

Влияние поверхности твердой подложки на кинетику процесса отверждения изучено на примере систем 1 и 2 методами хроматографии и микрокалориметрии при 140 и 160°. Найденные константы скоростей k и энергии активации реакций E представлены в табл. 2, а на рис. 2 показаны кинетические кривые процесса отверждения для системы 2, полученные при различных значениях δ хроматографическим методом. Кинетика реакции для временной области между τ_r и τ_c (время стеклования) соответствует уравнению первого порядка. Как видно из табл. 2, k реакций отверждения в этой области уменьшаются с уменьшением толщины пленки композиции на твердом носителе.

Значения k для системы 1 при одинаковой величине δ меньше, чем для системы 2, что находится в полном соответствии с результатами по изучению влияния природы подложки на структурные переходы. При толщине пленки менее 0,4 мкм реакция отверждения в рассматриваемой временной области не подчинялась уравнению первого порядка, что, по-видимому, связано с сильным влиянием поверхности твердого носителя. Найденные энергии активаций процесса при различных значениях δ показали, что тонкая пленка композиции энергетически более устойчива.

Из изложенного выше следует, что метод ГХ является удобным для изучения влияния поверхности твердого тела на процесс отверждения наполненных термо-реактивных систем. Следует подчеркнуть, что применение метода ГХ для изучения кинетики реакций отверждения с использованием в качестве подложки хроматографических твердых носителей требует в каждом случае специального рассмотрения и учета влияния поверхности подложки.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Высокомолек. соед., **B19**, 83, 1977.
2. А. Г. Гроздов, Б. Н. Степанов, Н. И. Гашникова, Т. С. Бебчук, З. И. Зайцева, Е. Я. Ерошина, Высокомолек. соед., **A19**, 2695, 1977.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A15**, 2601, 1973.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Н. Г. Попова, И. М. Насалевич, Высокомолек. соед., **A13**, 820, 1971.
6. Л. В. Киселев, В. П. Древинг, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд-во МГУ, 1973.
7. С. Грег, К. Кинг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
8. Е. Б. Тростянская, А. М. Пойманов, Е. Ф. Носов, Высокомолек. соед., **A15**, 612, 1973.
9. В. Г. Березкин, В. И. Пахомов, К. И. Сакодынский, Твердые носители в газовой хроматографии, «Химия», 1975.

УДК 541.64:543.422.23

АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПАДА ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ В ТВЕРДОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А.

Проведено соотнесение времен спин-решеточной релаксации $T_{1\rho_i}$, характеризующих компоненты сложного спада продольной намагниченности во вращающейся системе координат, по фазам полимера и отделение процессов спин-решеточной релаксации от процессов установления равновесия в спиновых подсистемах. Показано наличие в температурных зависимостях $T_{1\rho_i}$ трех минимумов, соответствующих α -релаксации в кристаллической фазе, β - и γ -релаксации в аморфной фазе ПЭ.

Известно, что ядерная спин-решеточная релаксация во вращающейся системе координат (ВСК) более чувствительна к гетерогенности твердых тел, чем релаксация в лабораторной системе координат (ЛСК). В связи с этим возникает возмож-

ность получения информации о количестве и подвижности цепей макромолекул, находящихся в тех или иных структурных образованиях [1].

Получение такой информации является непростой задачей, так как на форму спада продольной намагниченности в ВСК сильно влияют процессы спиновой диффузии [2] и спиновой динамики [3]. Первые ведут к искажению измеряемых интенсивностей и времен релаксации, вторые — к появлению дополнительных компонент, отражающих процессы установления равновесия внутри спиновой системы.

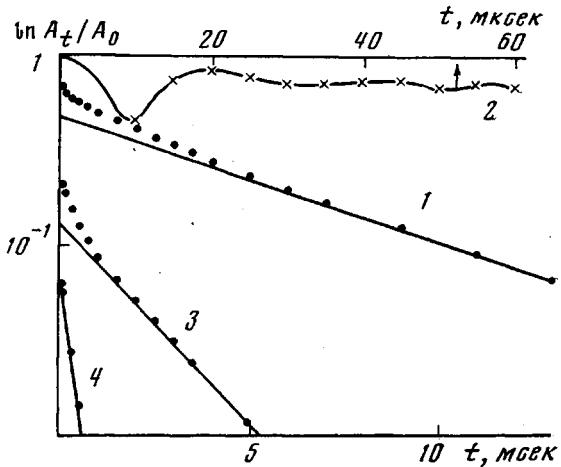


Рис. 1. Типичный спад продольной намагниченности в ВСК в твердом ПЭ:

