

УДК 541.64 : 547.1'128 : 543.422.23

**ВЛИЯНИЕ СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ НА ПРОДОЛЬНУЮ
ЯДЕРНУЮ МАГНИТНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ**

**Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А.,
Андранинов К. А.**

Изучены особенности продольной ядерной магнитной релаксации частично кристаллических полидиметилсилоксанов (ПДМС). С этой целью измерения T_1 проводили на промежуточных стадиях кристаллизации. Показано, что для полимеров с относительно небольшим содержанием кристаллической фазы характерна двухкомпонентная T_1 релаксация. Установлено, что компоненты спада продольной намагниченности не связаны с релаксацией аморфных и кристаллических областей. Вся совокупность экспериментальных результатов объяснена с помощью уравнений Дугласа и Мак-Брайерти, описывающих продольную релаксацию двухфазных полимеров с учетом спиновой диффузии. Сведения, полученные относительно спиновой диффузии, позволили рассчитать температурную зависимость T_1 закристаллизованного ПДМС и выбрать удобный метод измерения кинетики кристаллизации по данным T_1 .

Надежно установлено, что ядерная магнитная релаксация в двухфазных полимерах сопровождается процессом спиновой диффузии [1, 2] — явлением переноса спиновой энергии из областей с малой скоростью релаксации в области с большой скоростью релаксации. Вследствие спиновой диффузии малоподвижная кристаллическая фаза релаксирует не самостоятельно с присущим ей временем $T_{1\alpha}^{kp}$ или $T_{1\beta}^{kp}$, а за счет подвижной аморфной фазы. Несмотря на наличие двух фаз, продольная релаксация полимеров обычно экспоненциальна и может быть описана одним временем T_1 [2–6]. В редких случаях в узком температурном интервале удается выделить два времени T_1 , причем соотношение интенсивностей компонент, характеризующих продольную релаксацию, меняется сложным образом от температуры [7, 8]. В измерениях $T_{1\alpha}$, как правило, обнаруживаются два времени релаксации и аномальное поведение интенсивностей компонент при изменении температуры [2, 7, 9]. При двухкомпонентной релаксации измеряемые времена релаксации не отвечают более аморфной и кристаллической фазам полимера, а доля компонент с коротким и длинным временем релаксации не связана со степенью кристалличности. В ряде работ [7–9] было получено удовлетворительное качественное описание релаксации двухфазных полимеров с помощью наиболее простой модели спиновой диффузии.

В настоящей работе описываются измерения времен продольной релаксации частично кристаллических полидиметилсилоксанов (ПДМС), выполненные различными методами: по восстановлению продольной намагниченности после 180° импульса и с помощью метода нулевых точек. Результаты измерений анализируются с помощью уравнений, описывающих релаксацию в двухфазных системах с учетом спиновой диффузии.

Далее рассматриваются возможности применения измерений T_1 для изучения молекулярных движений в кристаллической фазе полимера и исследования кинетики кристаллизации ПДМС.

В качестве объектов исследования были выбраны линейные ПДМС с концевыми гидроксильными группами. Молекулярная масса полимеров $M_n=240\,000$ и 3000. Образцы полимеров после помещения в ампулы вакуумировали 1 час при 100°, после чего ампулы запаивали. Кристаллизацию ПДМС с $M_n=3000$ и 240 000 проводили в датчике ЯМР-спектрометра при -80 и -56° соответственно. Измерения времен релаксации T_1 и T_2 выполняли на импульсном ЯМР-спектрометре SXP «Bruker» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Длительность 180° импульса 5 мксек, «мертвое время» приемника 6 мксек. Температуру в ходе измерений контролировали с точностью ±1°. Для измерений T_1 применяли двухимпульсную последовательность 180° - τ - 90°. Значения T_1 определяли путем анализа кривой восстановления продольной намагниченности $M(t)$ после 180° импульса. Измерения T_2 выполняли по спадам свободной индукции после 90° импульса.

