

Г. М. КАДИЕВСКИЙ, В. Д. ФЕДОТОВ, Р. Г. ГАФИЯТУЛЛИН
**ЯДЕРНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО
ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ
В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 X 1972)

Измерения времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат ($T_{1\rho}$) позволяют получать информацию о медленных молекулярных движениях в твердых телах (^{1, 2}), в том числе и в твердых полимерах (^{3, 4}). Однако интерпретация экспериментальных данных по $T_{1\rho}$ для гетерогенных — частичнокристаллических систем, какими являются многие полимеры, встречается с определенными трудностями. В настоящей работе на примере исследования $T_{1\rho}$ в полиэтилентерефталате (ПЭТФ), ранее этим методом не изучавшемся, показываются специфические особенности анализа релаксационных данных в частичнокристаллических полимерах.

В качестве объекта исследования использовалась аморфная и частичнокристаллическая неориентированная пленка. Кристаллизация пленки проводилась при 180°С. Степень кристалличности, определенная по плотности, составляла ~40%. Образцы аморфной пленки были получены из Казнитехфотопроекта. Измерения времен спин-решеточной релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ проводились в интервале температур от 150 до 470°К на аппаратуре, работающей на частоте 21 МГц (⁵). Величина T_1 измерялась методом двух 90-градусных импульсов (⁶), а $T_{1\rho}$ — методом спин-локинга (⁷). Восстановление ядерной намагниченности при измерениях T_1 было экспоненциальным для всей температурной области, а температурная зависимость T_1 не отличалась от опубликованной ранее (³). В области температур от -70 до +200°С спад намагниченности во вращающейся системе координат для частичнокристаллического образца может быть представлен в виде

$$A = p_a \exp(-t/T_{1\rho a}) + p_b \exp(-t/T_{1\rho b}), \quad (1)$$

где p_a, b — относительное количество спинов (населенности), релаксирующих с соответствующими скоростями $1/T_{1\rho a, b}$.

При температурах ниже -70°С спад намагниченности описывается одной экспонентой.

На рис. 1 приведены температурные зависимости $T_{1\rho a}$ и $T_{1\rho b}$ для частичнокристаллического и $T_{1\rho}$ для аморфного полимера, полученные при значении радиочастотного поля 3 э. В аморфном полимере спад намагниченности описывается единственным временем релаксации. На рис. 1 видно, что температурные зависимости обнаруживают при 140°С минимум, обусловленный стеклованием, и минимум в области комнатных температур, по-видимому обусловленный локальными движениями небольших участков цепи макромолекулы. Эти движения находятся в области β -релаксации, обнаруживаемой в механических и диэлектрических измерениях. На рис. 2 показана температурная зависимость населенности фазы с длинным временем релаксации (p_a). В интервале температур от 0 до 100°С населенность p_a постоянна и равна 0,42, что хорошо соответствует степени кристалличности данного образца. При температурах выше и ниже указанно-

го интервала p_a растет и приближается к единице. Анализируя данные, приведенные на рис. 1 и 2, можно видеть, что очевидная интерпретация, связанная с предположением о том, что времена релаксации T_{1ra} и T_{1rb} характеризуют состояния двух независимых спин-систем, обусловленных кристаллической (а) и аморфной (б) фазами, встречается с определенными трудностями.

Во-первых, непонятно, каким молекулярным движением определяется высокотемпературный минимум в T_{1ra} и почему энергия активации (1,2 ккал/моль), вычисленная из наклона низкотемпературного минимума T_{1ra} , меньше энергий активации, вычисленных из кривых T_{1rb} и T_{1r} (1,9 и 2,5 ккал/моль); во-вторых, невозможно объяснить сильный рост населенности кристаллической фазы p_a с понижением и повышением температуры.

Некоторые из этих трудностей можно преодолеть, допустив, что ниже температуры стеклования наблюдаемые в эксперименте величины $T_{1ra, b}$ и $p_{a, b}$ искажаются каким-то дополнительным процессом переноса намагниченности. Это предположение подтверждается зависимостью p_a от амплитуды радиочастотного поля H_1 , святой при комнатной температуре (рис. 3). Видно, что p_a возрастает от 0,4 в поле 3 э до 0,8 в поле 15 э, хотя, разумеется, никаких морфологических изменений в данном случае происходить не может.

Одним из возможных процессов, искажающих параметры спин-системы, является спиновая диффузия. В этом случае частичнокристаллический полимер можно охарактеризовать наличием двух спин-систем с различными спиновыми температурами, между которыми идет процесс выравнивания спиновых температур за счет «межфазовой» спиновой диффузии. Это приводит к тому, что в эксперименте наблюдаются кажущиеся времена релаксации и населенности. Подобный подход недавно был успешно применен для описания особенностей поведения ядерной релаксации в полифторэтиленпропилене (9).

