ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № -

УДК 541.64:539.199:536.7

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНЕ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ

Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А.

Релаксационными методами ЯМР исследованы молекулярные движения и фазовый состав в полидиэтилсилоксане, закристаллизованном из аморфного и мезоморфного состояний. Рассмотрена молекулярная динамика в аморфизованном полимере и в его мезоморфной фазе. Показано, что кристаллизация полидиэтилсилоксана из мезоморфного состояния приводит к высокой степени кристалличности полимера (более 90%), а кристаллические области в этом случае упакованы более совершенно по сравнению с полимером, закристаллизованным из аморфного состояния. Обнаружено, что в кристаллических фазах полидиэтилсилоксана, закристаллизованного из мезоморфного состояния, молекулярные движения развиваются при более высоких температурах, чем в кристаллических фазах полимера, закристаллизованного из аморфного состояния.

Исследования молекулярной динамики в кристаллических полимерах представляют интерес для понимания их различных физических свойств. Удачный объект для такого рода исследований — полидиэтилсилоксан (ПДЭС), поскольку этот полимер существует в низкотемпературных и высокотемпературных кристаллических модификациях, а также в мезоморфном состоянии [1—3], что позволяет проследить постадийное развитие молекулярной подвижности в процессе последовательных фазовых превращений, приводящих к переходу кристаллического полимера в аморфное состояние.

Особенности молекулярных движений в мезоморфном состоянии ПДЭС рассмотрены нами ранее [4]. В настоящей работе проведен детальный анализ молекулярной динамики в частично кристаллическом ПДЭС с различной термической предысторией. С этой целью были выполнены измерения вторых моментов формы линии ЯМР M_2 и времен ядерной магнитной релаксации T_1, T_2, T_{1D}. Указанные методики ЯМР очень информативны при исследовании молекулярных движений в двухфазных полимерах [5, 6].

Определенная информация о молекулярной подвижности в ПДЭС была получена в работе [1]. Однако в этой работе полностью не учтено изменение фазового состава полимера при разных температурах. В то же время известно [5—8], что параметры ядерной магнитной релаксации чувствительны к изменению фазового состава полимера. Поэтому при изучении полимеров, в которых наблюдаются фазовые переходы, следует четко отделять изменения времен релаксации, обусловленные развитием молекулярной подвижности, от их изменений при фазовых переходах, что и было учтено нами при проведении работы.

ПДЭС получали анионной полимеризацией гексаэтилциклотрисилоксана в присутствии инициатора — КОН. После «замещения» концевых гидроксильных групп триметилсилильными группами полимер переосаждали метанолом из раствора полимера в толуоле. $[\eta]=0{,}4$ дл/г в толуоле при 20°. Кроме того, что при изучении аморфизованного полимера измеряли T_1 для низкомолекулярного ПДЭС, который представлял собой смесь олигомеров с температурами кипения 313—340° (1 торр).

Измерения времен релаксации и M_2 для аморфизованного полимера (ПДЭС-1) проводили следующим образом. Перед каждым измерением аморфный ПДЭС закаляли в жидком азоте от 80—90°, затем устанавливали требуемую температуру и проводили измерение. ПДЭС, закристаллизованный из аморфного состояния (ПДЭС-2),

получали следующим образом. Аморфный ПДЭС после закалки в жидком азоте нагревали до −100 – −90° и выдерживали при этой температуре несколько часов до достижения постоянных значений релаксационных параметров. Для ПДЭС, закристаллизованного из мезоморфного состояния, измерения времен релаксации были выполнены для двух образцов (ПДЭС-3 и ПДЭС-4), которые отличались содержанием α- и β-кристаллических фаз. ПДЭС-3 получали при медленном охлаждении полимера из мезоморфного состояния. При этом кристаллическая фаза, как будет показано ниже, состояла на ~$^3/_4$ из β-модификации и на $^1/_4$ из α-модификации. ПДЭС-4, содержащий главным образом β-модификацию, получали после нескольких нагреваний ПДЭС-3 до +5 – +7° с последующим охлаждением до −5 – −10°. Измерения релаксационных параметров в области температур фазовых переходов проводили по возможности быстро, чтобы исключить влияние фазовых переходов на измеряемые параметры.

Измерения M_2 и времен релаксации T_1, T_2, T_{1D} проводили на многоимпульсном ЯМР спектрометре *SXP* «BRUKER» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Длительность 90° импульса 2,5 мкс, «мертвое» время приемника 6 мкс. Температуру в ходе измерений контролировали с точностью ±1°.

Для измерения времени продольной релаксации T_1 применяли последовательность импульсов 180° – τ – 90°. Значение T_1 определяли путем анализа кривой восстановления продольной намагниченности и модифицированным методом нулевых точек [8, 9]. Время релаксации в локальных полях T_{1D} измеряли трехимпульсной последовательностью $90_y^\circ - \tau_1 - 45_x^\circ - \tau_2 - 45_x^\circ$ [10] при $\tau_1 \cong T_2$. Сигнал после третьего импульса был преимущественно от кристаллических областей, и изменение амплитуды сигнала от τ_2 описывалось экспоненциальной зависимостью. Время поперечной релаксации T_2 измеряли последовательностью импульсов $(2\tau - 90_x^\circ)_4 - \tau - 90_y^\circ$ [11] при τ=5 мкс. Разделение спадов поперечной намагниченности на компоненты проводили на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Величину T_2 определяли как время, за которое амплитуда спада поперечной намагниченности (или ее компоненты) уменьшалась в e раз от ее значения при максимуме эхо после 90° импульса. В ПДЭС-2 компонента с временем релаксации $T_2^к$ имела гауссову форму. Компонента $T_2^а$ ниже −84° имела гауссову форму, а выше – лоренцову форму. В ПДЭС-3 и ПДЭС-4 компонента $T_2^а$ имела лоренцову форму. Ниже −73° спад поперечной намагниченности от кристаллических областей состоял из двух компонент гауссовой формы с постоянными времени, отличающимися менее чем в полтора раза. Выше −73° спад состоял из гауссовой кривой и кривой вида $M(t) = M(0)\, e^{\frac{-a^2t^2}{2} \cdot \frac{\sin(bt)}{bt}}$ [12], где $M(0)$ и $M(t)$ – амплитуда спада при времени t после импульса, равном 0 и t соответственно; a и b – постоянные. Эти спады характеризовали одним общим временем релаксации $T_2^к$. Вторые моменты формы линии ЯМР определяли по спектрам ЯМР широких линий, полученным фурье-преобразованием спадов свободной индукции после максимума эхо в последовательности $(-2\tau - 90_x^\circ)_4 - \tau - 90_y^\circ$.