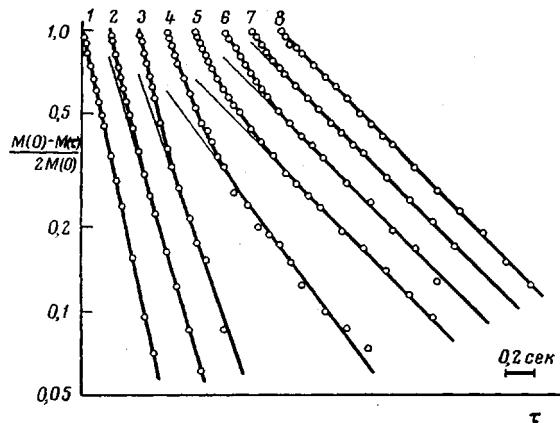


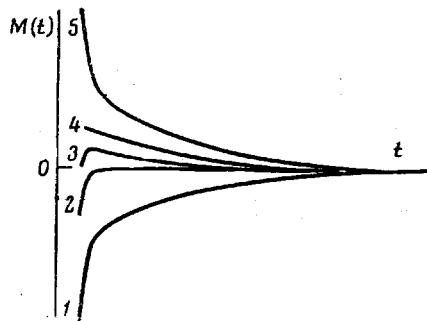
Рис. 1. Кривые восстановления продольной намагниченности после 180° импульса, полученные при кристаллизации ПДМС ($M_n=3000$) при -80°. Время кристаллизации 2 (1), 9 (2), 12 (3), 19 (4), 23 (5), 28 (6), 36 (7) и 60 мин. (8)

Измерения кривых восстановления продольной намагниченности после 180° импульса показали, что для линейных и сетчатых ПДМС на конечных стадиях кристаллизации, так же как и для большинства закристаллизованных полимеров, характерна экспоненциальная продольная релаксация. Однако мы учитывали возможность, что такая простота может быть кажущейся. При двухкомпонентной релаксации, когда времена T_1 , характеризующие компоненты продольной релаксации, различаются менее чем в 2 раза или доля одной из компонент мала (менее 10%), достоверное разделение на компоненты невозможно [10]. Поэтому для подробного описания релаксации частично кристаллических ПДМС исследовали образцы с разной степенью кристалличности. Это достигалось измерениями времен релаксации на промежуточных стадиях кристаллизации. Объекты исследования и температуры, при которых полимеры кристаллизовались, были выбраны так, чтобы кристаллизация протекала достаточно медленно. Это позволило проводить серии измерений релаксационных характеристик в ходе кристаллизации.

Для ПДМС с $M_n=3000$ на промежуточных стадиях кристаллизации удалось наблюдать неэкспоненциальную продольную релаксацию (рис. 1), которую можно представить двумя компонентами А и В с временами релаксации T_1^A и T_1^B . Для ПДМС с $M_n=240\,000$ условия для надежного определения T_1^A и T_1^B были неблагоприятными даже на промежуточных стадиях кристаллизации. Однако совместное наблюдение процессов T_2 и T_1 свидетельствует о сложной продольной релаксации этого полимера.

Метод нулевых точек, так же как и анализ намагниченности $M(\tau)$, позволяет измерять релаксационные параметры, характеризующие аморфную и кристаллическую фазы [5]. При измерениях T_1 по восстановлению продольной намагниченности после 180° импульса форма спада поперечной намагниченности (T_2 -процесс) не анализируется, а измеряется только зависимость начальной амплитуды T_2 спада после второго импульса в последовательности $180^\circ - \tau - 90^\circ$ при разных временах τ . В то же время, как показали измерения, форма спада поперечной намагниченности частично кристаллических ПДМС зависит от τ . Анализ формы T_2 спада может быть также использован для измерений T_1 [5]. Это схематически показано на рис. 2. Можно видеть, что спад поперечной намагниченности состоит из двух компонент, которые отчетливо прослеживаются при временах τ , много больших и много меньших T_1 . Короткая компонента T_2 связана с релаксацией в кристаллических областях полимера $T_{2\text{ kp}}$,

Рис. 2. Схема изменения спада свободной индукции после второго импульса в последовательности $180^\circ - \tau - 90^\circ$. Номера на спадах приведены в соответствии с возрастанием интервала τ между импульсами; 2 — нулевая точка для аморфных областей (длинное T_2), 3 — общая нулевая точка, 4 — нулевая точка для кристаллических областей (короткое T_2). Спады 1 и 5 отвечают времени $\tau \ll T_1$ и $\tau \gg T_1$ соответственно (t — время после 90° импульса).



длинная — относится к аморфной фазе $T_{1\text{ am}}$. В том случае, когда τ сопоставимо с T_1 , наблюдаются изменения формы T_2 спада, которые позволяют следить за тем, как релаксирует по T_1 каждая из фаз в отдельности. На спаде 4 отсутствует короткая компонента T_2 , которая проходит нулевую точку; спад 2 соответствует нулевой точке длинной компоненты, спад 3 дает общую нулевую точку. Соответствующие этим нулевым точкам времена релаксации, которые мы обозначим $T_{1(0)}^{\text{kp}}$, $T_{1(0)}^{\text{am}}$, $T_{1(0)}$, можно вычислить, используя следующее соотношение:

$$T_1 = \tau_0 / \ln 2 \quad (1)$$

τ_0 — время τ , при котором наблюдается нулевая точка. Результаты измерений T_1 , выполненных методом нулевых точек в процессе кристаллизации ПДМС с $M_n = 3000$ и $240\,000$, приведены соответственно на рис. 3 (криевые 1–3) и рис. 4 (кривые 1–3) *.

