

УДК 541.64:539.2:543.422.23

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Федотов В. Д., Кадиевский Г. М.

Импульсным методом ЯМР изучена форма сложных спадов поперечной и продольной намагниченности во вращающейся и лабораторной системах координат в ПЭТФ в широком интервале температур. Отнесение времен ядерной релаксации по фазам полимера проведено с учетом процессов спиновой динамики и спиновой диффузии. Показано, что все особенности поведения ядерной релаксации в изученных системах могут быть описаны в рамках трехфазной модели структуры полимеров, включающей в себя кристаллическую и две аморфные фазы. На температурных зависимостях времен релаксации обнаруживаются три релаксационных перехода, связанных сегментальному (α -релаксация), локальному (β -релаксация) движению в аморфных фазах и локальному движению (β' -релаксация) в кристаллической фазе. Обсуждаются молекулярные механизмы переходов и связь их со структурой полимера.

Исследование молекулярной подвижности в ПЭТФ посвящено много работ, выполненных различными методами: ЯМР широких линий [1, 2], диэлектрической [3–5] и механической [2, 6] релаксации и др. Несмотря на это, вопрос о природе релаксационных переходов в ПЭТФ окончательно не решен.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей поведения ядерной магнитной релаксации в частично-кристаллическом ПЭТФ с целью получения информации о природе молекулярных движений, имеющих место в различных фазах полимера. В работе используются результаты наших ранних работ, посвященных исследованию различных сторон анализа ядерной релаксации в ПЭТФ [7–9].

Измерения времен ядерной релаксации проводили на импульсном ЯМР-релаксометре [10], работающем на частоте 21 МГц, в интервале температур $-120 - +220^\circ$. Времена спин-спиновой релаксации T_2 и моменты линии поглощения M_2 и M_4 были получены из анализа формы сигнала свободной индукции (ССИ); времена продольной релаксации $T_{1\rho}$ во вращающейся системе координат (ВСК) измеряли методом «спин-локинга» [11], а времена спин-решеточной релаксации T_1 в лабораторной системе координат (ЛСК) – методом, использующим $90 - \tau - 90^\circ$ -импульсную последовательность.

В качестве исходного объекта исследования использовали аморфную неориентированную пленку промышленного ПЭТФ. Кристаллические образцы готовили из исходного с помощью отжига при температурах ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$. Степень кристалличности определяли при комнатной температуре из анализа дифрактограмм рентгеновых лучей методом, описанным в [12]. Температуры отжига $T_{\text{от}}$ и степени кристалличности ϵ приведены ниже.

Образец	1	2	3	4	5
$T_{\text{от}}, ^\circ\text{C}$	—	120	180	200	230
$\epsilon, \%$	0	33	38	43	55

Анализ формы спадов намагниченности. Анализ формы ССИ (типичные кривые приведены на рис. 1) показал, что в общем случае в исследуе-

мом интервале температур ССИ может быть описан функцией, являющейся суммой двух членов

$$f(t) = p_{21} \exp\left(-\frac{t}{T_{21}}\right) + p_{22} \exp\left(-\frac{a^2 t^2}{2}\right) \cos bt, \quad (1)$$

где $p_{21,2}$ — относительные интенсивности компонент, релаксирующих с временами $T_{21,2}$, причем $T_{22} = (\gamma^2 M_2)^{-2}$, а параметры a и b связаны с M_2 и M_4 соотношениями

$$M_2 = a^2 + b^2; \quad M_4 = 3a^4 + 6a^2b^2 + b^4 \quad (2)$$

При температуре ниже $\sim 120^\circ$ во всех образцах наблюдается однокомпонентный спад ССИ, хорошо описываемый вторым членом функции (1)

