

УДК 541.64:543.422.25

ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДАХ¹

© 2002 г. Ю. А. Зайцева, В. А. Шевелев, А. А. Мартыненко,
В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

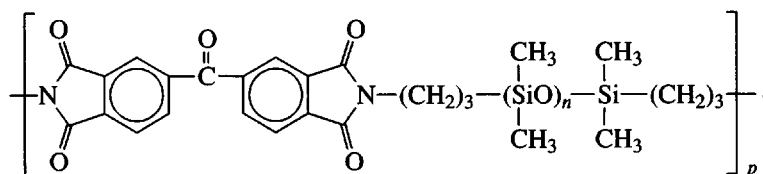
Поступила в редакцию 04.11.2000 г.

Принята в печать 25.04.2001 г.

Методом протонной магнитной релаксации исследована молекулярная подвижность в полиимидах, содержащих в цепи протяженные последовательности диметилсилоксановых звеньев (от 9 до 99 звеньев). Обнаружена динамическая неоднородность диметилсилоксановых последовательностей, которая проявляется также в сшитых и в наполненных системах. Предполагается, что в основе этого явления лежат процессы сегрегации и связанное с ними образование ассоциативных структур с меньшей подвижностью метильных групп, причем доля диметилсилоксановых звеньев, участвующих в образовании этих структур, уменьшается при повышении температуры.

Релаксационные свойства ПИ, содержащих в основной цепи протяженные последовательности диметилсилоксановых (ДМС) звеньев, во многом определяются высокой кинетической гибкостью этих фрагментов. Достаточно протяженный ДМС-фрагмент может иметь все особенности структуры и локальной молекулярной динамики, присущие гомополимеру диметилсилоксана. Известно [1], что силоксансодержащие полиимида представляют собой микросегрегированные системы вследствие термодинамической несовместимости ароматического и ДМС-фрагментов. Способность полимера к микрофазовой сегрегации определяется длиной силоксанового фрагмента. Так, в

работе [2] показано, что в сетчатых силоксануретановых блок-сополимерах сегрегация компонентов происходит в том случае, если длина олигосилоксанового блока составляет не менее шести звеньев, причем способность к микросегрегации не зависит от химической природы сшивающего агента и органического блока. В связи с этим представляется интересным проследить за изменением динамических свойств ПДМС-фрагмента в полиимидной цепи в зависимости от его протяженности. С этой целью была исследована протонная магнитная релаксация в трех полиимидах, содержащих в диаминном фрагменте ДМС-звенья и имеющих общую структурную формулу



где $n = 9, 29$ и 99 . Для получения сетчатых полимеров часть метильных групп в ДМС-звеньях (до 2%) была замещена на винильные радикалы, способные к образованию химических сшивков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силоксансодержащие полиимида ПИ-9, ПИ-29 и ПИ-99 получали, используя диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и α, ω -бис-(γ -аминопропил)олигосилоксаны с различным числом n ДМС-звеньев (ДМС-9, ДМС-29 и ДМС-99). Последние синтезировали по методике [3]. Значения M_n синтезированных диаминов составляли 870,

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33313) и фонда INTAS (грант 99-1114).

E-mail: shev@imc.macro.ru (Шевелев Владимир Анатольевич).

2350 и 7600 соответственно для ДМС-9, ДМС-29 и ДМС-99.

Растворители (ТГФ, ДМА, толуол) осушали гидридом кальция и перегоняли на ректификационной колонке.

Синтез ПИ проводили по методике [3]. В качестве растворителя при поликонденсации использовали ТГФ. Полученную полиамидокислоту подвергали термической имидизации в растворе ДМА с отгонкой воды в виде азеотропа с толуолом.

Пленки ПИ получали поливом растворов на фторопластовую подложку и сушили в вакууме при 50°C. Для удаления остаточного растворителя пленки дополнительно прогревали при 170°C в течение 3 ч. Сшивание силоксансодержащих ПИ осуществляли путем введения 5 мас. % перекиси дикумила и последующего нагревания при 170°C. Для получения наполненных образцов в несшитый полимер вводили расчетное количество наполнителя, после чего проводили его сшивание.