Применение метода нулевых точек позволяет, таким образом, расширить область наблюдения двухкомпонентной T_1 релаксации для случая, когда соотношение между временами T_1 недостаточно для корректного их определения из продольной намагниченности $M(\tau)$. Если аморфная и кристаллическая фазы релаксировали бы независимо друг от друга с присущими им временами T_1 , то метод нулевых точек позволял бы измерять $T_{1\text{ am}}$ и $T_{1\text{ kp}}$; ($T_{1\text{ am}} = T_{1(0)}^{\text{am}}$, $T_{1\text{ kp}} = T_{1(0)}^{\text{kp}}$). Результаты, получаемые таким образом, были бы эквивалентны определению T_1 из кривых восстановления

* На конечных стадиях кристаллизации значения $T_{1(0)}^{\text{am}}$ и $T_{1(0)}^{\text{kp}}$ не определяли, так как в ходе кристаллизации различие между $T_{2\text{ am}}$ и $T_{2\text{ kp}}$ уменьшается и указанные измерения в этом случае сопровождаются большими систематическими ошибками.

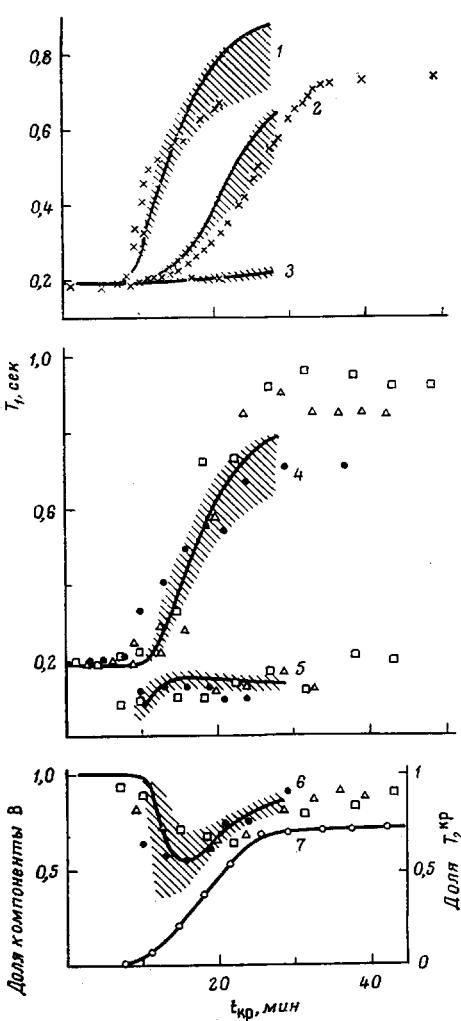


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика первичной кристаллизации ПДМС с $M_n=3000$, измеренная при -80° с помощью времен релаксации $T_{1(0)}^{kp}$ (1), $T_{1(0)}$ (2), $T_{1(0)}^am$ (3) и по изменению характеристик продольной намагниченности $M(\tau) - T_1^B$ (4), T_1^A (5), доли компоненты В (6). Результаты эксперимента, обозначенными разными значками, соответствуют разные серии измерений; заштрихованные участки — диапазон теоретических значений указанных величин для области параметров K и T_1^{kp} , выделенной на рис. 7. 1–6 получены при расчетах теоретических зависимостей для $K=0,5$ и $T_1^{kp}=1,3$ сек.; 7 – рост доли компоненты с T_2^{kp} спада T_2 при кристаллизации

Рис. 4. Кинетика первичной кристаллизации ПДМС с $M_n=240\,000$, измеренная при -56° ; 1 – $T_{1(0)}^{kp}$, 2 – $T_{1(0)}$, 3 – $T_{1(0)}^am$. Кривые 1–3 получены при расчете теоретических зависимостей для $K=0,7$ и $T_1^{kp}=0,7$ сек, 4 – изменение доли компоненты с T_2^{kp} спада T_2 при кристаллизации

продольной намагниченности $M(\tau)$ после 180° импульса. Наиболее трудный случай, при котором метод нулевых точек и анализ намагниченности $M(\tau)$ дают разные результаты, будет иметь место при неэкспоненциальной релаксации фаз полимера.