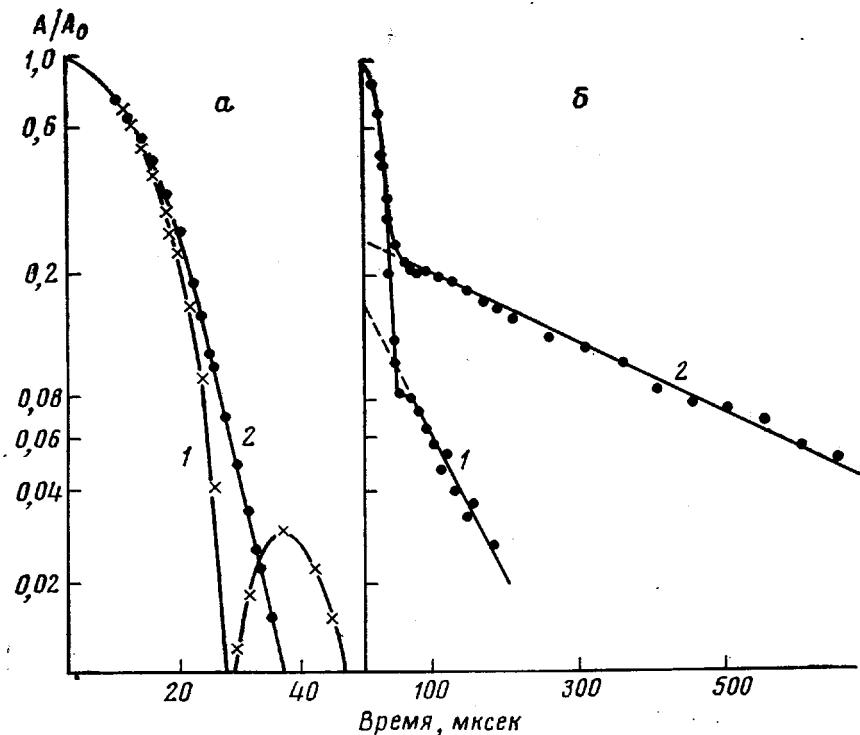


Рис. 1. Типичные спады сигнала свободной индукции в ПЭТФ для образцов 5 (1) и 1 (2) при $T = -120^\circ$ (а) и для образца 5 при 130° (1) и 190° (2) (б)

(рис. 1, а). При температурах выше $\sim 120^\circ$ в образцах появляется длинная компонента (рис. 1, б) и ССИ описывается полным выражением (1). Следует отметить, что форма быстро спадающей компоненты подобна форме общего сигнала, наблюдавшегося при низких температурах.

Ниже приведены величины M_2 , M_4 и параметра формы линии M_4/M_2^2 для образцов 1, 2, 4, 5, измеренных при -120° (общий сигнал), и для образца 4 при 180° (короткая компонента).

Образец	1	2	4	5	4 (180°)
$M_2, \text{ э}^2$	10	10	10	10,5	6,2
$M_4, \text{ э}^4$	300	282	268	284	110
M_4/M_2^2	3,0	2,8	2,63	2,6	2,85

Видно, что с уменьшением степени кристалличности параметр формы линии увеличивается и стремится к трем при $\epsilon=0$. Это означает, что при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию форма линии изме-

няется от дублета до синглета. Это, на наш взгляд, может свидетельствовать о наличии в аморфном состоянии областей с сильным межмолекулярным взаимодействием, стирающим индивидуальную структуру спектров отдельных групп.

Спин-решеточная релаксация в ЛСК во всем интервале температур и во всех образцах описывается единственным временем T_1 , что согласуется с результатами работы [13].

Спад продольной намагниченности в ВСК для всех образцов представляет собой сумму нескольких компонент, описываемых выражением

$$f(t) = p_{\text{осн}} f_{\text{осн}}(t) + \sum_{i=1}^3 p_{1\rho_i} \exp\left(-\frac{t}{T_{1\rho_i}}\right), \quad (3)$$

где $p_{\text{осн}}$ — относительная интенсивность осциллирующей компоненты, затухающей по закону $f_{\text{осн}}(t)$, $p_{1\rho_i}$ — относительные интенсивности компонент, релаксирующих с временами $T_{1\rho_i}$. Нумерация компонент проводится, начиная с компоненты с наиболее длинным временем релаксации. Количество экспоненциальных компонент, наблюдавшихся в кристаллических образцах, составляло три при $H_1=3$ э и две при $H_1=6$ и 8 э.

Анализ многокомпонентного спада продольной намагниченности в ВСК в ПЭТФ, основанный на подходе и методах, разработанных в [9, 14], показал, что осциллирующая компонента и компонента с коротким ($T_{1\rho_1}$) временем релаксации определяются процессами установления спиновой температуры внутри спин-системы (спин-динамика), а компоненты с $T_{1\rho_2}$ и $T_{1\rho_3}$ процессами спин-решеточной релаксации. При этом можно считать, что при температурах ниже T_c компоненты, определяющиеся процессами спиновой динамики, относятся в равной степени к обеим фазам полимера, а при высокой температуре только к сигналу от кристаллической фазы. В связи с этим оценку интенсивностей компонент сигналов от фаз полимера можно вести при низких температурах без учета компонент, обусловленных процессами спин-динамики, из простого соотношения

$$p_{1\rho_1} + p_{1\rho_2} = 1, \quad (4)$$

а при высоких температурах с учетом этих процессов — из соотношения

$$p_{1\rho_1} + p_{1\rho_2} + p_{1\rho_3} + p_{\text{осн}} = 1 \quad (5)$$

В первом случае интенсивность сигнала от кристаллической фазы определяется величиной $p_{1\rho_1}$, а во втором — $p'_{1\rho_1} = p_{1\rho_1} + p_{1\rho_3} + p_{\text{осн}}$.