Исследование локальной молекулярной динамики ДМС-фрагментов выполняли с помощью неизбирательного метода ядерной магнитной релаксации. Применение этого метода оправдано тем, что количество протонов в метильных группах ДМС-фрагмента, включая протоны обрамляющих его метиленовых групп, значительно превосходит количество протонов в ароматическом диангидридном фрагменте. Вклад в амплитуду наблюдаемых сигналов свободной спиновой индукции (ССИ) и спинового эха (СЭ) протонов подвижных метильных и метиленовых групп составляет 92–99%. Для каждого из полимеров исследовали температурные зависимости двух релаксационных параметров: времени спин-решеточной релаксации протонов T_1 и времени спин-спиновой релаксации T_2 при частоте резонанса протонов 16 МГц. Времена релаксации определяли с помощью ЯМР-релаксометра РРП-1 конструкции ЛенСКБ автоматики в нефтехимии и нефтепереработке. Для определения T_1 использовали двухимпульсную последовательность $\pi/2, \tau, \pi/2$, где τ – временной интервал между радиочастотными импульсами, поворачивающими вектор протонной намагниченности на угол $\pi/2$. Времена релаксации T_2 в зависимости от температуры определяли либо по скорости затухания амплитуды сигнала индукции (для исследуемого полимера обычно при $T < 100^\circ\text{C}$), либо по скорости спада сигнала спинового эха, возникающего в момент времени 2τ после воздействия на образец последовательностью импульсов $\pi/2, \tau, \pi$.

Сигнал эха наблюдается лишь при достаточно высокой температуре, значительно превосходящей температуру стеклования полимеров, т.е. при развитой сегментальной подвижности макромолекул. Поскольку динамика макромолекул характеризуется, как правило, наличием спектра времен корреляции, времена магнитной релаксации могут определяться временами корреляции разных участков спектра. Так, время T_1 определяется короткими временами корреляции порядка обратной частоты протонного резонанса, а время T_2 – большими временами корреляции спектра. Динамическая неоднородность полимера, в основе которой лежат структурная неоднородность макромолекул или особенности их надмолекулярной организации (кристаллизация, ассоциация, микрофазовая сегрегация), приводит к неэкспоненциальным по виду кривым затухания во времени сигналов ССИ или СЭ. В простейшем случае форма таких кривых затухания может быть описана суперпозицией двух и более экспонент с различными временами релаксации T_2 . Эти времена ядерной магнитной релаксации можно отнести к областям полимера, различающимся по молекулярной подвижности, которая характеризуется разными временами корреляции. В случае одного времени корреляции τ_c связь между T_2 и τ_c дается выражением [4]

$$1/T_2 \approx \langle \Delta\omega_0^2 \rangle \tau_c, \quad (1)$$

где $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$ – второй момент жесткой решетки. Это выражение справедливо при температуре, превышающей температуру размягчения полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные полиимиды, содержащие последовательности звеньев ДМС, согласно данным релаксационного ЯМР-эксперимента, являются динамически неоднородными системами. Рассмотрим их релаксационное поведение на примере ПИ-9, содержащего 9 ДМС-звеньев и наиболее кинетически жесткого в исследованном ряду. Для этого полимера кривая спин-спиновой релаксации (кривая затухания амплитуды ССИ или СЭ от времени) при всех температурах описывается суперпозицией по крайней мере двух экспоненциальных зависимостей с постоянными временами T_{2s} и T_{2l} соответственно для быстро и медленно релаксирующих компонентов намагниченности