Особенности фазовых переходов в исследованном ПДЭС были изучены ранее методами калориметрии [13, 14] и ЯМР [4]. Мезофаза в ПДЭС существует в интервале температур 0–32° [4]. Ниже 0° полимер кристаллизуется, а выше 32° полностью переходит в аморфное состояние [4]. Кристаллизация ПДЭС из мезоморфного состояния приводит к необычно высокой для гибкоцепных полимеров степени кристалличности (более 90%) [13, 14]. При кристаллизации из мезофазы образуются две кристаллические фазы – α_2, β_2 с температурами плавления 0 (α_2-фаза) и +10° (β_2-фаза). Соотношение между фазами зависит от скорости охлаждения образца из мезоморфного состояния [13, 14]. При понижении температуры фазы α_2 и β_2 претерпевают фазовый переход кристалл – кристалл ($\alpha_2 \to \alpha_1$) и ($\beta_2 \to \beta_1$) при −63 и −73° соответственно [13, 14]. Закалка аморфного ПДЭС (от 80–90°) в жидком азоте позволяет получить его в аморфизованном стеклообразном состоянии. При нагревании такого образца происходит «холодная» кристаллизация с образованием другой кристаллической фазы γ_1, которая при −84° претерпевает фазовый переход кристалл – кристалл ($\gamma_1 \to \gamma_2$) [14]. Степень кристалличности, достигаемая в этом случае, невелика [14].

Таким образом, в зависимости от термической предыстории могут быть получены образцы ПДЭС разного фазового состава. Нами были изучены аморфизованный полимер (ПДЭС-1) и полимеры, закристаллизованные из аморфного (ПДЭС-2) и мезоморфного (ПДЭС-3, ПДЭС-4) состояний.

Применение метода вторых моментов формы линии ЯМР позволило связать наблюдаемые при повышении температуры изменения ширины и формы линии ЯМР с появлением в ПДЭС определенных видов движений.

Экспериментальные значения M_2 для ПДЭС-1, ПДЭС-2 и ПДЭС-3 приведены на рис. 1.

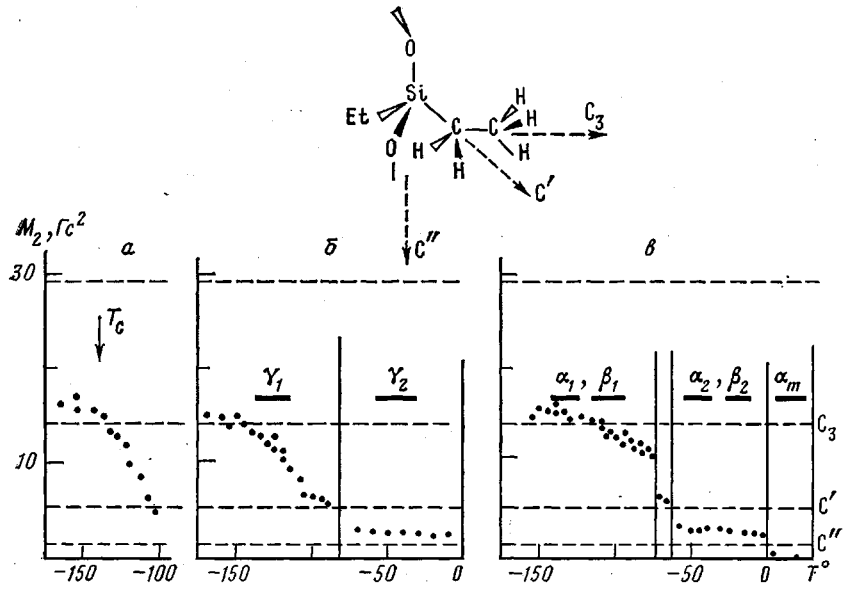

Рис. 1. Температурные зависимости M_2 для ПДЭС-1 (*а*), ПДЭС-2 (*б*) и ПДЭС-3 (*в*). Вертикальными линиями обозначены границы существования кристаллических фаз, штриховыми линиями отмечены теоретические значения M_2 для реориентации этильной группы вокруг осей C_3, C' и C''

Для отнесения изменений M_2 с увеличением температуры проведено их сопоставление с теоретическими значениями M_2 для различных видов движений в ПДЭС. Для этильной группы, присоединенной к атому кремния, можно выделить три вида движений (рис. 1): C_3 — вращение метильной группы, вращение этильной группы вокруг связи Si—C ось (C') и реориентации этильной группы вокруг оси полимерной цепи (ось C'').

Составляющими M_2 являются второй момент изолированной этильной группы и вклад от соседних групп (межмолекулярный вклад). Расчет теоретических значений M_2 для ПДЭС ранее проведен не был. Однако для соединений, содержащих только протоны этильных групп, различие в межмолекулярном вкладе в M_2 не должно быть велико, и поэтому в качестве оценочных величин M_2 можно было использовать данные работы [15] для такого соединения, как $(C_2H_5)_3P{=}O$. Для этого соединения величина M_2 для жесткой этильной группы составляет 29,6 Гс^2.

При C_3-вращении метильной группы $M_2 \cong 14$ Гс^2. При вращении метильной и этильной групп вокруг осей C_3 и C' соответственно $M_2 \cong 5{,}5$ Гс^2. Когда к указанным движениям добавляется вращение этильных групп вокруг оси C'', величина M_2 уменьшается до ~1,5 Гс^2. Эти значения M_2 показаны на рис. 1 горизонтальными штриховыми линиями. Вертикальными линиями обозначены границы существования фаз, найденные при калориметрических измерениях [13, 14].

Сопоставление экспериментальных и указанных расчетных значений M_2 показало, что при температурах ниже −150° величина M_2 определяется главным образом вращением метильных групп. Температурный интервал, в котором размораживается вращение этильных групп, зависит от температурной предыстории образца. Величина M_2 для ПДЭС-1 (рис. 1, *а*) в области T_c(−140°) начинает уменьшаться от ~16 Гс^2 до значений, близких к нулю, т. е. при этих температурах размораживаются вращение этильных групп и движения цепи. При температуре половинного уменьшения M_2 частоты этих движений ~10^4 Гц. Для ПДЭС-2 (рис. 1, *б*) в области −140 — −100° происходит уменьшение значений M_2 от ~16 до ~6 Гс^2, что свидетельствует о размораживании вращения этильных групп вокруг связи Si — C. Изменения M_2, вызванные этими движениями в ПДЭС-3, смещены в область более высоких температур. Величи-