Температурные зависимости интенсивностей и отнесение времен релаксации. Для дальнейшего анализа эксперимента рассмотрим температурные зависимости интенсивностей $p_{1\rho_1}$ и p_{2z} . Из рис. 2 видно, что зависимости $p_{1\rho_1}$ от t имеют сложную форму, причем в образцах 3–5 при $\sim 120^\circ$ (температура появления длинной компоненты в ССИ) величина $p_{1\rho_1}$ претерпевает резкое увеличение и становится равной p_{2z} , наблюдаемой при высоких ($\geq 200^\circ$) температурах.

При низких температурах ($< 120^\circ$) основные особенности в поведении $p_{1\rho_1}$ (наличие плато в температурной зависимости $p_{1\rho_1}$ со значением $p_{1\rho_{\text{кр}}}$, равным степени кристалличности, рост $p_{1\rho_1}$ с уменьшением температуры и зависимость $p_{1\rho_1}$ от величины H_1), как показано в работе [7], хорошо описываются в рамках двухфазной модели структуры полимеров. Согласно последней, спин-система полимера состоит из двух подсистем, относящихся к кристаллической и аморфной фазам полимера. Кристаллическая фаза, характеризуемая временем релаксации $T_{1\rho_{\text{кр}}}$ и интенсивностью $p_{1\rho_{\text{кр}}}$, точно совпадающей со степенью кристалличности, а аморфная фаза — соответствующими величинами $T_{1\rho_{\text{ам}}}$ и $p_{1\rho_{\text{ам}}}$. За счет наличия контактов между фазами происходит перенос намагниченности из одной спин-системы в другую, и в эксперименте в зависимости от соотношения величин

времен релаксации $T_{1\rho_{kp}}$, $T_{1\rho_{am}}$ и скорости переноса K наблюдаются «истинные» или «кажущиеся» времена релаксации и интенсивности [7]. Первые наблюдаются при выполнении условия $K \ll 1/T_{1\rho_{am}}$ в области плато $p_{1\rho_1}$, вторые — при условии $K \approx 1/T_{1\rho_{am}}$ в области роста $p_{1\rho_1}$.

Следует отметить, что перенос намагниченности может только увеличивать величину $p_{1\rho_{kp}}$, поэтому уменьшение измеряемой величины $p_{1\rho_1}$, наблюдаемое в образце 5, ниже степени кристалличности объяснить процессом переноса нельзя.

Это уменьшение объясняется тем, что в аморфных областях при появлении сегментального движения среднее локальное поле становится меньшее, чем в кристалле, и при вычислении интенсивностей сигналов необходимо использовать формулу (5), а со степенью кристалличности срав-

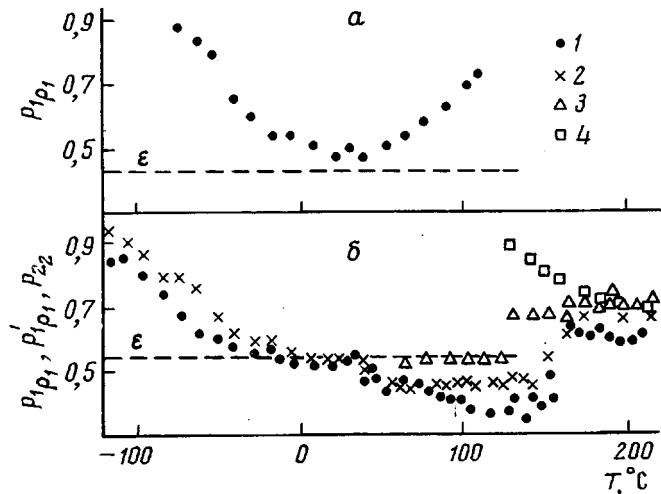


Рис. 2. Зависимости относительных интенсивностей $p_{1\rho_1}$ (1, 2), $p'_{1\rho_1}$ (3) и $p_{2\rho_2}$ (4) в образцах 2 (а) и 5 (б) от температуры при $H_1=3$ (1) и 6з (2)

нивать величину $p'_{1\rho_1}$, а не $p_{1\rho_1}$. Действительно из рис. 2, б видно, что $p'_{1\rho_1}=\epsilon$.

Допустим, что ниже 120° никаких структурных перестроек не происходит, т. е. $p_{1\rho_{kp}}=\epsilon$, и вычислим из измеряемых параметров $p_{1\rho_i}$ и $T_{1\rho_i}$ истинные величины $T_{1\rho_{kp}}$ и $T_{1\rho_{am}}$, используя выражения, связывающие их и приведенные в работе [7]. Результаты этих расчетов приведены ниже в виде температурных зависимостей времен релаксаций $T_{1\rho_{kp}}$ и $T_{1\rho_{am}}$ (кривые 1'-4', рис. 3) и скоростей переноса K (рис. 4).