1 — общий спад; 2 — начальный участок спада, 3, 4 — компоненты спада, полученные последовательным вычитанием более длинных компонент

Анализ сложного спада намагниченности в ВСК в гетерогенных полимерах сводится к выявлению компонент, характеризующих процессы спин-решеточной релаксации и спиновой динамики, к отнесению их по морфологическим фазам и установлению роли спиновой диффузии. Только после проведения такого анализа можно приступить к получению информации о молекулярных процессах, происходящих в полимере.

В данной работе мы проведем анализ импульсного эксперимента в ВСК в линейном частично-кристаллическом ПЭ.

Для исследования использовали образец линейного ПЭ, изученного нами ранее в [4] (исследовали форму сигнала свободной индукции), $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 3$, степень кристалличности, определенная из двухкомпонентного сигнала свободной индукции, составляла 85 %. Измерения времен спин-решеточной релаксации в ВСК в твердом ПЭ проводили в условиях «спин-локинг» (спиновой захват) эксперимента [3] на аппаратуре, описанной в [5], на частоте резонанса протонов 21 МГц, в поле $H_1 = 4$ Гц. Измерения проводили в температурном диапазоне 130–400° К.

На рис. 1 приведен типичный спад намагниченности в ВСК, наблюдаемый в ПЭ. Видно, что спад намагниченности можно с достаточной степенью достоверности представить в виде суммы нескольких компонент:

$$A(t) = P_{\text{осци}} f_{\text{осци}}(t) + \sum_{i=1}^4 P_i e^{-t/T_{i,\rho_i}}, \quad (1)$$

где $f_{\text{осци}}(t)$ — функция, описывающая затухающие осцилляции, $P_{\text{осци}}$ — относительная интенсивность сигнала, соответствующего осцилляциям, P_i — интенсивность компонент сигнала, релаксирующих с временами релаксации T_{i,ρ_i} , причем $P_{\text{осци}} + \sum_{i=1}^4 P_i = 1$.

Количество экспоненциальных компонент ниже 220° К составляло четыре, а выше — три. Нумерация компонент в нашем эксперименте проводится, начиная с самой длинной.

Большое количество компонент (4–5) в спаде продольной намагниченности в ВСК при наличии всего двух компонент в спаде поперечной намагниченности [4] для одной и той же системы можно объяснить исходя из представлений современной теории ЯМР в твердых телах [6]. Согласно последней, спин-система твердого тела состоит из двух энергетических резервуаров: зеемановского Z и дипольного D , каждый из которых характеризуется своей теплоемкостью и температурой и связан с решеткой процессами спин-решеточной релаксации; связь между резервуарами осуществляется с помощью зееман-дипольной кросс-релаксации.

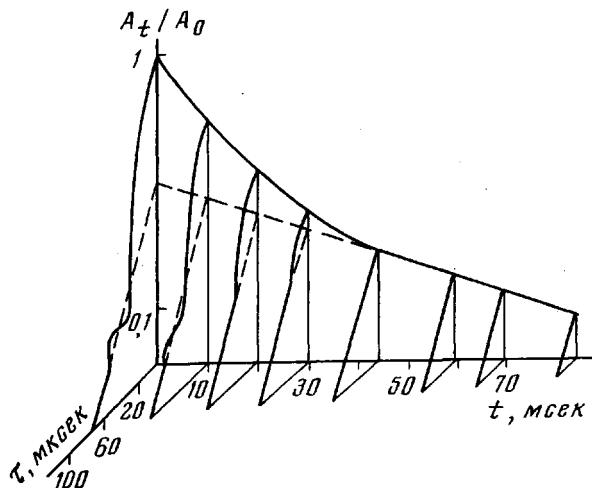


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая изменение формы спада поперечной намагниченности (ось t) в зависимости от длительности локирующего импульса (ось t)

В формировании спада продольной намагниченности в твердом теле кроме вышеперечисленных процессов важную роль играют процессы установления равновесной спиновой температуры [3].