Ряд особенностей T_1 данных частично кристаллических ПДМС свидетельствует о важной роли спиновой диффузии в продольной релаксации этих полимеров. Сравнение результатов измерений T_1 ПДМС

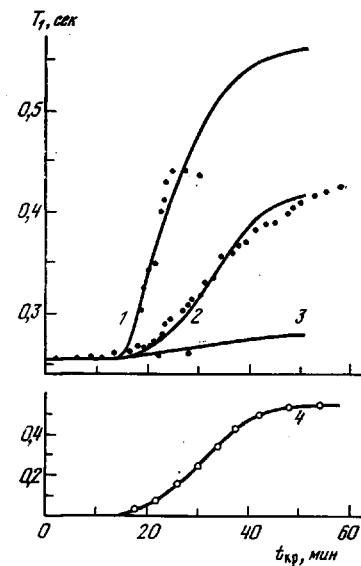


Рис. 4

с $M_n=3000$ (рис. 3), выполненных методом нулевых точек и с помощью анализа $M(\tau)$, обнаруживает некоторые различия. Зависимость $T_{1(0)}^{kp}$ на начальных стадиях кристаллизации имеет более крутой характер, чем T_1^B , а зависимость $T_{1(0)}^{am}$ проходит несколько выше, чем T_1^A . Это позволяет, по-видимому, предположить, что релаксация каждой фазы неэкспоненциальна. Дальнейшее подтверждение сложного характера релаксации частично кристаллических ПДМС следует из рассмотрения результатов измерений продольной намагниченности. Измерения доли компоненты В

намагниченности $M(\tau)$ обнаруживают минимум на промежуточных стадиях кристаллизации (рис. 3). Следовательно, изменение соотношения компонент T_1 не отражает рост степени кристалличности полимера при кристаллизации, что свидетельствует о том, что времена релаксации T_1^A и T_1^B не связаны с релаксацией в аморфных и кристаллических областях. Время $T_{1(0)}^{kp}$, как можно предположить, не является временем релаксации кристаллической фазы T_1^{kp} . В противном случае не наблюдалось бы столь значительного изменения $T_{1(0)}^{kp}$ при кристаллизации.

Теоретическая обработка результатов с помощью модели, описывающей T_1 и $T_{1(0)}$ релаксацию в двух фазах полимерах [8, 9], позволяет объяснить весь комплекс проведенных релаксационных измерений. Согласно этой модели, намагниченность аморфной фазы $M_{am}(\tau)$ определяется в следующем виде:

$$M_{am}(\tau) = \left\{ -K_{kp} M_{kp}(0) + \left[\frac{1}{T_1^A} - \frac{1}{T_1^{kp}} - K_{kp} \right] M_{am}(0) \right\} \times \\ \times \left[\frac{1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1^A}\right)}{X} \right] + \left\{ K_{kp} M_{kp}(0) + \left[\frac{1}{T_1^{kp}} - \frac{1}{T_1^B} + K_{kp} \right] M_{am}(0) \right\} \times \\ \times \left[\frac{1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1^B}\right)}{X} \right] \quad (2)$$

при условии, что

$$K_{am} M_{am}(0) = K_{kp} M_{kp}(0) = K \quad (3)$$

$$X = \left[\left(\frac{1}{T_1^{am}} - \frac{1}{T_1^{kp}} \right)^2 + (K_{am} + K_{kp})^2 + 2 \left(\frac{1}{T_1^{am}} - \frac{1}{T_1^{kp}} \right) (K_{am} - K_{kp}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{T_1^A} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_1^{am}} + \frac{1}{T_1^{kp}} + K_{am} + K_{kp} + X \right) \quad (5)$$

$$\frac{1}{T_1^B} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_1^{am}} + \frac{1}{T_1^{kp}} + K_{am} + K_{kp} - X \right) \quad (6)$$

Здесь $M_{am}(0)$ и $M_{kp}(0)$ — равновесная намагниченность аморфной и кристаллической фаз; значения $M_{am}(0)$ и $M_{kp}(0)$ пропорциональны доле протонов в указанных фазах; T_1^{am} и T_1^{kp} — времена продольной релаксации аморфной и кристаллической фаз, которые наблюдались бы в отсутствие спиновой диффузии (при $K=0$); K_{am} , K_{kp} и K — параметры, характеризующие эффективность спиновой диффузии, τ — время между 180° и 90° импульсами в последовательности $180^\circ - \tau - 90^\circ$. В уравнении (2) предэкспоненциальные множители характеризуют доли компонент с временами релаксации T_1^A и T_1^B . Выражение для намагниченности кристаллической фазы $M_{kp}(\tau)$ получается путем перестановки обозначений (ам) и (кр) в уравнении (2).

Согласно приведенной модели, каждая из фаз релаксирует с двумя временами T_1 , равными T_1^A и T_1^B . Эти времена определяются из кривой восстановления продольной намагниченности $M(\tau)$ после 180° импульса. Вследствие того, что и аморфная и кристаллическая фазы релаксируют неэкспоненциально, измеряемые времена $T_{1(0)}^{am}$ и $T_{1(0)}^{kp}$, не имеют четкого физического смысла.