$$A(t)/A(0) = w_s \exp(-t/T_{2s}) + w_l \exp(-t/T_{2l}) \quad (2)$$

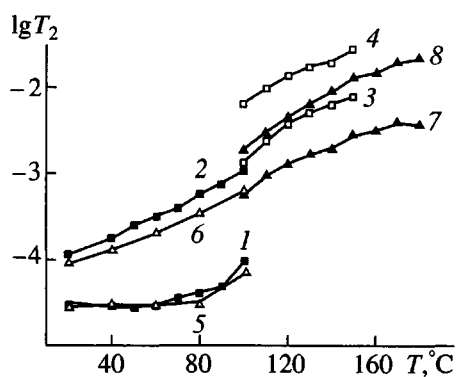


Рис. 1. Зависимости времени спин-спиновой релаксации от температуры для несшитых (1–4) и сшитых образцов ПИ-9 (5–8), определенные по ССИ (1, 2, 5, 6) и по СЭ (3, 4, 7, 8) для быстро T_{2s} (1, 3, 5, 7) и медленно T_{2l} (2, 4, 6, 8) релаксирующих компонентов намагниченности.

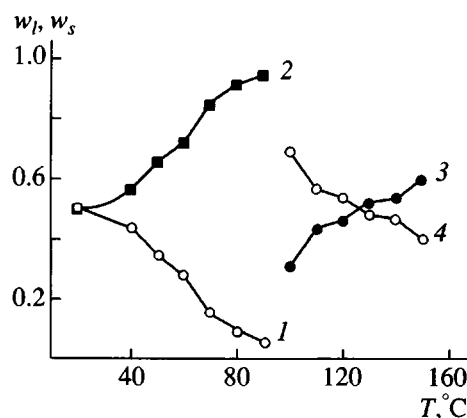


Рис. 2. Температурные зависимости долей протонов для быстро w_s (1, 4) и медленно w_l (2, 3) релаксирующих компонентов намагниченности несшитого ПИ-9, определенные по ССИ (1, 2) и по СЭ (3, 4).

Здесь w_s и w_l – доли протонов, находящихся в разных динамических состояниях ($w_s + w_l = 1$).

На рис. 1 приведены температурные зависимости времен релаксации T_{2l} и T_{2s} для несшитого и сшитого образцов ПИ-9, определенные как по затуханию ССИ в интервале температур 20–100°C (кривые 1, 2, 5 и 6), так и по затуханию СЭ при $T \geq 100^\circ\text{C}$ (кривые 3, 4, 7 и 8). Как видно, величина T_{2l} , определенная по ССИ, непрерывно возрастает с температурой, что отражает увеличение подвижности (уменьшение τ_c) данной части протонов. В отличие от этого значение T_{2s} , определенное тем же способом, практически не изменяется в диапазоне 20–70°C и начинает возрастать лишь в интервале 80–100°C. Повышение T_{2s} указывает на размораживание еще одного типа движений, включающего, возможно, движение ароматического фрагмента совместно с примыкающими к нему метиленовыми и ДМС-группами. Доля протонов для этой малоподвижной составляющей $w_s \sim 0.5$ при 20°C и уменьшается до 0.06–0.09 при 80–100°C (рис. 2), что примерно соответствует доли протонов в ароматических ядрах. Заметим, что температурный интервал исследований лежит значительно выше температуры кристаллизации ПДМС (–60°C), и наличие компонента с заторможенной подвижностью не может быть связано с частичной кристалличностью полимера.

Общее увеличение подвижности протонсодержащих групп и увеличение их времен релаксации T_{2l} и T_{2s} приводит к увеличению вклада неоднородности магнитного поля в скорость затухания ССИ. Для исключения влияния неоднородности поля на определяемые параметры при высоких температурах использовали метод СЭ. В ПИ-9

сигнал СЭ наблюдается при температуре выше 100°C. Кривая затухания амплитуды сигнала СЭ также описывается суперпозицией двух экспоненциальных составляющих с постоянными времени T_{2s} и T_{2l} . На рис. 1 видно, что составляющая релаксационной кривой с временем релаксации T_{2s} соответствует компоненту намагниченности с временем релаксации T_{2l} , наблюдаемому по ССИ при более низких температурах. Компонент намагниченности, наблюдаемый по СЭ, релаксация которого происходит с большим временем T_{2l} , относится к еще более подвижной (третьей) группе протонов, которая не могла быть выделена в сигнале ССИ из-за влияния неоднородности магнитного поля. Доля компонента с временем релаксации T_{2l} при 100°C, как следует из рис. 2, составляет около 0.3 и с ростом температуры увеличивается до 0.6.