В работе [7] показано, что спад продольной намагниченности в ВСК в гомогенном твердом теле при приблизительном равенстве величин поля H_1 и среднего локального поля H_L состоит из трех компонент – затухающих осцилляций и двух экспонент, причем затухающие осцилляции отражают процесс устаповления спиновой температуры в ВСК за счет обмена энергией между зеемановым резервуаром и несекуллярной частью дипольного резервуара, короткая экспонента обязана наличию быстрого процесса зееман-дипольной кросс-релаксации, длинная же экспонента определяется только спин-решеточной релаксацией.

В частично-кристаллических полимерах, где имеется как минимум две фазы (аморфная и кристаллическая), даже при больших величинах радиочастотного поля H_1 ($H_1 > 3H_L$) спад намагниченности в ВСК будет двухкомпонентным. При условии $H_1 \approx H_L$ число компонент спада может возрасти до 5–6. Отсюда ясно, что задача от соотнесения измеряемых времен релаксаций T_{1ci} по фазам в гетерогенных системах является достаточно сложной.

Для решения этой задачи используется метод изучения формы затухания поперечной намагниченности (ЗПН) в процессе измерения времен продольной релаксации [8] в гетерогенных системах. Сущность метода заключается в том, что сигнал от протонов той или иной фазы образца может наблюдаться только в том случае, если время t , прошедшее от начала возбуждения спин-системы до момента наблюдения ЗПН, меньше времени продольной релаксации этой фазы. Такой метод позволяет проводить анализ спадов продольной намагниченности как в ВСК, так и в ЛСК. При измерении T_{1p} методом «спин-локинга» время t определяется длительностью локирующего импульса, а при измерениях T_1 и T_{1d} , времени спин-решеточной релаксации дипольного резервуара – расстоянием между радиочастотными импульсами.

В многофазных системах, где каждой компоненте ЗПН соответствует как минимум одно время продольной релаксации, по мере увеличения t сигналы, характеризуемые более короткими временами спин-решеточной релаксации, исчезают, и

ЗПН становится однокомпонентным. Схема такого эксперимента в двухфазной системе в ВСК приведена на рис. 2. Видно, что по мере увеличения времени t (ось t) исчезает короткая компонента ЗПН (ось t), что соответствует случаю, когда длинное $T_{1\rho}$ относится к фазе, характеризуемой длинным T_2 , а короткое – к фазе, характеризуемой коротким T_2 , где T_2 – времена поперечной релаксации.

Из изложенного выше ясно, что этот метод применим к анализу систем, в которых наблюдаются многокомпонентные спады как продольной, так и поперечной намагниченности. В случае однокомпонентного спада продольной намагниченности при многокомпонентном ЗПН время спин-решеточной релаксации у всех фаз одинаково, и поэтому наблюдается пропорциональное уменьшение всех компонент ЗПН. В таких системах для анализа процессов, происходящих в спин-системе, нужно использовать методы, устанавливающие причину однокомпонентности спадов продольной намагниченности (см., например, метод, предложенный в [9]).

Следует отметить, что использование метода, описанного выше, позволяет не только соотнести времена $T_{1\rho_i}$ по фазам полимера, но и определить, какими процессами эти времена определяются. Дело в том, что сигнал от какой-либо фазы образца исчезает только в том случае, если t больше времени спин-решеточной релаксации. Если же t больше времени, ответственного за кросс-релаксацию, то соответствующая компонента ЗПН полностью не исчезает.

В данной работе этот метод применен к анализу спада продольной намагниченности в ВСК в линейном частично-кристаллическом ПЭ при различных температурах. На рис. 3 приведены ЗПН, наблюдавшиеся при различных длительностях «локирующего» импульса для трех характерных температур. Видно, что при 223° К экспоненциальная компонента ЗПН, отнесенная в [4] к аморфной фазе образца, полностью исчезает при $t > T_{1\rho_1}$; при 300° К эта компонента исчезает при $t > T_{1\rho_2}$, тогда как при $t < T_{1\rho_2}$ ЗПН двухкомпонентна, при 373° К картина еще раз меняется; при $t > T_{1\rho_2}$ полностью исчезает компонента ЗПН, отнесенная к кристаллической фазе.

