

зации после 4 час. облучения. Расхождение в значениях выхода, демонстрируемое этой кривой, показывает возможную ошибку эксперимента.

Характер полученных кривых свидетельствует о заметном запределивании выхода полимеризации при определенных дозах облучения. Причиной этого может служить накопление механических напряжений на концах растущих цепей, как это указывалось ранее [1].

Авторы выражают признательность Д. А. Гордон, принимавшей участие в обсуждении результатов этой работы.

### Выводы

Обнаруженное изменение интенсивности полосы  $3265 \text{ см}^{-1}$  колебания  $\equiv \text{C}-\text{H}$  в молекулах *n*-диэтилбензола при полимеризации, возникновение и рост новой полосы  $3300 \text{ см}^{-1}$  позволили осуществить спектральное измерение выхода реакции полимеризации.

Институт физики твердого тела  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Броуде, В. И. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, 2, 165, 1968.
2. Спектры поглощения молекулярных кристаллов, под ред. В. Л. Броуде и А. Ф. Прихотько, изд-во «Наукова думка», 1965.
3. Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарова, А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. И. Касаточкин, Ж. физ. химии, 38, 2513, 1964.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
5. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7, 139.

УДК 541(64+49+67):53

## ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ И ИХ КОМПЛЕКСАХ

*A. И. Маклаков, В. В. Куренев, Б. Г. Тарасов*

В связи с изучением физических свойств полимеров с сопряженными связями нами исследована ядерная спин-решеточная релаксация (СРР) в них.

Использовали исследовавшиеся уже в [1] образцы полифенилацетиленов (ПФА, ПФА-1) и их иодных комплексов (ПФА-К), (ПФА-К<sub>1</sub>) с концентрациями парамагнитных центров (ПМЦ)  $N_p \approx 10^{17}-10^{19} \text{ см}^{-3}$  (таблица). Измерения времени  $T_1$  проводили «нуль-методом» на установке, описанной в работе [2], в интервале температур 110–350° К. Из полученных

Значения некоторых параметров, характеризующих релаксацию через ПМЦ в исследованных образцах

Образцы	$N_p, \text{ см}^{-3}$	$R, \text{ \AA}$	$\tau_s, \text{ сек.}$	$b, \text{ \AA}$ при 120° К	$T_{1p}^{-1}, \text{ сек}^{-1}$ при 120° К		$T_{1p}^{-1}/T_{1d}^{-1}$ при 120° К
					эксперимен- тально	рассчитано по (3)	
ПФА	$10^{17}$	126	$7 \cdot 10^{-5}$	1,3	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—
ПФА-К	$2 \cdot 10^{18}$	46	$4 \cdot 10^{-6}$	2,4	0,26	0,2	0,3
ПФА-1	$8 \cdot 10^{18}$	29	$7 \cdot 10^{-7}$	3,6	5,2	3,3	5
ПФА-К <sub>1</sub>	$1,4 \cdot 10^{20}$	27	$4 \cdot 10^{-7}$	4,1	9,0	13,6	10

результатов (рисунок, кривые 1—4) видно, что  $T_1 = f(T)$  и величина  $T_1$  зависит от  $N_p$ .

Это позволяет предположить, что в исследуемых полимерах ядерная CPP объясняется как релаксацией за счет ядерных диполь-дипольных взаимодействий со временем  $T_{1d}$  [3], так и релаксацией через ПМЦ, со временем  $T_{1p}$  [4, 5], причем общее время  $T_1$

$$T_1^{-1} = T_{1d}^{-1} + T_{1p}^{-1}. \quad (1)$$

Остановимся на релаксации через ПМЦ. Применимость общепринятых физических представлений [4, 5] требует выполнения условия

$$R \gg \max(b, \delta) \gg a, \quad (2)$$

где —  $R$  радиус сферы, приходящейся на один ПМЦ,  $\delta$  — радиус диффузионного барьера,  $b$  — предельное расстояние от ПМЦ, на котором еще эффективна непосредственная релаксация,  $a$  — расстояние между соседними ядрами. Расчет  $R$ ,  $b$ ,  $\delta$  может быть произведен по формулам (2), (4), (5) и (7в), приведенным в работе [5], если известно время корреляции ПМЦ  $\tau_c$ . Для его оценки используем соотношение [5]  $\tau_c^{-1} = \tau_l^{-1} + \tau_s^{-1}$ , где  $\tau_l$ ,  $\tau_s$  — времена электронной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ПМЦ, причем  $\tau_s$  вычислено по уравнению (8а) работы [5]. Для наших образцов гиromагнитное отношение  $\gamma_s$  ПМЦ принято равным гиromагнитному отношению для свободного электрона,  $S = 1/2$ ,  $a \approx 3\text{\AA}$ , время ядерной поперечной релаксации  $T_2 \approx 10^{-5}\text{сек.}$ , и условия справедливости (7в) [5] выполняются. Величина диффузионного барьера  $\delta$  при  $120^\circ\text{K}$  и  $H = 3\text{ кэ}$  равна  $3\text{\AA}$ . Значения других параметров приведены в таблице. Величина  $\tau_l$  при  $77^\circ\text{K}$  равнялась  $10^{-4} - 10^{-5}$  сек. для всех образцов. Из сравнения  $\tau_l$  и  $\tau_s$  для ПФА-1 и ПФА-К<sub>1</sub> видно, что  $\tau_s \ll \tau_l$  и  $\tau_c \approx \tau_s$ , т. е.  $\tau_c$  не должно зависеть от температуры [5]; для ПФА-К  $\tau_c$  определяется обеими величинами, а так как  $\tau_l \sim T^{-2}$  [6], то и  $\tau_c$  должно зависеть от температуры.