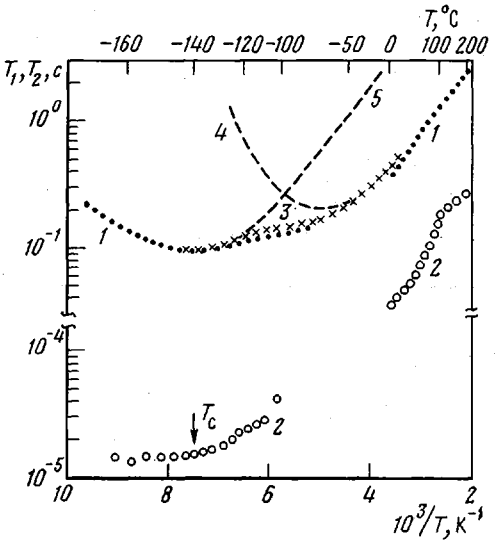

Рис. 2

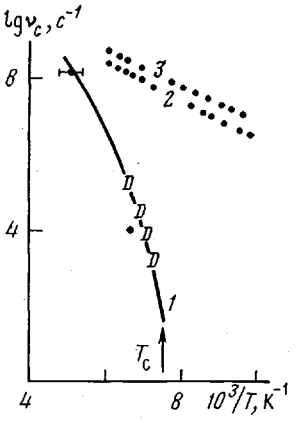

Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (*1*), T_2 (*2*) ПДЭС-1 и времени релаксации T_1 низкомолекулярного аморфного ПДЭС (*3*). Штриховыми линиями показаны результаты разделения температурной зависимости T_1 на вклады, соответствующие C_3-вращению метильной группы (T_1') – (*5*), реориентациям этильных групп вокруг связи Si–C и сегментальным движениям (T_1'') (*4*)

Рис. 3. Температурная зависимость частот сегментальных движений в ПДЭС-1 (*1*) и частот C_3-вращения метильных групп в ПДЭС-3 (*2*) и ПДЭС-4 (*3*). *D* – результаты диэлектрических измерений [18]; точки – данные настоящей работы; сплошная линия – зависимость частот сегментальных движений, рассчитанная по уравнению ВЛФ

на M_2 в данном случае мало изменяется в интервале температур –100 – –73° и скачкообразно уменьшается при фазовом переходе $\alpha_1 \to \alpha_2$, $\beta_1 \to \beta_2$.

Выше температуры фазовых переходов $\alpha_1 \to \alpha_2$, $\beta_1 \to \beta_2$, $\gamma_1 \to \gamma_2$ экспериментальные величины M_2 (~2–3 Гс^2) (рис. 1, *б*, *в*) находятся в промежутке между расчетными значениями для этильной группы, реориентирующейся вокруг оси C′ ($M_2 \cong 5{,}5$ Гс^2) и оси C″ ($M_2 \cong 1{,}5$ Гс^2). Эти экспериментальные значения M_2 можно объяснить тем, что в кристаллических фазах α_2, β_2, γ_2 развиваются торсионные колебания звеньев цепи (покачивания). Переход ПДЭС в мезоморфное состояние сопровождается уменьшением M_2 до десятых и сотых долей Гс^2 (рис. 1, *в*). Следовательно, при переходе α_2, $\beta_2 \to \alpha_m$ размораживаются вращение полимерной цепи вокруг оси C″ и, по-видимому, изгибные движения цепи (изменение ориентаций оси C″).

Результаты измерений T_1 и T_2 для аморфизованного ПДЭС (ПДЭС-1) представлены на рис. 2.

Измерения времен релаксации T_1 и T_2 позволяют охватить диапазон частот молекулярных движений ~10^4 – ~10^8 Гц. В области $T_c = -140°$ [13] происходит увеличение T_2 (рис. 2, точки *2*), что связано, как показали измерения M_2, с началом вращения этильных групп и сегментальным движением. Частоты этих движений близки, и поэтому мы будем их характеризовать одной общей частотой корреляции ν_c. При температуре половинного уменьшения скорости поперечной релаксации $1/T_2$ (–124°) частота корреляции движений составляет $1{,}1 \cdot 10^4$ Гц. Расчет ν_c проводили по уравнению

$$\nu_c = {}^1/_2 \pi T_{2LT}, \qquad (1)$$

где $1/T_{2LT}^2 = 1/T_{2lt}^2 - 1/T_{2ht}^2$; T_{2lt} и T_{2ht} – значения T_2 на низко- и высокотемпературном плато зависимости T_2 [6] (в данном случае $1/T_{2ht} \cong 0$).

Время релаксации T_1 определяется более высокими частотами движений ~10^8 Гц. Так как для высокомолекулярного ПДЭС температурная зависимость T_1 (рис. 2, точки *1*) из-за быстрой кристаллизации была по-

лучена не во всем температурном диапазоне, были выполнены измерения и для низкомолекулярного полимера (рис. 2, точки *3*). Можно видеть, что T_1 мало зависит от ММ, т. е. в области частот $\sim 10^8$ Гц молекулярная динамика в высоко- и низкомолекулярном полимерах почти не различается.

Температурная зависимость T_1 должна определяться следующими видами движений. Минимум около $-145°$ обусловлен C_3-вращением метильных групп. Значение T_1 в минимуме близко к теоретическому для этого движения (75 мс) [16]. При более высоких температурах на зависимости T_1 имеется минимум, который следует отнести к вращению этильных групп и сегментальным движениям. Для определения температуры этого минимума зависимость T_1 была разделена на вклады, соответствующие указанным выше движениям по следующему уравнению:

$$1/T_1 = 1/T_1' + 1/T_1'', \qquad (2)$$

где T_1' и T_1'' — значения T_1, определяемые вращением метильной группы T_1' (рис. 2, кривая *5*) и вращением этильных групп вокруг связи Si—C и сегментальными движениями T_1'' (кривая *4*). Значения T_1' были определены при изучении ПДЭС-3 и ПДЭС-4, для которых продольная релаксация при низких температурах в отличие от ПДЭС-1 обусловлена преимущественно C_3-вращением метильных групп.

Результаты разделения T_1 на вклады, соответствующие указанным выше движениям, показаны на рис. 2 штриховыми линиями. Так же как и для измерений T_2, минимум T_1 в области $-70 - -80°$ обусловлен двумя движениями: вращением этильных групп вокруг связи Si—C и сегментальными движениями, частоты которых близки. Частота корреляции движений при температуре минимума составляет $1{,}4 \cdot 10^8$ Гц согласно уравнению

$$\omega_0 \tau_c \cong 0{,}62, \qquad (3)$$

где ω_0 — круговая частота резонанса, τ_c — время корреляции движений, а $\nu_c = {}^1/_2 \pi \tau_c$ [6].