Природа динамической неоднородности ДМС-фрагментов, как и природа обнаруженной ранее [5–9] динамической неоднородности гомополимера ДМС при температурах, значительно превышающих температуру плавления кристаллитов, окончательно не установлена. Одни авторы считают, что это проявление зацеплений, другие – что это результат различия в подвижности концевых и центральных участков макромолекул. Возможно, неоднородность связана с проявлением мезоморфизма в полимерах ряда органосилоксанов [10–13], в основе которого также лежит явление микросегрегации неорганических основных цепей и органического окружения в виде боковых групп. В случае ПИ, содержащих ДМС-фрагменты, температурные зависимости долей протонов для различающихся по молекулярной по-

движности компонентов свидетельствуют о том, что с ростом температуры населенность менее подвижного компонента непрерывно уменьшается. Это позволяет высказать предположение, что компонент с меньшей подвижностью связан с наличием ассоциативных структур флуктуационной природы (зародышей мезофазы), степень ориентационного порядка и(или) объемная доля которых уменьшаются по мере повышения температуры.

Сшивание ПИ-9 за счет замещения части метильных групп на винильные радикалы принципиально не меняет релаксационной картины (рис. 1), приводя лишь к заметному снижению времени спин-спиновой релаксации всех компонентов, что свидетельствует о большей степени заторможенности крупномасштабных молекулярных движений. Однако отсутствие характерного высокотемпературного плато на температурных зависимостях времен спин-спиновой релаксации T_{2l} и T_{2s} , определенных по СЭ, для компонентов намагниченности сшитых образцов свидетельствует о низком уровне сшивания ПИ-9. Отмеченное выше снижение времени релаксации намагниченности при сшивании указывает скорее на образование разветвленных структур, так как большие времена корреляции спектра чувствительны к молекулярной массе цепей и T_2 должно уменьшаться при ее увеличении.

Релаксационное поведение несшитых образцов ПИ-29 (29 ДМС-звеньев) отличается от описанного выше для ПИ-9 тем, что сигнал спинового эха наблюдается уже при температуре 40°C и быстро релаксирующий компонент намагниченности с временем релаксации T_{2s} не может быть выделен (рис. 3). Его выделение возможно лишь в сшитых образцах ПИ-29. В сшитых образцах наблюдается появление плато на зависимостях T_{2l} и T_{2s} от температуры, определенных по СЭ, в интервале 100–180°C. Наличие высокотемпературного плато в этих образцах объясняется тем, что образование сетки приводит к пространственно анизотропному характеру движения звеньев полимерных цепей между узлами сетки. Анизотропия движения вызывает в свою очередь появление остаточных ядерных диполь-дипольных взаимодействий, которые не могут быть полностью усреднены даже очень быстрым анизотропным движением и обуславливают независимый от температуры вклад в скорость релаксации. Величина остаточных ядерных взаимодействий является мерой степени сшивания полимерных систем. Степень сшивания m может быть определена как мольная доля полимерных звеньев (в нашем случае ДМС-звеньев), участвующих в образова-

