

АНАЛИЗ ФОРМЫ СПАДОВ ПРОДОЛЬНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ТВЕРДОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Федотов В. Д., Темников А. Н.

Исследованию спин-решеточной релаксации в ПЭ посвящено большое число работ. Однако до сих пор нет единых взглядов на природу механизмов, обусловливающих спин-решеточную релаксацию в этом полимере. Основные разногласия связаны с различной интерпретацией неэкспоненциальности спадов продольной намагниченности. В некоторых работах спад представляют в виде двух компонент [1], в других — как сумму непрерывного ряда экспонент [2], а в третьих — вообще пренебрегают этой

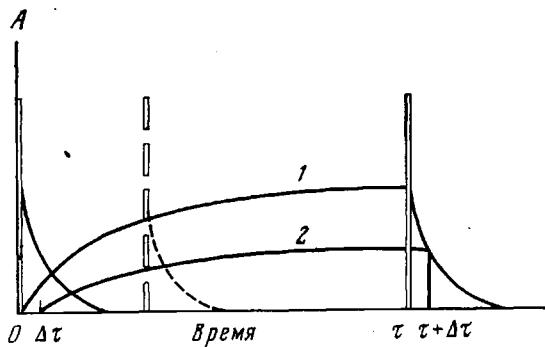


Рис. 1. Схема эксперимента по измерению времен спин-решеточной релаксации:

1 — эволюция продольной намагниченности в идеальном эксперименте; 2 — то же в реальном эксперименте

неэкспоненциальностью [3]. Но принимая ту или иную точку зрения, можно прийти к совершенно различным выводам о механизмах спин-решеточной релаксации.

Целью данной работы является выявление факторов, влияющих на форму спадов продольной намагниченности в частично-кристаллическом ПЭ.

Для этого был исследован процесс спин-решеточной релаксации в твердом ПЭ с молекулярным весом $3,5 \cdot 10^6$ и с отношением $M_w/M_n = 2-3$ (образец, исследованный нами в работах [4, 5]). Эксперимент проводили на импульсном ЯМР-релаксометре, работающем на частоте $21,5 \text{ MГц}$, описанном в работе [6].

Исследование продольной намагниченности проводили с использованием двухимпульсной последовательности [7]. Идеализированная схема такого эксперимента приведена на рис. 1. В моменты времени $t=0$ и t к образцу прикладываются два девиносторадусных импульса с бесконечно малой длительностью. Зависимость начальной амплитуды спада свободной индукции, следующего за вторым импульсом, $A(\tau)$ от τ может быть записана следующим способом:

$$A(\tau) = A_0 [1 - F(\tau)], \quad (1)$$

где A_0 — начальная амплитуда спада свободной индукции после первого девиносторадусного импульса или $A(\infty)$. $F(\tau)$ — спадающая функция времени, вид которой определяется процессом спин-решеточной релаксации. В простейшем случае $F(\tau) = \exp(-\tau/T_1)$, где T_1 — время спин-решеточной релаксации. Задачей эксперимента является установление вида этой функции.

В реальном эксперименте, во-первых, длительность девиносторадусных импульсов не равна нулю, и, во-вторых, из-за перегрузки приемника мощным радиочастотным импульсом измерение амплитуды сигнала возможно лишь спустя некоторое время после окончания действия импульса. Влияние этих факторов сводится в основном к тому, что измеряемая амплитуда $A'(\tau)$ тем больше отличается от значения $A(\tau)$, чем больше время задержки $\Delta\tau$ и чем короче спад свободной индукции. Таким

образом, вместо выражения (1) имеем

$$A'(\tau) = A_0' [1 - F'(\tau)],$$

где A_0' — амплитуда спада свободной индукции после первого девяностоградусного импульса, измеренная на расстоянии $\Delta\tau$ от него.

Легко показать, что в случае, когда спад свободной индукции состоит из одной компоненты, $F'(\tau) = F(\tau)$. Если же этот спад представлен суммой сигналов различной формы и длительности, величина задержки может существенно влиять на результаты эксперимента. Такая ситуация имеет место в частично-кристаллических полимерах. В частности, спад свободной индукции образца, выбранного нами для исследования, во всем интервале температур достаточно хорошо описывается двумя