Ниже нами будут сопоставлены частоты сегментальных движений в аморфном полимере с движениями цепи в мезофазе ПДЭС и в аморфных областях частично-кристаллического ПДЭС. Для того чтобы определить температурную зависимость частот сегментальных движений в более широком диапазоне частот, кроме значений ν_c, полученных при измерениях T_1 и T_2, были использованы результаты диэлектрических релаксационных измерений [17]. Для приведения в соответствие диэлектрических данных с данными ЯМР использовали соотношение: $\nu_c^{\text{ямр}} = 3\nu_c^{D}$ [18, 19]. Температурная зависимость ν_c сегментальных движений имеет обычный для полимеров вид и ее можно описать уравнением Вильямса — Лэнделла — Ферри (ВЛФ) [20] (рис. 3):

$$\lg \frac{\nu_c(T_c)}{\nu_c(T)} = \frac{-c_1(T-T_c)}{c_2+(T-T_c)}, \qquad (4)$$

где $c_1 = 10{,}2$ и $c_2 = 40$.

Частоты движений цепи в мезофазе ПДЭС несколько отличаются от частот движений в аморфном полимере. Молекулярная динамика мезоморфного ПДЭС изучена нами ранее [4]. Показано, что звенья цепи в мезофазе ПДЭС претерпевают два вида движений: вращение, которое происходит с частотами более 10^8 Гц, и изгибные движения цепи, которые развиваются в процессе плавления мезофазы. Частота изгибных движений увеличивается от $\sim 10^3$ Гц при $+5°$ до $\sim 10^8$ Гц при $20°$. Сопоставление этих данных с данными для ПДЭС-1 (рис. 3) показывает, что частоты изгибных движений цепи в мезофазе ПДЭС существенно меньше, чем в аморфизованном полимере, а среднее значение их энергии активации в диапазоне частот ЯМР существенно больше (~ 100 и ~ 10 ккал/моль соответственно). Для сопоставления частот сегментальных движений в аморфизованном ПДЭС с частотами вращательных движений цепи

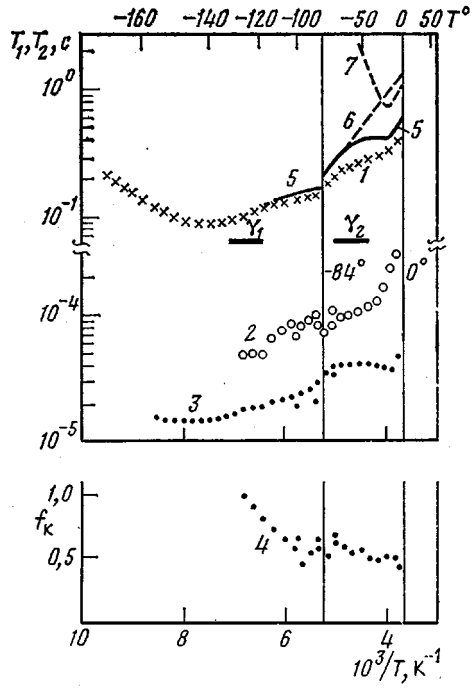

Рис. 4

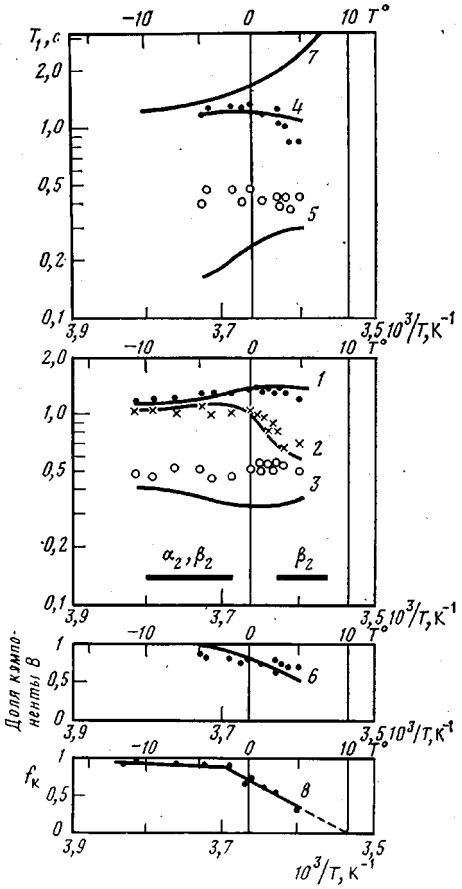

Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (*1*) и T_2 (*2*, *3*) ПДЭС-2. Времена релаксации T_2^a (*2*) и T_2^K (*3*) характеризуют компоненты спада поперечной намагниченности, связанные с релаксацией аморфных и кристаллических областей; доля компоненты с временем $T_2^K(f_K)$ (*4*). Сплошные кривые (*5*) — результаты расчета T_1^K. Пунктирные линии — результаты разделения T_1^K на вклады, соответствующие вращению этильных групп вокруг связи Si—C $(T_1^K)'$ (*6*) и покачиваниям звеньев цепи $(T_1^K)''$ — (*7*). Вертикальными линиями обозначены границы существования фаз γ_1 и γ_2

Рис. 5. Значения времен продольной релаксации в области плавления ПДЭС-3. Времена релаксации $T_{1(0)}^K$ (*1*), $T_{1(0)}$ (*2*), $T_{1(0)}^a$ (*3*) (точки) измерены модифицированным методом нулевых точек. Времена релаксации T_1^B (*4*) и T_1^A (*5*) (точки) получены при анализе кривых восстановления продольной намагниченности; доля компоненты с временем релаксации T_1^B (точки *6*). Кривые *1*—*6* — результаты расчета обозначенных выше релаксационных параметров с учетом спиновой диффузии для приведенного значения T_1^K (*7*); доля компоненты спада поперечной намагниченности с временем релаксации $T_2^K(f_K)$ (*8*)

в мезофазе было оценено положение минимума T_1 для последних движений. Согласно расчету минимум должен находиться в области −15 — −30° (при температуре минимума $\nu_c = 1{,}4 \cdot 10^8$ Гц). Частота сегментальных движений в аморфизованном полимере (рис. 3, линия *1*) при этих температурах на ~1,5 порядка больше, чем в мезофазе ПДЭС.

Вращательным движениям цепи в мезофазе соответствует высокотемпературный линейный участок температурной зависимости T_1 [4]. Экстраполяция его к значению $T_{1\,мин} \cong 0{,}17$ с позволила определить область возможного значения температуры минимума T_1 (−15 — −30°).

Значение T_1 в минимуме $T_{1\,мин}$ было определено по уравнению (5) [21]

$$\Delta M_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega_0}{1{,}425 T_{1\,мин}}, \qquad (5)$$

где ω_0 — круговая частота резонанса; изменение второго момента формы линии ЯМР при размораживании вращательных движений цепи ΔM_2 составляет ~5 Гс².