Кинетические уравнения, описывающие перенос намагниченности от одной спин-системы к другой при условии мгновенного выравнивания спиновой температуры внутри каждой системы, будут аналогичны известным уравнениям Мак-Коннела (10), учитывающим химический обмен. Решение

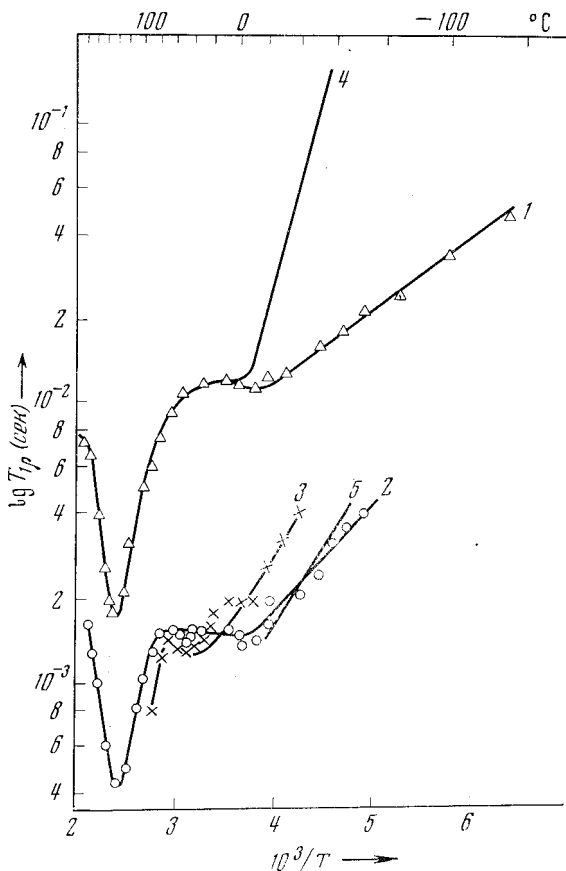


Рис. 1. Температурные зависимости $T_{1\rho}$ в полиэтилтерфталате. 1 — T_{1ra} и 2 — T_{1rb} для частичнокристаллического полимера; 3 — T_{1r} для аморфного полимера; 4 и 5 — T_{1ra}^0 и T_{1rb}^0 , пересчитанные с учетом спиновой диффузии. Энергии активации: 1 — 1,2; 2 — 1,9; 3 — 2,5; 4 — 5,5; 5 — 2,5 ккал/моль

этих уравнений, пригодное для нашего случая, выполнено Веспером ⁽¹¹⁾. Соответствующие выражения для скоростей спин-решеточной релаксации и относительных населенностей имеют вид

$$1/T_{1ra,b} = 1/2(1/T_{1ra}^0 + 1/T_{1rb}^0) + K/2 \pm [(1/T_{1ra}^0 - 1/T_{1rb}^0)^2 + K(1/T_{1ra}^0 - 1/T_{1rb}^0)(p_a^0 - p_b^0) + K^2/4]^{1/2}, \quad (2)$$

$$p_{a,b} = \frac{1}{2} + \frac{1/2[(p_b^0 - p_a^0)(1/T_{1ra}^0 - 1/T_{1rb}^0) + K]}{\{(1/T_{1ra}^0 - 1/T_{1rb}^0) + K(p_a^0 - p_b^0)\}^2 + 4p_a^0 p_b^0 K^2}^{1/2},$$

где $T_{1ra,b}^0$ и $p_{a,b}$ — экспериментально наблюдаемые величины, а $T_{1ra,b}^0$ и $p_{a,b}^0$ — истинные времена релаксации и населенности в отсутствие переноса намагниченности; K — характеризует скорость переноса.

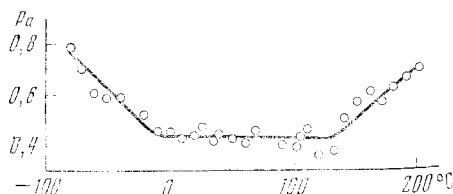


Рис. 2. Температурная зависимость относительной населенности кристаллической фазы

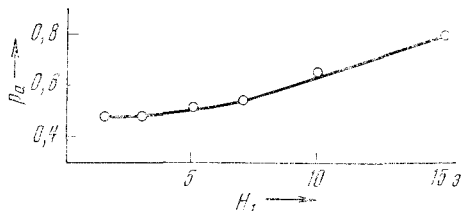


Рис. 3. Зависимость относительной населенности кристаллической фазы от амплитуды радиочастотного поля H_1

Искажение наблюдаемых времен релаксации и населенностей будет сильно зависеть от соотношения $K \cdot T_{1rb}^0$. В случае когда $K \ll 1/T_{1rb}^0$, в эксперименте наблюдаются истинные параметры спин-системы. При ослаблении этого неравенства времена релаксации сильно уменьшаются, а населенность p_a растет и при соотношении $K \cdot T_{1rb}^0 \approx 1$ в эксперименте будет наблюдаться единственное время релаксации, так как $p_a \rightarrow 1$, а $p_b \rightarrow 0$.