Следует отметить, что учет переноса намагниченности, проводимый нами на основании теории, развитой в [15], является, скорее всего, грубым приближением к действительности, так как здесь не рассматриваются особенности структуры фаз и механизмов переноса.

При температурах выше $\sim 120^\circ$ соотнесение времен релаксаций, проведенное по методу, описанному в [14], показало, что сигналу с коротким T_{21} соответствует длинное $T_{1\rho_1}$, а сигналу с длинным T_{21} — короткое время $T_{1\rho_2}$; более того, интенсивности $p'_{1\rho_1}$ и $p_{2\rho_2}$ при высоких температурах практически совпали при значении, несколько большем степени кристалличности. Интерпретация такого поведения параметров невозможна в рамках двухфазной модели, в которой компонента с коротким T_{21} и длинным $T_{1\rho_1}$ относится к кристаллической фазе, а с T_{21} и $T_{1\rho_2}$ — к аморфной, так как это потребует наличия в ПЭТФ скачка в степени кристалличности при $\sim 120^\circ$, что противоречит известным структурным данным [12].

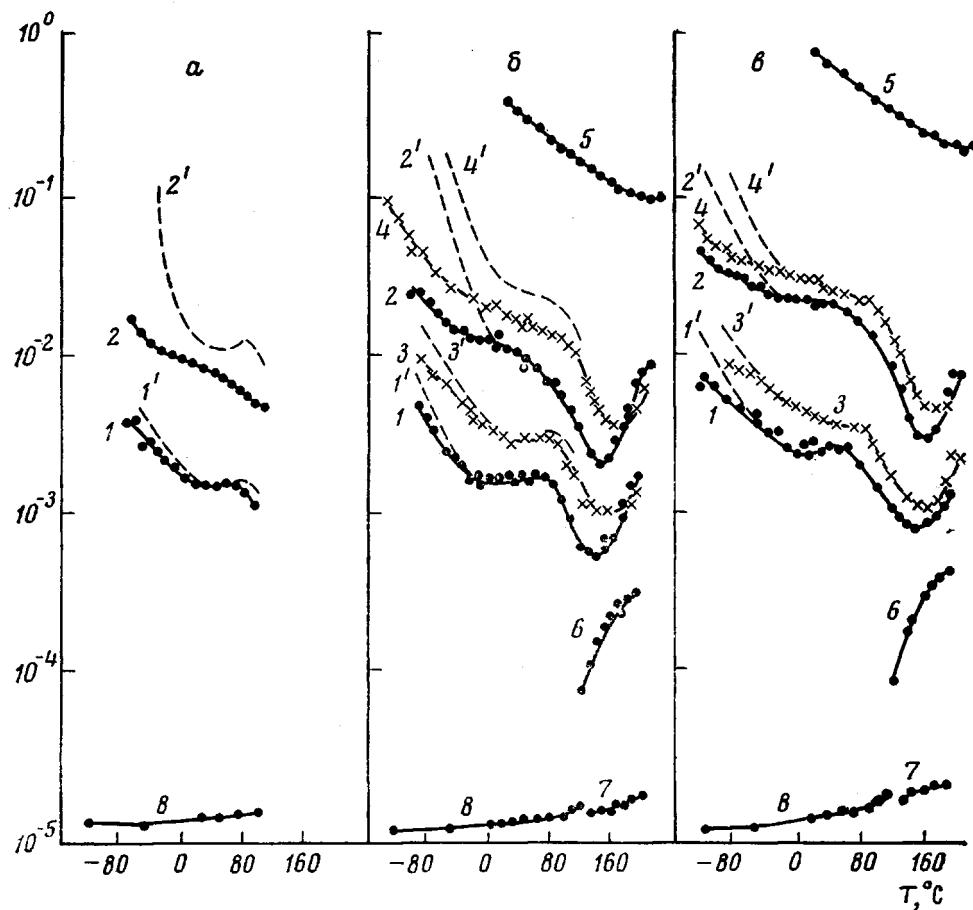


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксаций в образцах 2 (а), 4 (б) и 5 (в)

1, 3 — $T_{1\alpha_2}$; 2, 4 — $T_{1\alpha_1}$ (1, 2 сняты при $H_1 = -3 \text{ э}$); 3, 4 — при $H_1 = 8 \text{ э}$ (6) и 6 э (8); 5 — T_1 ; 6 — $T_{2\alpha_2}$; 7 — $T_{2\alpha_1}$; 8 — T_2 ; 1', 2', 3' и 4' — истинные величины $T_{1\alpha_{\text{кр}}}$ и $T_{1\alpha_{\text{ам}}}$, вычисленные с учетом переноса намагниченности