Результаты измерений T_1 и T_2 для ПДЭС, закристаллизованного из аморфного состояния (ПДЭС-2), приведены на рис. 4.

Измерения поперечной релаксации позволили оценить фазовый состав полимера и охарактеризовать молекулярные движения в аморфной и кристаллических фазах в области частот 10^4 Гц. Выше −130° спад поперечной намагниченности состоит из двух компонент с временами релаксации $T_2^а$ и $T_2^к$. Доля компоненты с временем релаксации $T_2^к(f_к)$ характеризует долю полимерных цепей, частота движения которых менее 10^3—10^4 Гц, т. е. динамическую степень кристалличности полимера. Эта величина, как правило, несколько превышает степень кристалличности полимера, определяемую методом рентгенографии [22, 23]. Доля подвижных участков цепи ($f_а=1-f_к$), как следует из рис. 4 (точки *4*), увеличивается при повышении температуры до 0,5—0,6. Таким образом, эти данные в совокупности с результатами калориметрии [13, 14] показывают, что степень кристалличности ПДЭС, закристаллизованного из аморфного состояния, невелика.

Время релаксации $T_2^а$ характеризует динамику наиболее подвижных участков цепи в аморфных областях полимера. Изменение времени релаксации $T_2^а$ (рис. 4, точки *2*) происходит около −130°, т. е. вращение этильных групп вокруг связи Si—C и движения цепи в аморфных областях частично кристаллического ПДЭС размораживаются при тех же температурах, что и в аморфном полимере. Однако амплитуда движений цепи в аморфных областях ПДЭС-2 меньше, чем в аморфизованном полимере, так как $T_2^а$ (рис. 4, точки *2*) увеличивается при этом всего лишь до 80—100 мкс.

Время релаксации $T_2^к$ отвечает релаксации кристаллических областей полимера и наименее подвижных участков цепи в аморфных областях. Значение $T_2^к$ увеличивается от 15 до ~25 мкс (рис. 4, точки *3*) при повышении температуры от −130 до −90°. Такое изменение величины $T_2^к$ с учетом данных по вторым моментам можно связать с размораживанием вращения этильных групп вокруг связи Si—C. Частота корреляции этих движений в области −110 – −120° равна $9\cdot10^3$ Гц. Согласно калориметрическим данным [14], при −84° происходит фазовый переход $\gamma_1\rightarrow\gamma_2$. При этом переходе время релаксации $T_2^к$ увеличивается от ~25 до ~40 мкс. Основываясь на измерениях M_2, такое увеличение $T_2^к$ следует отнести к появлению в кристаллических областях покачиваний звеньев цепи с частотами более 10^4 Гц. Начиная с −40° наблюдается увеличение времени релаксации $T_2^а$. Следовательно, в аморфных областях полимера размораживаются движения цепи с большей амплитудой. Около −20° частота этих движений в аморфных областях составляет $\sim1{,}6\cdot10^3$ Гц.

Измерения продольной релаксации позволила охарактеризовать молекулярную динамику в области частот $\sim10^8$ Гц. Температурная зависимость T_1, несмотря на наличие двух фаз, описывается одним временем релаксации (исключая область плавления). Это следует связать со спиновой диффузией — явлением переноса спиновой энергии к участкам цепи, релаксирующим более эффективно [5, 6]. Анализ экспериментальных данных с учетом спиновой диффузии [8] позволил рассчитать температурную зависимость T_1 кристаллической фазы ($T_1^к$).

Для определения времени продольной релаксации кристаллической фазы в ПДЭС-2, ПДЭС-3 и ПДЭС-4 использован метод, разработанный в работе [8]. В соответствии с этим методом определяли значения $T_1^к$ и параметра K, характеризующего эффективность спиновой диффузии, наилучшим образом удовлетворяющие шести измеряемым релаксационным параметрам. Три из этих параметров ($T_{1(0)}$, $T^а_{1(0)}$, $T^к_{1(0)}$) измеряли модифицированным методом нулевых точек [8, 9]. Другие три параметра ($T_1^А$, $T_1^В$, доля компоненты с временем релаксации $T_1^В$) определяли при анализе кривых восстановления продольной намагниченности в последовательности импульсов 180° −τ − 90°. Сложную неэкспоненциальную релаксацию наблюдали для всех частично кристаллических образцов в области плавления. Долю кристаллических $f_к$ и аморфных $f_а$ областей, между которыми происходит обмен спиновой энергией, определяли при анализе спадов поперечной намагниченности. При подборе значений $T_1^к$ и K, наилучшим образом удовлетворяющих эксперименту, предпочте-

ние отдавали лучшему совпадению теоретических и экспериментальных параметров, погрешность определения которых в нашем случае была существенно меньше ($T^{к}_{1(0)}$, $T_{1(0)}$, $T_1^{в}$, доля компоненты с временем релаксации $T_1^{в}$). В качестве примера такого расчета приведены экспериментальные и теоретические значения релаксационных параметров для ПДЭС-3 в области плавления (рис. 5). На основании полученных значений K=0,2–0,3 были рассчитаны величины $T_1^{к}$ во всем температурном диапазоне.

Результаты расчета $T_1^{к}$ приведены на рис. 4 сплошными линиями. Ниже −120° продольная релаксация определяется преимущественно вращением метильных групп. Этим движениям соответствует минимум на температурной зависимости T_1 при −143°. При температуре минимума частота вращения метильных групп ~10^8 Гц. Около −100° на зависимости $T_1^{к}$ имеется перегиб, который можно объяснить влиянием вращения этильных групп вокруг связи Si—C на продольную релаксацию кристаллических областей. Частота этих движений в фазе γ_1, как показали измерения T_2, достигает $9\cdot10^3$ Гц при −115°, и при более высоких температурах не должна превышать 10^7–10^8 Гц, поскольку в противном случае на зависимости $T_1^{к}$ ниже −84° наблюдался бы минимум, соответствующий этим движениям.

При фазовом переходе $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ наблюдается скачкообразное изменение T_1 (рис. 4, точки *1*). Температурная зависимость $T_1^{к}$ в γ_2 определяется двумя видами движений: вращением этильных групп и покачиваниями звеньев цепи. Разделение зависимости $T_1^{к}$ на вклады, соответствующие этим движениям (уравнение (2)), показано на рис. 4 штриховыми линиями *6* и *7*. Частота вращения этильной группы более 10^8 Гц. Этим движениям соответствует линейный участок зависимости. Частоты покачиваний цепи достигают $1{,}4\cdot10^8$ Гц при −25°.