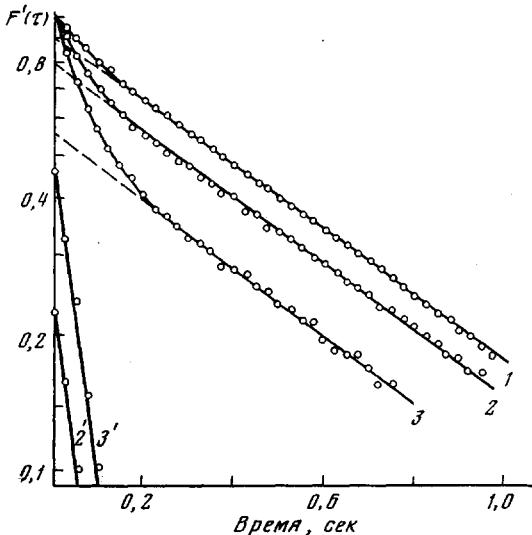


Рис. 2

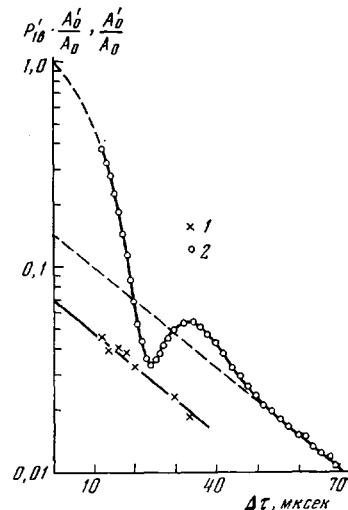


Рис. 3

Рис. 2. Типичные спады продольной намагниченности в ПЭ при комнатной температуре (1-3) и быстроспадающие компоненты этих спадов (2', 3'). $\Delta\tau = 12$ (1), 16 (2) и 20 мксек (3)

Рис. 3. Зависимость интенсивности быстроспадающей компоненты спада продольной намагниченности (1) от $\Delta\tau$ и спада свободной индукции (2) при комнатной температуре

компонентами. Одна из них, быстроспадающая, отнесена в основном к кристаллической части образца, другая, вид которой изменяется в зависимости от температуры от гауссовой до лоренцевой, — к аморфной [8]. Установление связи между $F'(\tau)$ и $F(\tau)$ в этом случае является одной из задач нашего эксперимента.

На рис. 2 представлены типичные зависимости $F'(\tau)$, измеренные при нескольких значениях $\Delta\tau$. Видно, что функция $F'(\tau)$ значительно изменяется при изменении $\Delta\tau$. Анализ показал, что при больших значениях $\Delta\tau$ кривые хорошо описываются суммой двух экспонент с характерными временами T_{1a} и T_{1b} и относительными интенсивностями P_{1a} и P_{1b} для медленноспадающей и быстроспадающей компонент соответственно. При этом обнаружено, что времена релаксации не зависят от $\Delta\tau$, а интенсивность быстроспадающей компоненты P_{1b} резко уменьшается по мере увеличения $\Delta\tau$.

Такая эволюция спадов продольной намагниченности может быть связана с изменением соотношения интенсивностей различных компонент в спаде свободной индукции, наблюдаемом при изменении $\Delta\tau$. Действительно, на начальном участке такого спада при увеличении $\Delta\tau$ за счет различного уменьшения быстроспадающей и медленноспадающей компонент спада возрастает относительный вклад в сигнал от медленноспадающей компоненты. При этом возрастает относительная интенсивность быстроспадающей компоненты в спаде продольной намагниченности. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности быстроспадающей компоненты

спада продольной намагниченности $P_{1b}' \cdot A_0''/A_0$ от величины $\Delta\tau$ совместно со спадом свободной индукции. Видно, что характер этой зависимости совпадает с формой медленноспадающей компоненты спада.

Так как в работе [4] было установлено, что быстроспадающая компонента спада свободной индукции этого образца в основном относится к кристаллической части, а медленноспадающая — к аморфной, связь ком-

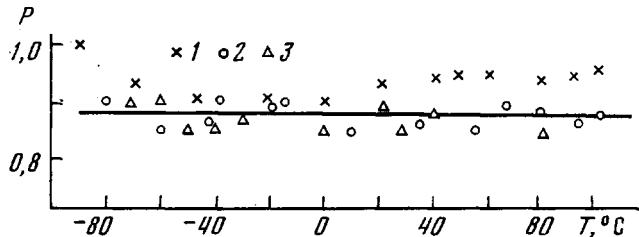


Рис. 4. Температурные зависимости P_{1a} (1), P_{2b} (2), P_{1pa} (3)

понент продольной намагниченности с компонентами спада свободной индукции указывает на то, что неэкспоненциальность спада продольной намагниченности обусловлена структурной неоднородностью образца. На это также указывает анализ, проведенный по методу, описанному в работе [5].

Так как вариация величины $\Delta\tau$ не влияет на измеряемые времена релаксации, можно считать, что функция $F(\tau)$ также будет описываться

этими временными константами. Для их определения следует выбрать оптимальное значение $\Delta\tau$, при котором, с одной стороны, интенсивность быстроспадающей компоненты имеет достаточно большую величину, а с другой — сохраняется необходимое отношение сигнал/шум. Так можно с хорошей точностью измерить релаксацию быстроспадающей компоненты, имеющей истинную интенсивность очень малой величины. Величина истинной населенности фаз может быть найдена путем экстраполяции зависимости $P_{1b}' \cdot A_0''/A_0$ от $\Delta\tau$ к условиям идеального эксперимента.