Для объяснения характера изменения релаксационных параметров в ходе кристаллизации были рассчитаны теоретические значения характеристик компонент намагниченности $M(\tau)$ и времен релаксации, измеряемых с помощью нулевых точек, как функции степени кристалличности.

Времена релаксации T_1^A и T_1^B рассчитаны по уравнениям (5) и (6), а доли компонент T_1 — по уравнению (7), описывающему суммарную намагниченность двух фаз $M(\tau)$

$$M(\tau) = M_{\text{ам}}(\tau) + M_{\text{кр}}(\tau), \quad (7)$$

где $M_{\text{ам}}(\tau)$ и $M_{\text{кр}}(\tau)$ определены выше. Нуевые точки τ_0 и соответствующие им времена релаксации $T_{1(0)}$, $T_{1(0)}^{\text{ам}}$, $T_{1(0)}^{\text{кр}}$ рассчитывали с помощью уравнения (1) и уравнений, описывающих суммарную намагниченность и намагниченность аморфной и кристаллической фаз. При этом левые части уравнений для намагниченности приравнивали к нулю. На рис. 5, 6 приведены примеры теоретических расчетов времен релаксации $T_{1(0)}$,

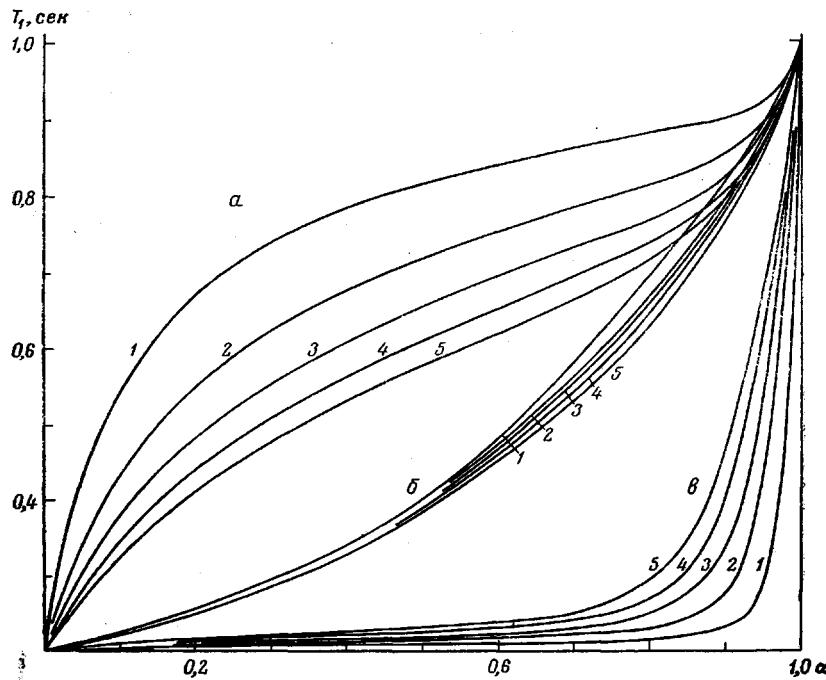


Рис. 5. Теоретические зависимости времен релаксации $T_{1(0)}^{\text{кр}}$ (а), $T_{1(0)}$ (б) и $T_{1(0)}^{\text{ам}}$ (в) с учетом спиновой диффузии при $T_{1(0)}^{\text{кр}}=1$ и $T_{1(0)}^{\text{ам}}=0,2$ сек. Здесь же на рис. 6 $K=0,2$ (1), $0,4$ (2), $0,6$ (3), $0,8$ (4) и $1,0$ (5); α — степень кристалличности

$T_{1(0)}^{\text{ам}}$, $T_{1(0)}^{\text{кр}}$, T_1^A , T_1^B и доли компоненты В намагниченности $M(\tau)$ при различных значениях K для $T_{1(0)}^{\text{ам}}=0,2$ и $T_{1(0)}^{\text{кр}}=1$ сек. Расчет релаксационных характеристик с учетом спиновой диффузии позволяет выявить те же особенности, которые наблюдаются в измерениях времен релаксации при кристаллизации. Зависимость доли компоненты В от степени кристалличности имеет минимум; величины $T_{1(0)}^{\text{кр}}$ и T_1^B значительно меняются с ростом содержания кристаллической фазы, хотя при расчетах использовалось предположение, что $T_{1(0)}^{\text{ам}}$ и $T_{1(0)}^{\text{кр}}$ при кристаллизации не меняются.