Рис. 4. Температурные зависимости скорости переноса намагниченности K_1 для образцов 2 (1), 4 (2) и 5 (3); K_1 вычисляли из данных, полученных при $H_1 = 3 \text{ э}$

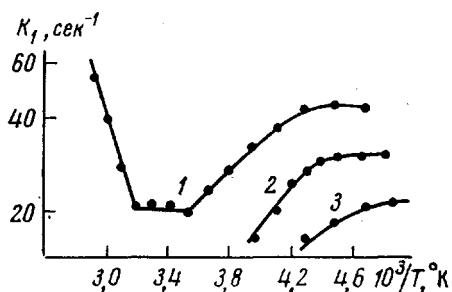


Рис. 4

Чтобы согласовать данные при низких и высоких температурах, рассмотрим трехфазную модель структуры полимеров, согласно которой полимер состоит из кристаллической и двух аморфных фаз — подвижной (I) и менее подвижной (II). Каждая фаза характеризуется своими «истинными» временами релаксации, а между фазами осуществляется перенос намагниченности.

Структура спин-системы, соответствующей этой модели, показана на рис. 5. При низких температурах при $K_2 > (T_{1\alpha_{\text{ам}}}^{\text{I}})^{-1}$, а $K_1 < (T_{1\alpha_{\text{ам}}}^{\text{II}})^{-1}$, обе аморфные фазы объединяются в одну спин-систему, и в эксперименте наблюдаются только два времени $T_{1\alpha_1}$ и $T_{1\alpha_2}$, соответствующие кристалличес-

ской и аморфной фазам. В первом случае $T_{1\rho_1}=T_{1\rho_{\text{кр}}}$, а во втором $T_{1\rho_2}^{-1}=p_{\text{ам}}^{\text{II}}/T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{II}}+p_{\text{ам}}^{\text{I}}/T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{I}}$. В высокотемпературной области при $K_2 < (T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{I}})^{-1}$ и $K_1 > (T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{II}})$ кристаллическая фаза объединяется со второй аморфной и образует единую спин-систему, благодаря чему в эксперименте также наблюдаются два времени

$$T_{1\rho_1}^{-1}=p_{\text{кр}}/T_{1\rho_{\text{кр}}}+p_{\text{ам}}^{\text{II}}/T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{II}} \quad \text{и} \quad T_{1\rho_2}^{-1}=(T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{I}})^{-1}$$

Наблюдение при всех температурах единственного времени T_1 свидетельствует о том, что скорости переноса намагниченности K_1 и K_2 всегда

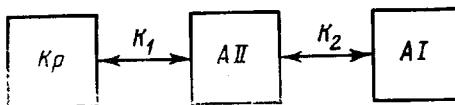


Рис. 5. Схема спин-системы, соответствующей трехфазной модели полимера, кр – кристаллическая фаза, характеризуемая параметрами ($T_{1\rho_{\text{кр}}}$, $T_{1\rho_{\text{кр}}}^{\text{II}}$, $T_{2\rho_{\text{кр}}}$ и $p_{\text{кр}}$); AI – подвижная аморфная фаза ($T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{I}}$, $T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{II}}$, $T_{2\rho_{\text{ам}}}^{\text{I}}$ и $p_{\text{ам}}^{\text{I}}$); AII – малоподвижная аморфная фаза ($T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{II}}$, $T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{III}}$, $T_{2\rho_{\text{ам}}}^{\text{II}}$ и $p_{\text{ам}}^{\text{II}}$); K_1 и K_2 – скорости переноса намагниченности

велики по сравнению со скоростями спин-решеточной релаксации в ЛСК и всегда выполняется условие $K_{1,2} \gg 1/T_{1\rho_{\text{ам}}}^{\text{A}}$. Это условие определяет нижнюю границу скоростей переноса.

Что касается спадов поперечной намагниченности, то при низкой температуре, где сегментальное движение еще недостаточно интенсивно, форма спада намагниченности в аморфных фазах гауссова и сигнал однокомпонентен. При температуре $\geq 120^\circ$ в подвижной аморфной фазе сегментальное движение развивается настолько сильно, что форма ССИ превращается в экспоненту и выделяется из общего сигнала. В малоподвижной аморфной фазе форма ССИ еще гауссова, и сигнал от нее наблюдается совместно с сигналом от кристаллической фазы.