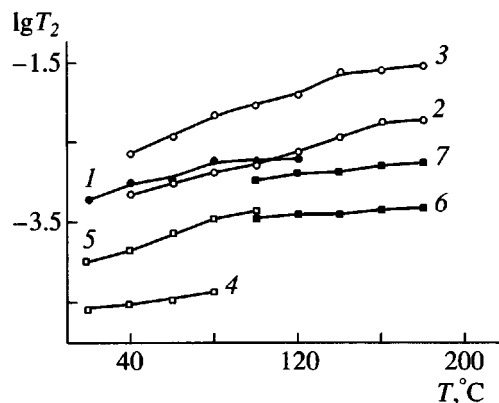


Рис. 3. Зависимости времени спин-спиновой релаксации от температуры для несшитого (1–3) и сшитого образцов ПИ-29 (4–7), определенные по ССИ (1, 4, 5) и по СЭ (2, 3, 6, 7) для быстро T_{2s} (2, 4, 6) и медленно T_{2l} (1, 3, 5, 7) релаксирующих компонентов намагниченности.

нии шивков, и выражена через следующие величины: время спин-спиновой релаксации в области плато T_{2pl} , второй момент жесткой решетки $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle$ (при температуре, отвечающей отсутствию сегментальной подвижности) и термодинамическую жесткость полимерной цепи s , равную числу звеньев в статистическом сегменте [14]

$$m = 5.6/s(\langle \Delta\omega_0^2 \rangle)^{1/2} T_{2pl} \quad (3)$$

Оценка степени сшивания ПИ-29 по значениям времен релаксации T_{2l} и T_{2s} для компонентов намагниченности в области высокотемпературного плато, согласно выражению (3), дает $m_l = 1.02$ мол. % и $m_s = 3.45$ мол. %. Последняя величина представляется явной переоценкой степени сшивания, что обусловлено природой компонента с временем релаксации T_{2s} . Если этот компонент связан с наличием в полимере ассоциативных, ориентационно упорядоченных областей, то упорядоченность в ориентации звеньев макромолекул будет давать дополнительный вклад в величину остаточных ядерных взаимодействий, что и поведет к завышению оценки. При оценке степени сшивания мы предполагали, что равновесная жесткость и второй момент жесткой решетки для исследуемых ПИ равны тем же величинам, что и для ПДМС: $s = 4.9$, $\langle \Delta\omega_0^2 \rangle = \gamma^2 \langle \Delta H_0^2 \rangle$, где $\gamma = 2.6753 \times 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ Тл}^{-1}$ – гиромагнитная постоянная для протонов и $\langle \Delta H_0^2 \rangle = 7 \text{ Тл}^{-2}$ (при -99°C) – второй момент жесткой решетки, выраженный в единицах напряженности магнитного поля.

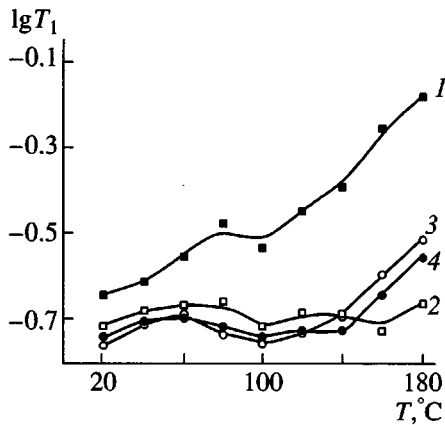


Рис. 4. Зависимости времени спин-решеточной релаксации от температуры для несшитых (1, 3) и сшитых (2, 4) образцов ПИ-29 (1, 2) и ПИ-9 (3, 4).

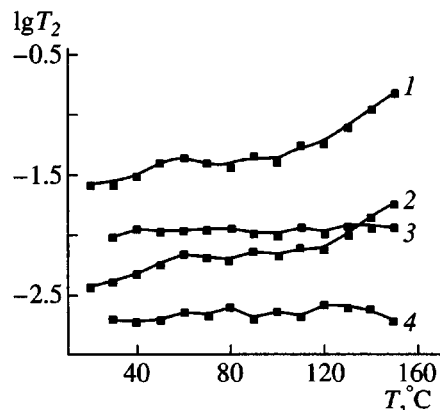


Рис. 5. Зависимости времени спин-спиновой релаксации от температуры для несшитого (1, 2) и сшитого образцов ПИ-99 (3, 4), определенные по СЭ для медленно T_{2l} (1, 3) и быстро T_{2s} (2, 4) релаксирующих компонентов намагниченности.