Для того чтобы определить из экспериментальных данных $T_{1(0)}^{\text{кр}}$ и K , необходимо найти соответствие между степенью кристалличности и временем кристаллизации. Для этого были измерены спады поперечной намагниченности, которые дают возможность наблюдать появление и рост короткой компоненты, связанной с кристаллической фазой. Изменение доли этой компоненты при кристаллизации дано на рис. 3 (кривая 7) и 4 (кривая 4). Отметим, что соотношение между компонентами T_2 спада не соответствует в точности доле кристаллической и аморфной фаз поли-

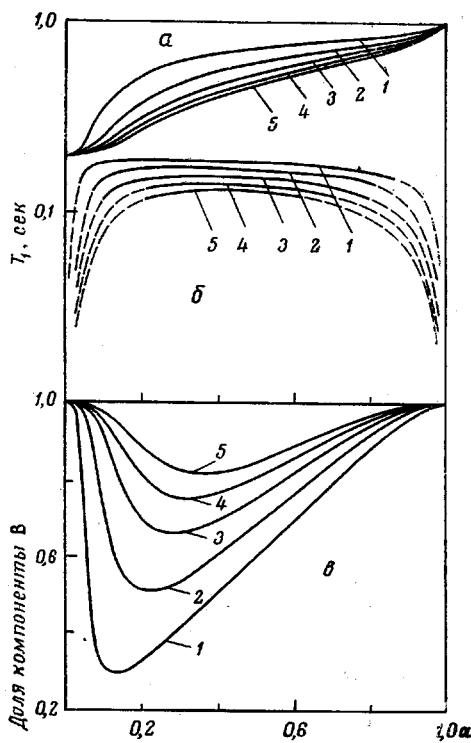


Рис. 6

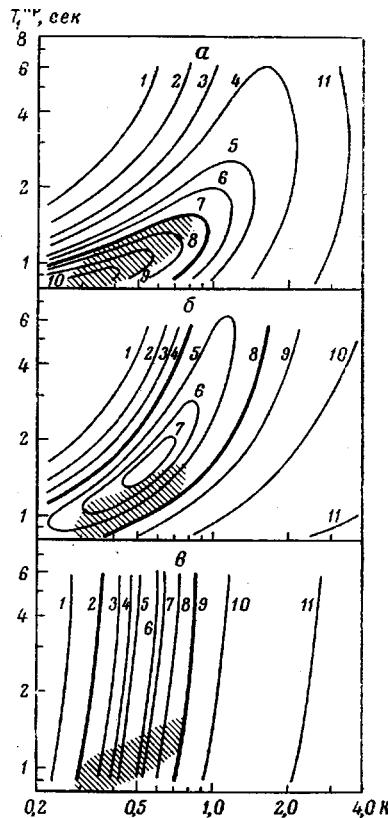


Рис. 7

Рис. 6. Теоретические зависимости времен релаксации T_1^B (а) T_1^A (б) и доли компоненты В (в) в предположении спиновой диффузии при $T_1^{kp}=1$, $T_1^{am}=0,2$ сек.

Рис. 7. Уровни среднеквадратичных отклонений E экспериментальных значений от теоретических для ПДМС с $M_n=3000$ для совокупности измерений методом нулевых точек (а) для значений T_1^A и T_1^B (б) и для доли компоненты В (в). $E=0,2$ (1); 0,15 (2); 0,12 (3, 11); 0,1 (4); 0,08 (5); 0,07 (6); 0,06 (7); 0,05 (8); 0,04 (9); 0,03 (10) (а); 0,2 (11, 1); 0,15 (10, 2); 0,12 (3, 9); 0,1 (4, 8); 0,08 (5); 0,07 (6); 0,065 (7) (б); 0,2 (1, 10); 0,15 (2, 9); 0,12 (3, 8), 0,1 (4, 7); 0,095 (5, 6); 0,3 (11) (в).

мера, а характеризует подвижные (T_2^{am}) и малоподвижные (T_2^{kp}) области [11, 12] (динамическую степень кристалличности). Но в данном случае выбор величины компоненты с T_2^{kp} в качестве меры кристалличности обоснован тем, что обмен спиновой энергией происходит именно между подвижными и малоподвижными областями полимера. Для определения K и T_1^{kp} рассчитывали теоретические значения измеряемых величин, которые наилучшим образом отвечают экспериментальным данным. В качестве критерия отклонения экспериментальных значений от теоретических использовали среднеквадратичную ошибку E

$$E = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (P_i^{\text{эксп}} - P_i^{\text{теор}})^2}{N} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