Вышеописанный анализ спадов продольной намагниченности был проведен нами при различных температурах. Определены времена релаксации и их интенсивности. Результаты этого анализа приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4 представлены температурные зависимости интенсивностей медленноспадающей компоненты спада продольной намагниченности P_{1a} совместно с интенсивностями кристаллических компонент спада свободной индукции P_{2b} и спадов продольной намагниченности во врачающейся системе координат P_{1pa} , взятых из работ [4, 5]. Видно, что величины P_{2b} и P_{1pa} в широком диапазоне температур остаются постоянными со средним значением ≈ 0.87 , тогда как величины P_{1a} всегда выше этого значения, а при высоких и низких температурах еще увеличиваются и стремятся к единице.

Рис. 5. Температурные зависимости измеряемых (1) и истинных (2) времен спин-решеточной релаксации: *a* — T_{1a} , *b* — T_{1b}

средним значением ≈ 0.87 , тогда как величины P_{1a} всегда выше этого значения, а при высоких и низких температурах еще увеличиваются и стремятся к единице.

Такое поведение P_{1a} напоминает поведение интенсивности кристаллической компоненты в спаде продольной намагниченности во врачающейся системе координат, наблюдавшей нами в ПЭТФ [9], которое было объяс-

нено с точки зрения теории влияния переноса намагниченности между фазами полимера на ядерную релаксацию [10]. Следуя такой интерпретации, можно считать, что большое значение величин P_{1a} и их температурная зависимость обязаны тому, что между спин-системами кристаллической и аморфной фаз осуществляется перенос намагниченности. Вследствие этого в эксперименте измеряются кажущиеся времена релаксации и их интенсивности [10]. Используя известные выражения, полученные в работе [10], для кажущихся параметров спин-системы, и допустив, что истинная, т. е. неискаженная переносом, величина $P_{1a}^0=0,87$, вычислим из экспериментальных данных истинные времена релаксации.

На рис. 5 приведены как измеренные в эксперименте (кажущиеся), так и вычисленные из них (истинные) времена релаксации. Видно, что процесс переноса намагниченности приводит к сильному искажению как T_{1a} , так и T_{1b} . Следует отметить, что особенно важным является правильное определение T_1 в минимумах, так как часто анализ механизмов молекулярного движения основывается на сравнении этой величины с теоретическими, вычисленными из разных моделей движения (см., например, работу [11]). Так как детальный анализ механизмов спин-решеточной релаксации с точки зрения молекулярного движения не является целью данной работы, мы отметим лишь, что минимумы в температурных зависимостях истинных времен спин-решеточной релаксации T_{1a} и T_{1b} , наблюдаемые примерно при одной и той же температуре, относятся, на наш взгляд, к двум различным релаксационным процессам, протекающим в кристаллической (γ_k) и аморфной (γ_a) областях. Частоты молекулярных движений, на которых фиксируются эти переходы, равны 35,8 Гц и находятся из условия минимума $\omega_0\tau=0,6$.

В заключение следует отметить, что обратимые и необратимые изменения T_1 в ПЭ, наблюдаемые при термообработке [2, 12], связаны с изменениями скоростей переноса намагниченности между спин-системами кристаллической и аморфной фаз, которые отражают особенности структуры контактирующих межфазных поверхностей.

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

Поступила в редакцию
3 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. McCall, D. C. Douglas, Polymer, 4, 433, 1963; W. P. Slichter, J. Appl. Phys., 32, 2339, 1961; B. Crist, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1165, 1969.
2. U. Haeberlen, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 225, 15, 1968.
3. N. J. Trappeniers, C. Gerritsma, P. Oosting, Physica, 30, 997, 1964.
4. В. Д. Федотов, Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Н. А. Абдрашитова, Высокомолек. соед., А19, 327, 1977.
5. В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, Высокомолек. соед., А19, 2811, 1977.
6. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, 1974, вып. 5, стр. 73.
7. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
8. В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, Материалы XX Международного конгресса АМПЕРЕ, Таллин, 1978.
9. Г. М. Кадиевский, В. Д. Федотов, Р. Г. Гафиятуллин, Докл. АН СССР, 210, 140, 1973.
10. D. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41, 1961; V. J. McBrierty, D. W. McCall, J. Chem. Phys., 52, 512, 1970.
11. В. Д. Федотов, Г. М. Кадиевский, Высокомолек. соед., А20, 1510, 1978.
12. Н. Н. Кузьмин, Н. А. Абдрашитова, Н. Ф. Бакеев, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, В. Д. Федотов, Высокомолек. соед., Б20, 601, 1978.