Из приведенного анализа видно, что в линейном ПЭ на исследуемом участке температур несколько раз меняется соответствие компонент продольной намагниченности компонентам поперечной намагниченности. Так, при 200–330° К к кристаллической фазе относятся компоненты с временами релаксации $T_{1\rho_1}$ и $T_{1\rho_2}$ к аморфной – с $T_{1\rho_3}$; в интервале температур от 330 до 360° К к кристаллической фазе от-

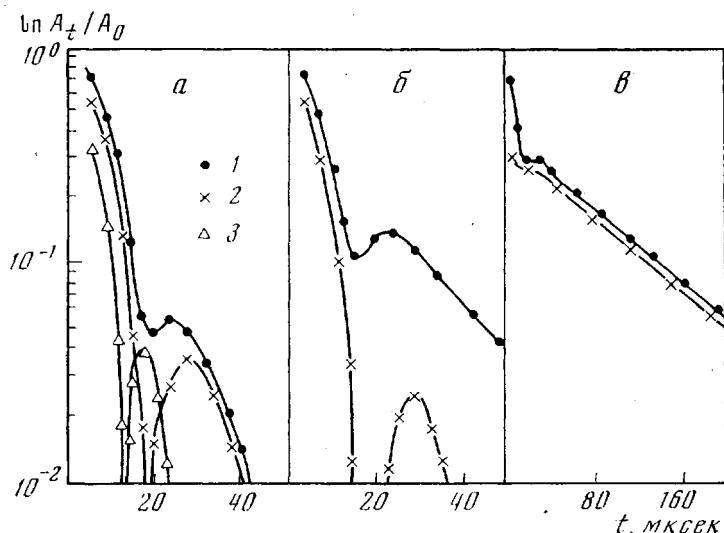


Рис. 3. Спады поперечной намагниченности, наблюдаваемые в ПЭ после действия локирующих импульсов различной длительности при 223 (a), 300 (б) и 373° К (в)
а: $t = 5$ (1), 100 мксек (2), 5 мсек (3); б: $t = 5$ мксек (1), 5 мсек (2);
в: $t = 5$ мксек (1) и 3 мсек (2)

носятся компоненты с $T_{1\rho_1}$ и $T_{1\rho_3}$, к аморфной – с $T_{1\rho_2}$; при более высоких температурах к кристаллической фазе относятся компоненты с $T_{1\rho_1}$ и $T_{1\rho_3}$, а к аморфной – с $T_{1\rho_2}$. В интервале температур 200–400° К осциллирующая компонента относится только к кристаллической фазе.

При температурах ниже 200° К в спаде продольной намагниченности появляется еще одна экспоненциальная компонента со временем $T_{1\rho}$. В этой области температур соотнесение компонент следующее: к кристаллической фазе относятся компоненты с $T_{1\rho}$ и $T_{1\rho}$, к аморфной — с $T_{1\rho}$ и $T_{1\rho}$. Осцилирующая компонента в этом случае не может быть полностью отнесена к кристаллической фазе, так как при этих температурах аморфная фаза проходит температуру стеклования, превращаясь в аморфное твердое тело с $H_1 \approx H_L$, что сопровождается появлением короткого времени $T_{1\rho}$. Следует отметить, что для каждой фазы полимера процессами спин-решеточной релаксации определяются компоненты сигналов с более длинными временами релаксации (обозначим их как $T_{1\rho\text{ам}}$ и $T_{1\rho\text{кр}}$), а процессами спиновой динамики — с более короткими временами (обозначим их как $T_{\text{СДам}}$ и $T_{\text{СДкр}}$).

Исходя из проведенного соотношения времен релаксаций, вычислим суммарную интенсивность всех компонент сигнала, отнесенных к кристаллической фазе $P_{\text{кр}}$ и сравним ее со степенью кристалличности. На рис. 4 приведены значения $P_{\text{кр}}$ в интервале температур 200–400° К. При более низких температурах подобные вычисления некорректны, так как мы не знаем долей интенсивностей затухающих осциляций в аморфной и кристаллической фазах. Из рис. 4 видно, что во всем интервале температур интенсивность кристаллической фазы соответствует степени кристалличности образца, полученной из данных по спаду поперечной намагниченности [4] с точностью до нескольких процентов. Постоянство величины $P_{\text{кр}}$ в широком интервале температур и равенство ее степени кристалличности позволяет на основании результатов работы [10] сделать вывод об отсутствии влияния в данном образце ПЭ межфазовой спиновой диффузии на спин-решеточную релаксацию в ВСК, т. е. можно считать, что аморфная и кристаллическая фазы магнитно слабо связаны друг с другом.