P — измеряемые релаксационные параметры: $T_{1(0)}$, $T_{1(0)}^{am}$, $T_{1(0)}^{kp}$, T_1^A , T_1^B , доля компоненты В, N — количество экспериментальных точек. На рис. 7 приведены результаты расчетов E как функции K и T_1^{kp} для $T_{1(0)}$, $T_{1(0)}^{am}$, $T_{1(0)}^{kp}$, T_1^A , T_1^B и доли компоненты В для ПДМС с $M_n=3000$. Линия-

ми показаны уровни одинаковых отклонений. Очевидно, что наибольший интерес представляют значения K и T_1^{kp} , при которых наблюдаются минимальные отклонения E_{min} . Однако в окрестностях этих точек существуют области, в которых отличие E и E_{min} находится в пределах экспериментальной погрешности. Для достоверного определения параметров эти области также необходимо учитывать. Поэтому в качестве уровня, ограничивающего области K и T_1^{kp} , выбран уровень, равный сумме E_{min} и средней погрешности эксперимента. На рис. 7 эти уровни выделены жирными линиями. Каждая из этих областей, как можно видеть на рис. 7,

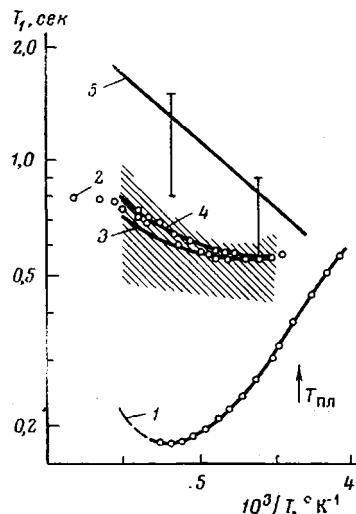


Рис. 8

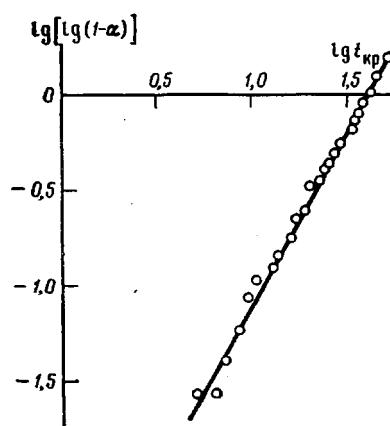


Рис. 9

Рис. 8. Экспериментальные температурные зависимости T_1 ПДМС с $M_n=240\,000$ в аморфном состоянии (1) и после вторичной кристаллизации (2); 3 и 4 - рассчитаны для закристаллизованного полимера при оптимальных значениях T_1^{kp} (5) для значений $K=0,8$ (3) и $0,3$ (4)

Рис. 9. Кинетика кристаллизации ПДМС с $M_n=240\,000$, измеренная при -56° по изменению времени релаксации $T_{1(0)}$ (рис. 3, кривая 2) (данные приведены в координатах уравнения Аврами)

не позволяет выбрать узкий диапазон K и T_1^{kp} . Однако совместное рассмотрение всех результатов дает более узкие диапазоны K и T_1^{kp} ($K=0,3-0,8$, $T_1^{kp}=0,8-1,5$ сек.) (заштрихованные области). Указанным диапазонам K и T_1^{kp} соответствуют возможные значения измеряемых параметров, отмеченные на рис. 3 штриховкой.

Аналогичная обработка результатов измерений $T_{1(0)}$, $T_{1(0)}^{kp}$ и $T_{1(0)}$ проведена для ПДМС с $M_n=240\,000$. Для ограничения области значений T_1^{kp} дополнительно использовали диапазон K , найденный для ПДМС с $M_n=3000$. В результате были получены значения $T_1^{kp}=0,45-0,9$ сек. при -56° - температуре кристаллизации полимера. Результаты расчета времен релаксации для $K=0,7$ и $T_1^{kp}=0,7$ сек. приведены на рис. 4 сплошными линиями.

Для проверки полученных результатов был проведен расчет температурной зависимости T_1 ПДМС с $M_n=240\,000$ после вторичной кристаллизации. (Полимер по завершении первичной кристаллизации выдерживали в течение нескольких часов при -85° .) При расчетах использовали значения K и T_1^{kp} , найденные выше, температурную зависимость T_1 аморфного полимера (рис. 8, кривая 1) и долю малоподвижных областей полимера, найденную из T_2 спадов. При этом предполагалось, что времена ре-

лаксации T_1^{kp} мало зависят от молекулярной массы полимера. Поэтому в данных расчетах использовали ранее найденные значения T_1^{kp} для ПДМС с $M_n=3000$ при -80° и ПДМС с $M_n=240\,000$ при -56° . Кривые 3 и 4, близко лежащие к экспериментальным точкам, соответствуют оптимальным значениям T_1^{kp} (прямая 5) и крайним значениям K . Для всей области K и T_1^{kp} времена релаксации для закристаллизованного полимера отмечены штриховкой.