Зависимость  $T_1^{-1}$  (1—4) и  $T_{1p}^{-1}$  (2'—4') от температуры: 1 — ПФА, 2, 2' — ПФА-К; 3, 3' — ПФА-1 и 4, 4' — ПФА-К<sub>1</sub>

магнитному отношению для свободного электрона,  $S = 1/2$ ,  $a \approx 3\text{\AA}$ , время ядерной поперечной релаксации  $T_2 \approx 10^{-5}\text{сек.}$ , и условия справедливости (7в) [5] выполняются. Величина диффузионного барьера  $\delta$  при  $120^\circ\text{K}$  и  $H = 3\text{ кэ}$  равна  $3\text{\AA}$ . Значения других параметров приведены в таблице. Величина  $\tau_l$  при  $77^\circ\text{K}$  равнялась  $10^{-4} - 10^{-5}$  сек. для всех образцов. Из сравнения  $\tau_l$  и  $\tau_s$  для ПФА-1 и ПФА-К<sub>1</sub> видно, что  $\tau_s \ll \tau_l$  и  $\tau_c \approx \tau_s$ , т. е.  $\tau_c$  не должно зависеть от температуры [5]; для ПФА-К  $\tau_c$  определяется обеими величинами, а так как  $\tau_l \sim T^{-2}$  [6], то и  $\tau_c$  должно зависеть от температуры.

Из приведенных значений параметров можно видеть, что критерий (2) не выполняется в нашем случае. Для исследованных образцов  $R > (b, \delta) \gg a$ , что дает право использовать теорию однородной релаксации [7] для  $T_{1p}$ , согласно которой для делокализованного по  $l$  атомам углерода ПМЦ

$$T_{1p}^{-1} \approx \frac{2}{3} \frac{N_p}{nl} \left( \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right)^2 \frac{M_2^*}{H^2} \tau_c^{-1}, \quad (3)$$

где  $n$  — число резонирующих ядер в  $\text{см}^{-3}$ ,  $\gamma_I$  — их гиromагнитное отношение,  $M_2^*$  — межмолекулярный вклад во второй момент линии ЯМР. Для наших образцов  $n \approx 3,6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $M_2^* \approx 4\text{э}^2$  [1].

Оценка  $T_{1p}$  по уравнению (3) для ПФА при  $120^\circ\text{K}$  дает величину, превышающую наблюдаемое  $T_1$  в  $\sim 300$  раз. Это позволяет считать, что CPP в этом образце описывается в основном теорией ядерных диполь-дипольных взаимодействий [3], т. е.  $T_1 = T_{1d}$ , а минимум  $T_1$  можно приписать колебаниям фенильных колец, что хорошо коррелирует с данными по CPP в полистироле [8], структура которого близка к ПФА.

Если предположить, что вклад  $T_{1d}$  для остальных образцов совпадает с его величиной для ПФА, то из уравнения (1) можно найти экспериментальные значения  $T_{1p}$  (рисунок, кривые 1'-4'). Для ПФА-1 и ПФА-К<sub>1</sub> с большими  $N_d$ , где релаксация через ПМЦ преобладает ( $T_{1p}^{-1}/T_{1d}^{-1}$  — велики), это предположение, по-видимому, хорошо выполняется. Для ПФА-К с небольшой  $N_p$ , ( $T_{1p}^{-1} \approx T_{1d}^{-1}$ ), оно не выполняется в области промежуточных температур (200—300° К), где молекулярные подвижности этого образца и ПФА различны.

Величины  $T_{1p}$ , полученные экспериментально по уравнению (1) и рассчитанные по уравнению (3) при 120° К, хорошо совпадают (таблица), причем экспериментальные  $T_{1p}^{-1} \sim N_p^2$ . Та же зависимость следует из (3), если  $\tau_c^{-1} \sim N_p$ .

Для ПФА-1 и ПФА-К<sub>1</sub> экспериментальные  $T_{1p}$  не зависят от температуры, что получается и из уравнения (3), если  $\tau_c \approx \tau_s$ . Зависимость  $T_1 = f(T)$  для ПФА-К объясняется аналогично, если учесть, что  $\tau_c$  и  $\tau_s$  — одного порядка.

### Выводы

Изучен механизм ядерной магнитной релаксации в полимерах с со пряженными связями. В образцах с  $N_p \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ядерная релаксация в основном определяется релаксацией через парамагнитные центры.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
2 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер, В. И. Шепелев, Б. Г. Тарасов, Физика твердого тела, 10, 3421, 1968.
2. В. В. Куренев, А. И. Маклаков, Б. Г. Тарасов, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 6, стр. 133.
3. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
4. I. J. Lowe, D. Tse, Phys. Rev., 166, 279, 1968.
5. Г. Р. Хуцишили, Успехи физ. наук, 96, 441, 1969.
6. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
7. Л. Л. Бушвили, А. В. Кессених, Физика твердого тела, 6, 3016, 1964.
8. B. J. Hünif, J. G. Powles, A. E. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.

УДК 53:66.063.72:548.3:541.67

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТЬ

*Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, В. Г. Горбунова,  
Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним*

В предыдущей работе [1] мы провели идентификацию строения ряда полиэфирных пластификаторов и разработали методику определения их молекулярного веса методом ЯМР. Задачей настоящей работы является изучение молекулярной подвижности и способности к кристаллизации некоторых полиэфирных пластификаторов.