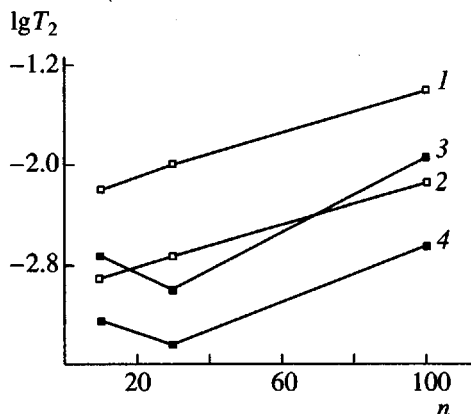


Рис. 6. Зависимости времени спин-спиновой релаксации при 100°C от числа ДМС-групп в цепях несшитых (1, 2) и сшитых ПИ (3, 4) для медленно T_{2l} (1, 3) и быстро T_{2s} (2, 4) релаксирующих компонентов намагниченности.

Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 для несшитых и сшитых образцов ПИ-9 и ПИ-29 представлены на рис. 4. Для несшитых полимеров эти зависимости демонстрируют наличие широкой области минимума T_1 , которая, по-видимому, является результатом перекрывания двух близко расположенных релаксационных процессов. Из рисунка видно, что процесс сшивания заметно сказывается на температурной зависимости T_1 для ПИ-29 (кривые 1 и 2), вызывая изменение величины времени спин-решеточной релаксации и проявление второго, более высокотемпературного процесса при 160°C. В ПИ-9 влияние сшивания на указанную зависимость менее выражено из-за низкой плотности сшивков, но приводит к лучшему разрешению второго релаксационного процесса (при 140°C). Наличие двух областей минимумов T_1 подтверждает факт динамической неоднородности исследуемых полимеров.

Как видно из рис. 5, сшитый и несшитый образцы ПИ-99 (99 ДМС-звеньев) также представляют собой динамически неоднородные системы, в которых времена T_2 компонентов различаются на ~ 1.25 декады. Если в несшитом образце времена релаксации T_{2l} и T_{2s} увеличиваются с ростом температуры благодаря уменьшению времен корреляции (увеличению подвижности), то те же параметры в сшитом полимере практически постоянны в интервале температур 30–150°C и полностью определяются остаточными взаимодействиями. Оценка степени сшивания по величине остаточных взаимодействий для каждого из компонентов дает $m_l = 0.15$ и $m_s = 0.72$.

Представляет интерес сопоставление значений T_2 как характеристики молекулярной подвижности в сшитых и несшитых полимерах в зависимости от числа звеньев n в ДМС-фрагменте цепи. Эта зависимость приведена на рис. 6. Для несшитых полимеров времена релаксации T_{2l} и T_{2s} в логарифмической шкале времен линейно растут с увеличением n , т.е. времена корреляции τ_c , характеризующие подвижность, экспоненциально уменьшаются с ростом числа ДМС-звеньев. Для сшитых ПИ зависимости тех же параметров от n претерпевают излом. Это связано с тем, что степень сшивания может меняться от одного полимера к другому из-за различия в подвижности реакционноспособных групп и при сшивании ПИ-9 (как наиболее кинетически жесткого полимера) практически не образуется трехмерной пространственной сетки, если судить по температурным зависимостям T_2 , а скорее образуются разветвленные структуры.

Влияние наполнителя на релаксационные свойства силоксансодержащих ПИ исследовано на образцах ПИ-9 и ПИ-99. В качестве наполнителя использовали SiO₂ (аэросил). На рис. 7 представлены температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для образцов ПИ-9 со степенью заполнения 10–50 мас. %. При всех степенях заполнения температурные зависимости T_1 обнаруживают одну широкую область релаксации с минимумом при 100°C, и только при содержании наполнителя 30–50 мас. % начинает проявляться вторая область релаксации в области 140°C.