Вся совокупность приведенных здесь данных свидетельствует о хорошей пригодности простой модели спиновой диффузии для описания времен релаксации в частично кристаллических ПДМС. Как можно видеть из рис. 8, температурная зависимость T_1 , рассчитанная для закристаллизованного полимера, мало зависит от K внутри найденного интервала, что дает возможность для успешного решения обратной задачи, а именно расчета T_1^{kp} , исходя из эффективной релаксации закристаллизованного полимера. Это открывает возможность изучения молекулярных движений в кристаллической фазе полимера.

Изучение кинетики кристаллизации по данным T_1 . Выполненные исследования позволяют сделать вывод о том, что данные по T_1 , так же как и T_2 , пригодны для исследования процесса кристаллизации, а в отношении скорости измерений могут давать преимущество. Измерения $T_{1(0)}$ наиболее удобны для изучения кинетики кристаллизации по следующим причинам. Из рис. 5 следует, что $T_{1(0)}$ в меньшей степени зависит от K в отличие от T_1^B и T_1^{kp} . Измерение $T_{1(0)}$ является наиболее точным, так как оно не связано с выделением компонент, и требует минимальных затрат времени. Анализ теоретических значений $T_{1(0)}$ показал, что при небольшом различии между T_1^{am} и T_1^{kp} зависимость $T_{1(0)}$ от доли малоподвижных областей полимера близка к линейной, что позволяет определять степень завершенности кристаллизации α следующим образом:

$$\alpha = \frac{T_{1(0)}^{\text{текущее}} - T_1^{\text{ам}}}{T_{1(0)}^{\text{конечное}} - T_1^{\text{ам}}} \quad (9)$$

Последнее предположение подтверждается данными калориметрии. На рис. 9 в координатах уравнения Аврами приведена кинетика кристаллизации ПДМС с $M_n=240\,000$ при -56° . Значение α было получено по уравнению (9). Результаты эксперимента ложатся на прямую и параметры уравнения Аврами ($-\lg k=2,58$; $n=1,84$), полученные из графика, удовлетворительно совпадают с данными калориметрии ($-\lg k=2,60$; $n=2,15$) для ПДМС с $M_n=400\,000$ [13]. (В области $M>100\,000$ скорость кристаллизации мало зависит от молекулярной массы [14].)

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. V. J. McBrierty, Polymer, 15, 503, 1974.
2. V. J. McBrierty, D. C. Douglass, T. A. Weber, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 1271, 1976.
3. J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail, J. Polymer Sci., 55, 361, 1961.
4. J. A. Barrie, M. J. Fredrickson, R. Sheppard, Polymer, 13, 431, 1972.
5. B. Crist, A. Peterline, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1165, 1969.
6. T. M. Connor, A. Hartland, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1005, 1969.
7. G. E. Wardell, D. C. Douglass, V. J. McBrierty, Polymer, 17, 41, 1976.
8. G. E. Wardell, V. J. McBrierty, D. C. Douglass, J. Appl. Phys., 45, 3441, 1974.
9. D. C. Douglass, V. J. McBrierty, J. Chem. Phys., 54, 4085, 1971.
10. N. J. Trappeniers, C. J. Gerritsma, P. H. Oosting, Physica, 30, 997, 1964.
11. M. Richardson, Brit. Polymer J., 1, 132, 1969.
12. В. М. Литвинов, Б. Д. Лаврухин, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A18, 2515, 1976.

13. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов,
Высокомолек. соед., А11, 2444, 1969.
14. В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Е. А. Любавская,
Высокомолек. соед., Б17, 244, 1975.
-

**THE EFFECT OF SPIN DIFFUSION ON THE LONGITUDINAL NUCLEAR
MAGNETIC RELAXATION OF CRYSTALLINE POLYDIMETHYLSILOXANES**

Litvinov V. M., Lavrukhin B. D., Zhdanov A. A., Andrianov K. A.

S u m m a r y

The features of the longitudinal nuclear magnetic relaxation of partially crystalline polydimethylsiloxanes have been studied. With this purpose T_1 was measured during the intermediate stages of crystallization. It was shown that the two-component T_1 relaxation is a characteristic of polymers with relatively low content of a crystalline phase. It was found that the components of a longitudinal magnetization drop are not related to the relaxation of amorphous and crystalline regions. All the totality of experimental results was explained with the help of the Duglas and McBriarty equations that describe the longitudinal relaxation of two-phase polymers with allowance for the spin diffusion. The data obtained concerning the spin diffusion made it possible to calculate the temperature relationship T_1 of the crystallized polydimethylsiloxane and to choose a proper method for measuring the kinetics of crystallization according to the data of T_1 .