Результаты измерений T_1, T_{1D} и T_2 для ПДЭС, закристаллизованного из мезоморфного состояния (ПДЭС-3 и ПДЭС-4), приведены на рис. 5—7. Как уже указывалось выше, при кристаллизации ПДЭС из мезоморфного состояния образуются две кристаллические фазы α_2 и β_2. Причем фазе α_2, плавящейся при 0°, соответствует переход $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ при −63°, а фазе β_2, плавящейся при +10°, переход в фазу β_1 при −73°. На рис. 5 и 6 приведены данные для ПДЭС-3, кристаллическая фаза которого, как показали измерения доли компоненты с временем релаксации $T_2^{к}$ в области плавления (рис. 5, кривая *8*), состоит на ~$^3/_4$ из β-модификации, а на $^1/_4$ из α-модификации. На рис. 7 приведены данные для ПДЭС-4, содержащего главным образом β-модификацию.

Так же как и во всех других случаях движения, определяющие релаксацию при самых низких температурах, это C_3-вращение метильных групп. Частота корреляции этих движений при температуре минимума T_1 (−140 – −145°) составляет ~10^8 Гц. Разный наклон высоко- и низкотемпературных ветвей зависимости T_1 свидетельствует о том, что вращение метильных групп характеризуется несимметричным распределением времен корреляции. В отличие от предыдущих случаев значения T_1 вплоть до −90 – −100° определяются преимущественно вращением метильных групп. Это позволило получить информацию о частотах вращения CH_3-групп. Для этого был проведен анализ зависимости T_1 для ПДЭС-3 и ПДЭС-4 в диапазоне температур −170 – −100° с учетом несимметричного распределения времен корреляции Куола – Дэвидсона [19].

Температурная зависимость частот вращения CH_3-групп, полученная при расчетах, дана на рис. 3 (точки *2, 3*).

Для ПДЭС-3 и ПДЭС-4 параметр несимметричного распределения времен корреляции Куола – Дэвидсона δ составлял соответственно 0,35 и 0,84, энергия активации E=2,4 и 2,2 ккал/моль и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для вращения метильной группы $\tau_0 = 4{,}1\cdot10^{-13}$ с.

Измерения T_2 для ПДЭС-3 и ПДЭС-4 обнаружили необычно высокую для полимеров степень кристалличности. Доля подвижных участков цепи в этом случае ~0,05 (рис. 6, 7, точки *5*) в отличие от ПДЭС-2, для кото-

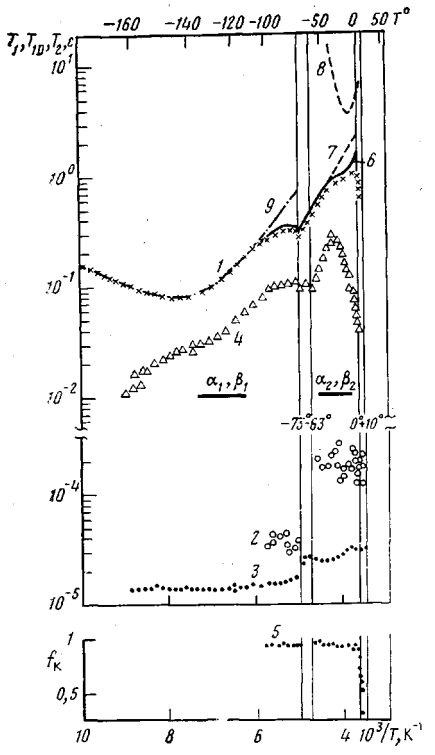

Рис. 6

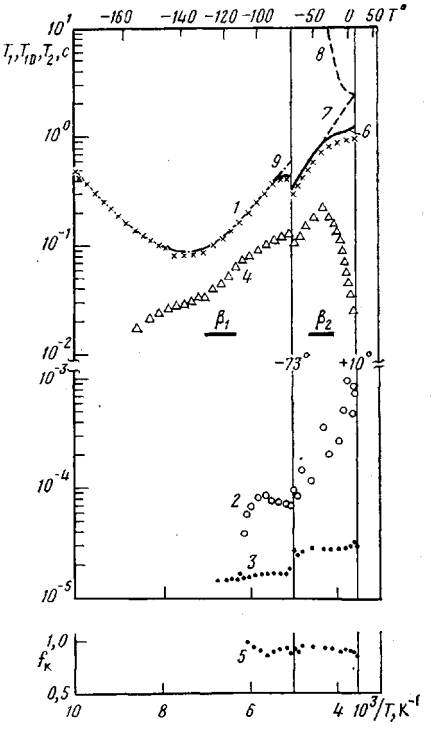

Рис. 7

Рис. 6. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (*1*), $T_2^а$ (*2*), $T_2^к$ (*3*), T_{1D} (*4*) ПДЭС-3; Доля компоненты с временем релаксации $T_2^к(f_к)$ (*5*); сплошные линии — результаты расчета $T_1^к$ (*6*). Штриховые линии — результаты разделения $T_1^к$ на вклады, соответствующие быстрым покачиваниям цепи и вращению этильных групп $(T_1^к)'$ (*7*) и более медленным покачиваниям цепи $(T_1^к)''$ (*8*). Штрихпунктирная линия *9* — теоретическая зависимость T_1 для C_3-вращения метильной группы с учетом распределения времен корреляции Куола — Дэвидсона. Вертикальными линиями обозначены границы существования фаз α_1, α_2, β_1, β_2

Рис. 7. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (*1*), T_2 (*2*, *3*), T_{1D} (*4*) ПДЭС-4. Времена релаксации $T_2^а$ (*2*) и $T_2^к$ (*3*) характеризуют компоненты спада поперечной намагниченности, связанные с релаксацией аморфных и кристаллических областей; доля компоненты с временем релаксации $T_2^к(f_к)$ (*5*). Сплошные линии (*6*) — результаты расчета $T_1^к$. Штриховые линии — результаты разделения $T_1^к$ на вклады, соответствующие быстрым покачиваниям цепи и вращению этильных групп $(T_1^к)'$ (*7*) и более медленным покачиваниям цепи $(T_1^к)''$ (*8*). Штрихпунктирная линия (*9*) — теоретическая зависимость T_1 для C_3-вращения метильной группы с учетом распределения времен корреляции Куола — Дэвидсона. Вертикальными линиями обозначены границы существования фаз β_1 и β_2

рого указанная величина ~0,5 (рис. 4, точки *4*). Движения цепи в аморфных областях ПДЭС-3 и ПДЭС-4 размораживаются при более высоких температурах (~−110°), чем в ПДЭС-2 (~−130°), и ограничены по амплитуде, так как выше −110° значение $T_2^а$ составляет всего лишь 30—80 мкс (рис. 6, 7, точки *2*).