Температурные зависимости параметра T_2 для ПИ-9 при двух степенях заполнения 20 и 50 мас. % сопоставлены на рис. 8. Видно, что, во-первых, в наполненных образцах сохраняется динамическая неоднородность, а во-вторых, при содержании наполнителя 50 мас. % для каждого из компонентов намагниченности имеются высокотемпературные области плато на зависимостях T_{21} и T_{2s} от T , подобные наблюдаемым в сшитых полимерах. Оценка мольной доли звеньев, участвующих в образовании долгоживущих физических узлов, дает следующие значения: $m_l = 0.89$ и $m_s = 3.08$ мол. %.

Действие наполнителя, подобное эффекту сшивания, особенно четко проявляется на образцах ПИ-99, наполненных SiO₂ путем механического смешения (содержание наполнителя 35 мас. %). На рис. 9 видно, что если в ненаполненном ПИ-99 наблюдаются два компонента намагниченности с временами релаксации T_{21} и T_{2s} , то динамическая неоднородность наполненных и сшитых наполненных образцов выше. Для них могут быть выделены по меньшей мере три компонента с временами спин-спиновой релаксации T_{21} , T_{2s} и T_{2ss} , причем времена релаксации первых двух компонентов практически не зависят от температуры в интервале 40–140°C. Оценка степени сшивания по величинам T_{21} и T_{2s} в области плато дает следующие значения: для наполненных систем $m_l = 0.14$ мол. % и $m_s = 0.29$ мол. %, а для наполненных и сшитых $m_l = 0.22$ мол. % и $m_s = 0.47$ мол. %.

Тот факт, что наполненные полимеры по релаксационным свойствам подобны сшитым, объясняется адсорбцией макромолекул на частицах наполнителя. Так, если макромолекула своими фрагментами адсорбируется на одной частице с образованием петли или сразу на двух или более частицах наполнителя с образованием проходных цепей, соединяющих эти частицы, то адсорбированные участки играют роль долгоживущих физических узлов, подобных химическим сшивкам. Для образования проходных цепей необходимо

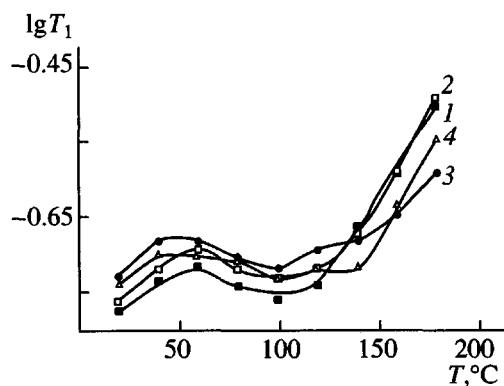


Рис. 7. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для образцов ПИ-9, наполненных 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 50 мас. % SiO₂ (4).

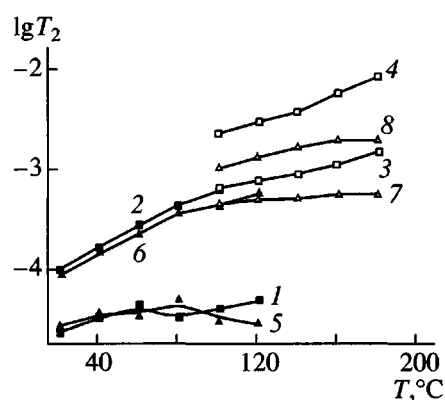


Рис. 8. Температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации для образцов ПИ-9, содержащих 20 (1–4) и 50 мас. % (5–8) наполнителя SiO₂, определенные по ССИ (1, 2, 5, 6) и по СЭ (3, 4, 7, 8) для быстро T_{2s} (1, 3, 5, 7) и медленно T_{21} (2, 4, 6, 8) релаксирующих компонентов намагниченности.