В нашем случае при температурах от 0 до 80°С выполняется условие $K \ll 1/T_{1rb}^0$ и мы наблюдаем близкие к истинным T_{1ra} , T_{1rb} и p_a . При понижении температуры величины T_{1ra}^0 и T_{1rb}^0 возрастают, соотношение $K \ll 1/T_{1rb}^0$ нарушается и в эксперименте наблюдаются кажущиеся параметры спин-системы. При температурах ниже -70°С времена релаксации не разделяются на две компоненты, так как $K \gg 1/T_{1rb}^0$. Экспериментальная зависимость p_a от H_1 полностью подтверждает такую интерпретацию. Действительно, при увеличении поля H_1 , согласно теории ⁽¹²⁾, времена релаксации T_{1ra} и T_{1rb} должны расти, тогда как скорость K естественно не изменяется. Следовательно, соотношение $K \cdot T_{1rb}^0$ с увеличением H_1 будет расти, приближаясь к 1, и мы должны наблюдать рост p_a .

С точки зрения влияния обмена становится понятным, почему в эксперименте всегда наблюдается единственное T_1 в частичнокристаллическом ПЭТФ. Это происходит потому, что скорость $1/T_{1b}$ всегда меньше величины K и в эксперименте наблюдается средневесовое значение $(1/T_1 = p_a/T_{1a} + p_b/T_{1b})$.

Из сказанного выше видно, что учет влияния обмена на ядерную релаксацию качественно хорошо описывает всю совокупность наших экспериментальных результатов. Попробуем теперь применить выражения (2) для количественного описания эксперимента.

Допустим, что истинное значение p_a^0 постоянно при всех температурах ниже 70°С и равно величине 0,42. Тогда, используя систему трех уравнений (2), из экспериментальных значений $T_{1ra,b}$ и p_a вычислим величины $T_{1ra,b}^0$ и K для различных температур. Результаты приведены на рис. 4 (крив-

вые 4 и 5). Видно, что пересчитанные значения $T_{1\rho, b}^0$ сильно отличаются от экспериментальных. Температурная зависимость величины K (медленное возрастание при понижении температуры) не противоречит предположению о том, что K — скорость спиновой диффузии.

Из температурных зависимостей времен релаксации, полученных с учетом влияния спиновой диффузии, определены энергии активации локальных молекулярных движений, осуществляющихся в ПЭТФ ниже температуры стеклования. Видно, что энергии активации этих молекулярных движений в кристаллической фазе ($\sim 5,5$ ккал/моль) выше, чем в аморфной (2,5 ккал/моль). Такое соотношение между энергиями активации локальных движений в кристаллической и аморфной фазах не противоречит физической природе явления.

Аналогичные результаты получены нами из измерений времен релаксаций $T_{1\rho}$ при амплитуде радиочастотного поля $H_1 = 8$ э.

Появление высокотемпературного минимума в кристаллической области и изменение величины ρ_a выше температуры стеклования не могут быть объяснены в рамках двухфазовой модели структуры ПЭТФ. Для объяснения этих явлений необходимо привлечь представление о гетерогенности аморфной фазы.

Авторы признательны Т. Н. Хазановичу и А. И. Маклакову за полезное обсуждение результатов.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Получено
16 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Ailion, C. P. Slichter, Phys. Rev., **137**, A235 (1965). ² P. Mansfield, Progress in NMR Spectroscopy, **8**, 43 (1971). ³ V. J. McBrierty, D. W. McCall et al., J. Chem. Phys., **52**, 512 (1970). ⁴ V. J. McBrierty, D. C. Douglass, D. R. Falcone, J. Chem. Soc. Farad. Trans., Part 2, **68**, 1051 (1972). ⁵ Г. М. Кадневский, В. М. Чернов и др., Тез. докл. конф. по радиоспектроскопии, Свердловск, 1972. ⁶ E. L. Hahn, Phys. Rev., **77**, 746 (1950). ⁷ P. Mansfield, D. Ware, Phys. Rev., **168**, 348 (1968). ⁸ Г. П. Михайлов, В. А. Шведов, Высокомолек. соед., **4**, 759 (1966). ⁹ D. C. Douglass, V. J. McBrierty, J. Chem. Phys., **54**, 4035 (1970). ¹⁰ H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958). ¹¹ D. E. Woessner, J. Chem. Phys., **34**, 41 (1962). ¹² J. S. Blicharski, Acta Phys. Pol., **A41**, 223 (1972).