известно, однако, что в аморфных каучуках температурная зависимость τ хорошо описывается уравнением Вильямса — Ланделла — Ферри [8], и, следовательно, E с увеличением температуры уменьшается:

$$E = \frac{2,3RC_1^sC_2^sT^2}{(C_2^s + T - T_s)^2}, \quad (2)$$

где $C_1^s = 8,86$; $C_2^s = 101,6$; R — газовая постоянная; T — температура, T_s — характеристическая температура. Поэтому $E = 23$ ккал/моль можно отнести, по-видимому, лишь к температуре средней между двумя избранными, т. е. к 233° К. Использование этих значений E и T и уравнения (2) дает для ПДСМ температуру $T_s = 237$ ° К. Известное значение T_s открывает, в свою очередь, возможность определения E и τ для других температур. Если воспользоваться соотношениями для δ [9] и T_1 [6] с учетом распределения времен корреляций типа Фуосса — Кирквуда, то можно вычислить и параметр β .

Рассчитанные величины действительных значений E и β для различных температур, а также кажущиеся значения энергии активации E_k приведены ниже.

T , К	213	228	233	258	303
β	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
E_k , ккал/моль	—	6,9	—	—	5
E , ккал/моль	31	25	23	18	13

Проверку достоверности полученных величин и, в частности, параметра β можно, по-видимому, провести, рассчитав с помощью $\beta = 0,4$ время T_2 в области минимума T_1 , т. е. при 258° К. Отношение T_1/T_2 здесь довольно велико и равно 105. С помощью уравнения для δ с учетом распределения времен, приведенного в [9], находили ширину линии при 258° К, а T_2 определяли по соотношению, справедливому для лоренцевой формы линии

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma\delta}, \quad (3)$$

где γ — гиromагнитное отношение. Вычисленное значение T_2 составляет $5 \cdot 10^{-4}$ сек. и хорошо согласуется с экспериментальным — $4 \cdot 10^{-4}$ сек.

Авторы выражают благодарность А. И. Маклакову за ряд советов, использованных в настоящей работе.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
25 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Высокомолек. соед., 7, 757, 1965.
2. М. Р. Зарипов, Диссертация, 1970.
3. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
4. N. Bloembergen, E. M. Purcell, P. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
5. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., A10, 657, 1968.
6. Т. М. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
7. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. М. Ланцов, А. А. Ланцова, Физика твердого тела, 9, 3635, 1967.
8. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., A15, 2576, 1973.