Остановимся несколько на природе процессов переноса намагниченности. Из рис. 4 видно, что при низких температурах во всех образцах скорость переноса K_1 растет с уменьшением температуры, что свидетельствует в пользу того, что механизмом переноса является спиновая диффузия [16]. Рост величины K_1 с температурой, наблюдаемый в образце 2, не может быть объяснен спиновой диффузией, так как ее температурная зависимость противоположна. Это заставляет нас предположить, что в этом случае осуществляется материальный обмен, для которого характерно увеличение K с ростом температуры. Возможно, что этот обмен обусловлен сегментальным движением в зоне контакта фаз.

Интересно отметить, что скорость переноса K_1 уменьшается при переходе от образца 2 к образцу 5. Можно предполагать, что эта зависимость отражает уменьшение поверхности кристаллитов, контактирующей с аморфной фазой, которое происходит за счет роста кристаллитов при повышении температуры отжига [12].

Температурные зависимости времен релаксаций и молекулярная подвижность в ПЭТФ. Из рис. 3, на котором приведены температурные зависимости времен релаксаций, видно, что при температурах выше T_c наблю-

даются минимумы в температурных зависимостях T_1 и $T_{1\rho_{\text{р}}}$, а при температурах ниже T_c – в температурных зависимостях $T_{1\rho}$ и $T_{1\rho_{\text{кр}}}$. Согласно отнесению времен релаксации высокотемпературный минимум в $T_{1\rho}$, а также рост величины $T_{2\rho}$, отражают сегментальное движение в подвижной аморфной фазе (α -релаксация); минимумы в T_1 и в $T_{1\rho_{\text{р}}}$, наблюдавшиеся при температурах ~ 230 и 150° соответственно, хотя и обусловлены в основном сегментальным движением, отражают релаксацию сложных спин-систем и поэтому анализироваться нами не будут. Низкотемпературные минимумы в $T_{1\rho}$, отражают локальные движения во всей аморфной фазе (β -релаксация), минимумы в $T_{1\rho_{\text{кр}}}$ определяются локальными движениями в кристаллической фазе (β' -релаксация).

Параметры минимумов $T_{1\rho}$ при $H_1=3\vartheta$

Образец, №	α -Релаксация				β -Релаксация				β' -Релаксация	
	$T_{1\rho_{\text{мин}}}$, мсек	E_a , ккал/моль	E'_a , ккал/моль	δ	$T_{1\rho_{\text{мин}}}$, мсек	E_a , ккал/моль	E'_a , ккал/моль	δ	$T_{1\rho_{\text{мин}}}$, мсек	E'_a , ккал/моль
1	–	–	–	–	1,1	12	2,1	0,2	–	–
2	–	–	–	–	1,15	12	2,1	0,2	9,0	5,0
4	0,35	–	11	–	1,2	12	1,8	0,2	8,5	4,6
5	0,75	26	7	0,3	2,3	12	1,2	0,1	20	2,0

Для выяснения механизмов релаксационных переходов проанализируем форму и положение минимумов по схеме, примененной в работе [8], согласно которой экспериментальные значения $T_{1\rho}$ в минимуме сравниваются с теоретическими, полученными исходя из различных моделей движения, причем одновременно учитывается спектр времен корреляций методом, описанным в [17]. В таблице приведены необходимые для анализа параметры минимумов.

Каждущаяся энергия активации E'_a определялась из высокотемпературной ветви минимума для α -релаксации и из низкотемпературной для β - и β' -релаксаций; истинные энергии активации E_a определяли из температурных зависимостей положения минимумов, определенных при двух значениях поля H_1 . Для β -релаксации эта величина взята из работы [8]. Следует отметить, что величины E_a , приведенные в таблице для α - и β -релаксаций, неплохо согласуются с соответствующими величинами (22 и 13 ккал/моль), полученными из диэлектрических измерений [3]. Параметр ширины распределения времен корреляции δ оценивали из соотношения $\delta = E'_a / E_a$.

Теоретический анализ времен спин-решеточной релаксации в ВСК с точки зрения молекулярной подвижности проведем, используя известное выражение для $T_{1\rho}$, полученное из теории [18] и модифицированное с учетом распределения времен корреляций [17] и характера движения [19].

Если допустить, что спектр описывается функцией Фуосса – Кирквуда [20], то выражение для $T_{1\rho}$ примет вид

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{\delta T_{2\text{тв}}^{-2}}{2A\omega_{\text{аф}}} \cdot \frac{(2\omega_{\text{аф}}\tau_{\text{co}})^\delta}{1 + (2\omega_{\text{аф}}\tau_{\text{co}})^{2\delta}}, \quad (6)$$

где τ_{co} – наивероятнейшее время корреляции диполь-дипольного взаимодействия, δ – параметр ширины спектра ($0 < \delta < 1$), A – параметр, учитывающий характер движения, $\omega_{\text{аф}}^2 = \omega_1^2 + \omega_L^2$, где ω_1 и ω_L – резонансные частоты протонов в радиочастотном H_1 и локальном H_L полях соответственно; $T_{2\text{тв}}$ – второй момент линии поглощения твердой решетки в частотных единицах.