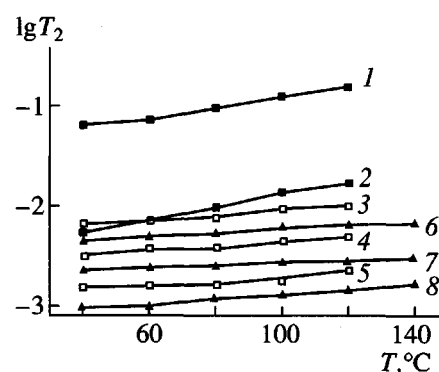


Рис. 9. Температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации для ненаполненных (1, 2), наполненных 35 мас. % SiO₂ (3–5), наполненных и сшитых образцов ПИ-99 (6–8), определенные по СЭ для медленно T_{21} (1, 3, 6), быстро T_{2s} (2, 4, 7) и очень быстро T_{2ss} (5, 8) релаксирующих компонентов намагниченности.

малое расстояние между частицами наполнителя, что реализуется лишь при достаточно высоком содержании наполнителя. Ранее [15,16] было исследовано влияние наполнителя (аэросила) на протонные магнитные релаксационные свойства гомополимера ДМС. Результаты, полученные в настоящей работе для силоксансодержащих ПИ, в общих чертах согласуются с результатами указанных работ. Они демонстрируют, что определяющую роль в формировании релаксационных свойств силоксансодержащих полиимидов играет кинетически гибкий ДМС-фрагмент. Кроме того, они показывают, что сшивание и наполнение не препятствуют микросегрегации данных полимеров, с которой может быть связано явление их динамической неоднородности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидорович Е.А., Мартыненко А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Незабудкина О.А., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1979.
2. Никольский О.Г., Гриценко О.Т., Перов Н.С., Оболонкова Е.С., Жуков В.П., Мартиросов В.А., Сергиенко Н.В., Макарова Л.И., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 781.
3. Полоцкая Г.А., Мартыненко А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 321.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Powles J.G., Hartland A. // Nature. 1960. V. 186. P. 26.
6. Kusumoto H., Lawrenson I.J., Gutowsky H.S. // J.Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 724.
7. Powles J.G., Hartland A., Kail J.A.E. // J. Polym. Sci. 1961. V. 55. P. 361.
8. McCall D.W., Douglass D.C., Anderson E.W. // J. Polym. Sci. 1962. V. 59. P. 301.
9. Barrie J.A., Fredrickson M.J., Sheppard R. // Polymer. 1972. V. 13. P. 431.
10. Старцев О.В., Абелиов Я.А., Кириллов В.Р., Воронков М.Г. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1419.
11. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
12. Матухина Е.В., Годовский Ю.К. // Тез. докл. IV Рос. симп. "Жидкокристаллические полимеры". М., 1999. С. 18.
13. Белоусов С.И., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н. // Тез. докл. IV Рос. симп. "Жидкокристаллические полимеры". М., 1999. С. 28.
14. Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
15. Литвинов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2109.
16. Литвинов В.М., Васильев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2329.

Proton Magnetic Relaxation in Siloxane-Containing Polyimides

Yu. A. Zaitseva, V. A. Shevelev, A. A. Martynenkov,
V. M. Svetlichnyi, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The molecular mobility in polyimides containing long sequences of dimethylsiloxane units (from 9 to 99 units) in the main chain was studied through the proton magnetic relaxation technique. Dynamic non-uniformity of the dimethylsiloxane sequence was revealed, which was also manifested in crosslinked and filled systems. It was assumed that this phenomenon is due to segregation processes and the corresponding formation of associated structures with a lower mobility of methyl groups, wherein the proportion of dimethylsiloxane units involved in the formation of these structures decreases with increasing temperature.