При −100 — −73° наблюдается незначительное увеличение $T_2^к$ от 14 до 17 мкс (рис. 6, 7, точки *3*), а значение $T_1^к$ (рис. 6, 7, сплошная линия *6*) немного меньше, чем T_1, рассчитанное только для вращения метильных групп (рис. 6, 7, штрихпунктирная линия *9*). Такое незначительное изменение релаксационных параметров можно объяснить тем, что частоты вращения этильных групп менее 10^3—10^4 Гц или тем, что доля вращающихся этильных групп невелика. Следовательно, в полимерах ПДЭС-3 и ПДЭС-4 движения этильных групп полностью размораживаются только в высокотемпературных кристаллических фазах α_2, β_2 в отличие от ПДЭС-2, для которого эти движения развиваются уже в низкотемпературной кристаллической фазе γ_1.

При фазовом переходе $\alpha_1 \to \alpha_2$, $\beta_1 \to \beta_2$ величина $T_2^к$ увеличивается от 17 до ~25 мкс (рис. 6, 7, точки *3*) и изменяется наклон температурной

Частоты молекулярных движений в кристаллических фазах ПДЭС-2, ПДЭС-3, ПДЭС-4 и в мезофазе ПДЭС *Таблица 1*

Фаза	Температурный интервал существования фазы, К	Виды движений и их частоты корреляции ν_c Гц			
		C_3-вращение метильных групп	вращение этильных групп вокруг связи Si—C	движение цепи	
				амплитуда и вид движений цепи	частоты движений ν_c, Гц
β_1	Ниже 200	$\nu_c \lesssim 10^9$	$\nu_c \lesssim 10^4$	–	–
α_1	Ниже 210	$\nu_c \cong 10^8$			
γ_1	Ниже 189	при 130 К	$\nu_c \lesssim 10^7$ $\nu_c \cong 9 \cdot 10^3$ при 158 К		
β_2	200–283	$10^9 \lesssim \nu_c \lesssim 6 \cdot 10^9$	$10^9 \lesssim \nu_c \lesssim 10^{10}$	Амплитуда покачиваний цепи небольшая больше	 $>10^8$ $\sim 10^8$ при 283 К
α_2	210–273	$10^9 \lesssim \nu_c \lesssim 6 \cdot 10^9$	$10^9 \lesssim \nu_c \lesssim 10^{10}$	Амплитуда покачиваний цепи небольшая больше	 $>10^8$ $\sim 4 \cdot 10^3$ при 248 К $\sim 10^8$ при 260 К
γ_2	189–273	$10^9 \lesssim \nu_c \lesssim 6 \cdot 10^9$	$10^9 \lesssim \nu_c \lesssim 10^{10}$	Покачивания цепи	$10^4 \lesssim \nu_c \lesssim 10^9$ $\sim 10^8$ при 248 К
$\alpha_м$	273–305	$\nu_c \cong 8 \cdot 10^9$	$\nu_c \cong 10^{10}$	Изгибные движения цепи Вращение звеньев цепи	$\sim 10^3$ при 278 К $\sim 10^8$ при 293 К $\sim 10^9 - 10^{10}$

Таблица 2

Частоты движений цепи и релаксационные параметры *, характеризующие эти движения в аморфных фазах ПДЭС-2, ПДЭС-3, ПДЭС-4 и в аморфном полимере (ПДЭС-1)

Полимер	Температурный интервал, К	Частота корреляции движений цепи ν_c, Гц	f_a	T_2^a, мс
ПДЭС-1		$\nu_c \cong 1{,}1 \cdot 10^4$ при 149 К $\nu_c \cong 1{,}4 \cdot 10^8$ при $\sim$200 К	1	Ниже $T_c - T_2 \cong 0{,}014$ При $t \gg T_c - T_2 \gtrsim 1-100$
ПДЭС-2	Ниже 189 189–273	$\nu_c \cong 10^4$ при 145 К $\nu_c \cong 1{,}6 \cdot 10^3$ при 253 К (амплитуда больше, чем при 145 К)	$\lesssim 0{,}6$ $\sim 0{,}5-0{,}6$	$T_2^a \lesssim 0{,}08-0{,}09$ $T_2^a \gtrsim 0{,}09-0{,}1$
ПДЭС-3	Ниже 200 200–273	$\nu_c \cong 10^4$ при $\sim$165 К	$\sim 0{,}05$ $\sim 0{,}05$	$T_2^a \cong 0{,}03-0{,}04$ $T_2^a \cong 0{,}1-0{,}2$
ПДЭС-4	Ниже 200 200–283	$\nu_c \cong 10^4$ при $\sim$165 К $\nu_c \cong 10^3$ при $\sim$220 К (амплитуда больше, чем при 165 К)	$\sim 0{,}05-0{,}1$ $\sim 0{,}05-0{,}1$	$T_2^a \lesssim 0{,}06-0{,}08$ $T_2^a \gtrsim 0{,}1$

* T_2^a отвечает релаксации наиболее подвижных участков цепи в аморфной фазе. Движениям цепи с большей амплитудой отвечает более длинное время релаксации T_2^a. Доля компоненты с временем релаксации T_2^a (f_a) отражает содержание подвижных участков цепи и выше T_c, как правило, близка к доле аморфной фазы или несколько меньше ее.

зависимости T_1. Эти изменения на основании значений M_2, были отнесены к появлению в фазах α_2, β_2 вращения этильных групп и покачиваний цепи. Указанным движениям отвечает линейный участок температурной зависимости $T_1^к$ и T_{1D} в области $-70 - -40°$ (рис. 6, 7, линия *6*, точки *4*). Наклон температурной зависимости $T_1^к$ свидетельствует о том, что эти движения происходят с частотами более 10^8 Гц. При фазовом переходе одновременно увеличивается и интенсивность движений в аморфных областях; $T_2^а$ достигает значения 100—200 мкс (рис. 6, 7, точки *2*). Выше $-30°$ в кристаллических фазах развиваются движения цепи с большей амплитудой. Они вызывают уменьшение времени релаксации T_{1D} и увеличение значений $T_2^к$ (для ПДЭС-3) в области $-25°$ от ~26 до ~31 мкс (рис. 6, точки *3*). Величина ν_c при этой температуре равна $\sim 4 \cdot 10^3$ Гц. Такому увеличению $T_2^к$ должен соответствовать минимум $T_1^к$ со значением $T_{1\,мин}^к \cong 2$ сек. Значение $T_{1\,мин}^к$ оценено по уравнению (5).