В условиях минимума ($\omega_{\text{аф}}\tau_{\text{со}}=0,5$) выражение (6) переходит в

$$T_{10_{\text{мин}}} = 4A\delta^{-1}\omega_{\text{аф}} T_{2_{\text{тв}}}^2 \quad (7)$$

Обоснование применимости этих формул в нашем случае дается в [8]. Так как известно [21], что величина M_2 в ПЭТФ почти на 90% определяется взаимодействием внутри C_2H_4 -группы, то можно считать, что основной вклад в температурные зависимости дают движения этих групп.

Исходя из результатов работы [19], величина A в случае изотропной вращательной диффузии равна единице; в случае вращательной диффузии вокруг фиксированной оси — $4/3$ и в случае переориентаций CH_2 -группы

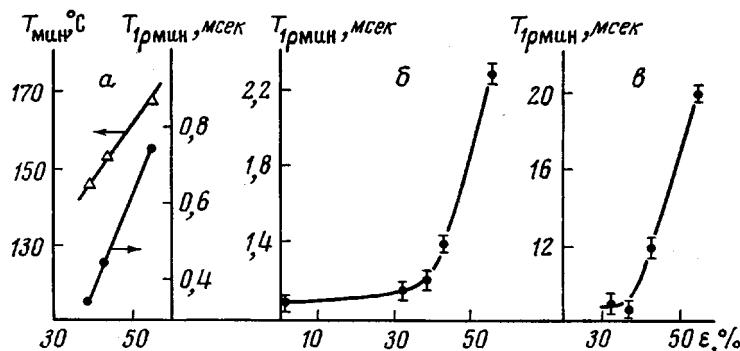


Рис. 6. Зависимости величин $T_{10_{\text{мин}}}$ и $T_{2_{\text{мин}}}$ от степени кристалличности в ПЭТФ для процессов α -(а), β -(б) и β' -релаксации (в)

на угол в 120° — двум. Значение величины A в случае крутильных колебаний CH_2 -группы на небольшой угол φ можно оценить из обобщения на поликристаллы Григорьевым и Маклаковым результатов работы [22], согласно которому

$$A = \frac{4}{15} \left(-\frac{1}{32\pi^2} \sin^6 \varphi - \frac{1}{80\pi} \sin^5 \varphi + \frac{5}{48\pi^2} \sin^4 \varphi - \frac{7}{24\pi} \sin^3 \varphi - \frac{1}{32} \sin^2 \varphi + \frac{3}{14\pi} \sin \varphi \right) \quad (8)$$

Ниже приведены, вычисленные по формуле (7), теоретические значения величин $T_{10_{\text{мин}}}$ (мсек) для всех типов движения, перечисленных выше. В расчетах брали величину $T_{2_{\text{тв}}}=16$ мсек.

δ	1	0,3	0,2	0,1
Изотропная диффузия	0,1	0,33	0,5	1,0
Одномерная »	0,13	0,42	0,65	1,30
Переориентация на 120°	0,2	0,66	1,0	2,0
Крутильные колебания на угол $\varphi=5^\circ$	7,7	25,6	38,4	77,0
10°	4,0	13,4	20,0	40,0
20°	2,5	8,3	12,5	25,0

Из сравнения теоретических и экспериментальных значений $T_{10_{\text{мин}}}$ видно, что наилучшее согласие для α - и β -релаксаций дает модель переориентаций CH_2 -группы на 120° с параметром δ , равным 0,3 в случае α -релаксации в образце 5, а для β -релаксации в образцах 1—4 с $\delta=0,2$, в образце 5 — 0,1.

Так как, исходя из пространственной модели структуры молекулы ПЭТФ, трудно себе представить независимые движения CH_2 -группы и бензольного кольца в пределах одного мономера, что подтверждается данными по диэлектрической релаксации, которые свидетельствуют об участии в движении $-\text{COO}$ -группы, то можно предполагать, что β -релаксация определяется кооперативным движением нескольких мономерных звеньев. Например, подобная модель рассмотрена в [23].

Тот факт, что анализ минимумов T_{10} дал для обоих переходов, наблюдаемых в аморфных областях, один и тот же механизм, сводящийся к перескокам на 120° , наводит на мысль о том, что, несмотря на сложный характер движения, элементарный акт вращения приводит к тому, что CH_2 -группа попадает или в *транс*- или в *гош*-положение.