На рис. 5 приведены температурные зависимости времен релаксации $T_{1\rho}$. Точками обозначены экспериментальные значения времен релаксации, а сплошными линиями показаны тенденции в температурных зависимостях времен релаксации, соответствующих процессам спин-решеточной релаксации ($T_{1\rho\text{ам}}$ и $T_{1\rho\text{кр}}$) и процессам спиновой динамики ($T_{\text{СДам}}$ и $T_{\text{СДкр}}$).

Соотнесение времен спин-решеточной релаксации $T_{1\rho}$ по фазам при $T > 300^{\circ}\text{K}$ в нашем случае такое же, как и в работе [8], полученное для ПЭ «Marlex 6050».

Так как целью данной работы не является получение детальной информации о молекулярных процессах, происходящих в ПЭ, мы в заключение ограничимся только беглым рассмотрением температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации ($T_{1\rho\text{кр}}$ и $T_{1\rho\text{ам}}$). Из рис. 5 видно, что температурная зависимость $T_{1\rho\text{кр}}$

Рис. 4. Температурная зависимость относительной насыщенности кристаллической фазы ПЭ $P_{\text{кр}}$: 1 — результаты данной работы, 2 — работы [4]

Рис. 5. Температурные зависимости времен релаксации $T_{1\rho\text{кр}}$ (1), $T_{1\rho\text{ам}}$ (2), $T_{\text{СДкр}}$ (3), $T_{\text{СДам}}$ (4)

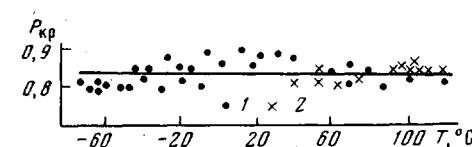


Рис. 4

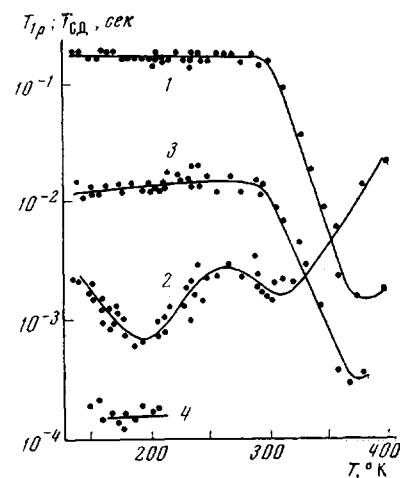


Рис. 5

имеет один минимум при $T = 378^{\circ}\text{K}$, а на зависимости $T_{1\rho\text{ам}}$ — два таких минимума при $T = 193$ и 310°K . Эти минимумы соответствуют в кристаллической фазе α -релаксации, а в аморфной фазе — γ - и β -релаксации. Частоты молекулярных движений, на которых обнаруживаются переходы, равны: $v = \sqrt{H_1^2 + H_L^2} = 21,2$ кгц для α -перехода и $v = \gamma H_1 = 17$ кгц для β - и γ -переходов.

Отсутствие заметной температурной зависимости в $T_{1\rho_{kp}}$ при температурах ниже 300° К свидетельствует о том, что скорее всего механизмом релаксации в этой области является релаксация через парамагнитные центры.

Авторы выражают благодарность Б. М. Козыреву за полезное обсуждение.

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

Поступила в редакцию
30 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. V. I. McBrierty, Polymer, 5, 503, 1974.
2. V. I. McBrierty, D. W. McCall, J. Chem. Phys., 52, 512, 1970.
3. P. Mansfield, D. Ware, Phys. Rev., 168, 318, 1968.
4. В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Высокомолек. соед., A19, 327, 1977.
5. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, 1971, вып. 5, стр. 73.
6. М. Гольдман, Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, «Мир», 1972.
7. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Высокомолек. соед., A19, 1501, 1977.
8. R. W. McCall, D. C. Douglas, Appl. Phys. Letters, 7, 12, 1968.
9. M. Goldman, L. Shen, Phys. Rev., 144, 321, 1966.
10. Г. М. Кадиевский, В. Д. Федотов, Р. Г. Гафиатуллин, Докл. АН СССР, 210, 140, 1973.