Действительно, разделение $T_1^к$ (рис. 6, 7, линия *6*) на вклады, соответствующие быстрым $((\nu_c > 10^8$ Гц$) - (T_1^к)')$ и более медленным $((\nu_c \cong \cong 10^8$ Гц$) - (T_1^к)'')$ движениям, обнаружило минимум $(T_1^к)''$ для ПДЭС-3 около $-13°$. При температуре минимума $\nu_c = 1{,}4 \cdot 10^8$ Гц. Для ПДЭС-4, содержащего главным образом фазу β_2, минимальное значение $T_1^к$ не достигается вплоть до температуры плавления (рис. 7, линия *8*), т. е. частоты покачиваний звеньев цепи в фазе β_2 должны быть менее 10^8 Гц. Следовательно, минимум $(T_1^к)''$ при $-13°$ для ПДЭС-3, состоящего на $\sim 1/4$ из фазы α_2 и на $\sim 3/4$ из фазы β_2, отвечает главным образом движениям цепи в фазе α_2. Значение $(T_1^к)''$ в минимуме ~3,5 с, что значительно больше соответствующего значения для ПДЭС-2 (~0,8 с). Из уравнения (5) следует, что большему значению T_1 в минимуме отвечает меньшее изменение второго момента ΔM_2. Следовательно, покачивания звеньев цепи в фазе α_2 ПДЭС-3 происходят с меньшей амплитудой, чем в фазе γ_2 ПДЭС-2. В ПДЭС-3 вращение этильных групп вокруг связи Si—C, так же как и покачивания цепи, развиваются при более низких температурах, чем в ПДЭС-4. Это следует из сопоставления значений $T_1^к$ (рис. 6 и 7, линия *6*) с временами T_1, рассчитанными только для вращения метильных групп (рис. 6 и 7, линия *9*). На основании этих результатов можно сделать вывод о большей молекулярной подвижности в фазах α_1, α_2, по сравнению с фазами β_1, β_2.

Все приведенные данные сведены в табл. 1, 2. Они позволяют более наглядно проследить характер изменения молекулярной подвижности при фазовых превращениях и влияние мезоморфного состояния в ПДЭС на кристаллизацию полимера.

Предварительное образование мезофазы способствует более полной кристаллизации полимера. ПДЭС, закристаллизованный из мезоморфного состояния (ПДЭС-3 и ПДЭС-4), имеет необычно высокую для гибкоцепных полимеров степень кристалличности (более 90%). Для ПДЭС, закристаллизованного из аморфного состояния (ПДЭС-2), указанная величина не превышает ~40%. Кристаллические области ПДЭС, закристаллизованного из мезоморфного состояния, более совершенно упакованы, чем в полимере, закристаллизованном из аморфного состояния. Как следствие этого вращение этильных групп вокруг связи Si—C в кристаллических областях ПДЭС-3 и ПДЭС-4 развиваются при более высоких температурах, чем в ПДЭС-2, а покачивания звеньев цепи в высокотемпературных кристаллических фазах α_2, β_2, имеют меньшую амплитуду, чем в фазе γ_2. В отличие от этих движений частоты C_3-вращения метильных групп мало различаются в полимерах разного фазового состава. Высокое содержание кристаллических областей в ПДЭС-3 и ПДЭС-4 сильно ограничивает движения цепи в аморфных областях полимера. Эти движения размораживаются при температурах на ~30° выше, чем в ПДЭС-1 и ПДЭС-2. Причина более совершенной кристаллической структуры в ПДЭС-3 и ПДЭС-4, по-видимому, заключается в том, что кристаллическая фаза формируется из мезофазы, которая сама уже достаточно хорошо упорядочена. Фазовый переход $\alpha_m \rightarrow \alpha_2\beta_2$ сопровождается, по-видимому, только небольшими перестройками цепи и вымораживанием

вращения звеньев цепи. При кристаллизации из аморфного состояния значительная часть цепей может терять способность к кристаллизации, так как они жестко связаны с уже образовавшейся кристаллической фазой и не имеют возможности перестроиться для упаковки в кристаллическую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Froix M. F., Beatty C. L., Pochan J. M., Hinman D. D.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 1269.
2. *Beatty C. L., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman D. D.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 4, p. 547.
3. *Pochan J. M., Hinman D. D., Froix M. F.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 611.
4. *Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Папков В. С., Жданов А. А.* Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 4, с. 900.
5. *McBrierty V. J., Douglass D. C.* Phys. Letters C, 1980, v. 63, № 2, p. 61.
6. *McBrierty V. J., Douglass D. C.* Macromolec. Rev., 1981, v. 16, p. 295.
7. *Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А., Андрианов К. А.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2515.
8. *Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А., Андрианов К. А.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2455.
9. *Crist B., Peterlin A.* J. Polymer Sci., A-2, 1969, v. 7, № 7, p. 1165.
10. *Jeener J., Broekaert P.* Phys. Rev., 1967, v. 157, № 2, p. 232.
11. *Schneider H., Schmiedel H.* Phys. Letters A, 1969, v. 30, № 1, p. 298.
12. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 122.
13. *Папков В. С., Годовский Ю. К., Литвинов В. М., Свистунов В. С., Жданов А. А.* В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 201.
14. *Папков В. С., Годовский Ю. К., Свистунов В. С., Литвинов В. М., Жданов А. А.* В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль, 1982, с. 108.
15. *Jurga S., Jurga K., Pojak Z. J.* Magnetic Resonance, 1982, v. 50, № 2, p. 175.
16. *Burnett L. J., Durrett M. G.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 227.
17. *Pochan J. M., Beatty C. L., Hinman D. D.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 977.
18. *Bloembergen N. B., Purcell E. M., Pound R. V.* Phys. Rev., 1948, v. 73, № 7, p. 679.
19. *Connor T. M.* Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 501, p. 1574.
20. *Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 14, p. 3701.
21. *Soda S., Chihara H.* J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 36, № 4, p. 954.
22. *Richardson M. J.* Brit. Polymer J., 1969, v. 1, № 3, p. 132.
23. *Цахман Г.* Химия и технология полимеров. М.: Мир, 1966, № 5, с. 3.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию 6.XII.1983

INFLUENCE OF PHASE TRANSITIONS IN POLYDIETHYLSILOXANE ON ITS MOLECULAR MOTION

Litvinov V. M., Lavrukhin B. D., Parkov V. S., Zhdanov A. A.

Summary

Molecular motion and phase composition in polydiethylsiloxane crystallized from amorphous and mesomorphic states have been studied by relaxational NMR techniques. Molecular dynamics in amorphicized polymer and its mesomorphic phase is discussed. Crystallization of polydiethylsiloxane from the mesomorphic state is shown to result in high crystallinity of the polymer (above 90%), and the crystalline domains in this case are packed more perfectly, than in the polymer crystallized from the amorphous state. In crystalline phases of polydiethylsiloxane crystallized from the mesomorphic state molecular motion is realized at higher temperatures, than in crystalline phases of the polymer crystallized from the amorphous state.