Как следует из сказанного выше, для β' -релаксации наилучшее согласие дает модель крутильных колебаний. Так как из нашего эксперимента нельзя определить истинного значения E_a , а следовательно, и величины δ для этого процесса, то невозможно и точное определение угла ϕ . Если допустить, что δ лежат в пределах 1–0,2, то оценка угла ϕ показывает значения в пределах $5\text{--}15^\circ$. Кроме того, изменение величины E_a' и $T_{10\text{мин}}$ при переходе от образца 4 к 5 происходит таким образом, что произведение $E_a' \cdot T_{10\text{мин}}$ остается примерно постоянным, что свидетельствует о существовании для этого процесса распределения времен корреляций с δ , отличным от единицы.

В заключение рассмотрим приведенные на рис. 6 зависимости величин $T_{10\text{мин}}$ и $T^0\text{мин}$ от степени кристалличности. Видно, что для α -релаксации обе величины линейно изменяются с ростом ϵ . Для β - и β' -релаксаций наблюдается резкий излом на зависимостях $T_{10\text{мин}}$ от ϵ при переходе от образца 4 к 5. Этот излом коррелирует с резким увеличением длины большого периода в ПЭТФ, обнаруженым в работе [12]. Отсюда следует, что изменения структуры в ПЭТФ, связанные с изменением большого периода, влияют на параметры локальных движений и практически не сказываются на параметрах сегментального движения в подвижных аморфных областях. На это движение влияет также количественное содержание кристаллитов, с увеличением которого происходит ожесточение аморфной фазы и расширение спектра времен корреляции.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность В. В. Владисову за проведение экспериментов по дифракции рентгеновского излучения, а также А. И. Маклакову и Т. Н. Хазановичу за полезное обсуждение работы.

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

Поступила в редакцию
13 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Land, R. E. Richards, I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 55, 225, 1958; I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 62, 521, 1960; U. Eichhoff, H. Zachman, Ber. Bunsen phys. Chem., 74, 8, 1970; U. Eichhoff, H. Zachman, Faserforsch. und Textiltechn., 22, 395, 1971; E. Ito, S. Okajima, T. Kase, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 248, 899, 1971.
2. G. Farrow, J. McIntosh, I. H. Ward, Makromolek. Chem., 38, 147, 1960.
3. G. W. Williams, Trans. Faraday Soc., 62, 521, 1966; Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 3, 794, 1961.
4. E. Sacher, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1935, 1968.
5. G. R. Davis, I. M. Ward, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1153, 1972.
6. K. H. Illers, H. Breuer, J. Colloid. Sci., 18, 1, 1963.
7. Г. М. Кадиевский, В. Д. Федотов, Р. Г. Гафиятуллин, Докл. АН СССР, 210, 140, 1973.
8. В. Д. Федотов, Г. М. Кадиевский, Р. Г. Гафиятуллин, Докл. АН СССР, 217, 876, 1974.
9. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Высокомолек. соед., A19, 1501, 1977.

10. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, 1971, № 5, стр. 73.
 11. P. Mansfield, D. Ware, Phys. Rev., 168, 34, 1968.
 12. H. G. Kilian, H. Halboth, E. Jenckel, Kolloid-Z, B172, 166, 1960.
 13. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 763, 1966.
 14. В. Д. Федотов, Н. А. Абдраширова, Высокомолек. соед., A19, 2811, 1977.
 15. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 34, 2057, 1961.
 16. Г. Р. Хуцишвили, Успехи физ. наук, 96, 441, 1968.
 17. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
 18. N. Bloembergen, B. M. Purcell, R. W. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
 19. M. P. Зарипов, М. М. Бильданов, Г. М. Кадиевский, Докл. АН СССР, 184, 1312, 1969.
 20. B. R. Fuoss, I. C. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
 21. U. Eichhoff, H. G. Zachman, Phys. Stat. Sol., 1, 127, 1970.
 22. U. Hauberlen, R. Hausser, F. Noak, Z. Naturforsch., 18a, 689, 1963.
 23. E. Sacher, J. Macromolec. Sci., B5, 739, 1971.
-

NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION AND MOLECULAR MOBILITY IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Fedotov V. D.; Kadievskii G. M.

Summary

The form of complex decay of transverse and longitudinal magnetization in rotating and laboratory coordinate systems in poly(ethylene terephthalate) was studied in a wide temperature range by the pulse NMR method. The assignment of the nuclear relaxation times to polymer phases was made with allowance for the spin dynamics and spin diffusion processes. All the details of the behavior of nuclear relaxation in the systems studied can be described in terms of a three-phase model of polymer structure including a crystalline and two amorphous phases. The temperature dependences of the relaxation times show three relaxation periods associated with the segmental (α -relaxation), local (β -relaxation) motion in amorphous phases and local motion (β' -relaxation) in the crystalline phase. The molecular mechanisms of the transitions and their relation to polymer structure are discussed.
