

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1980

УДК 541.64:539.2:543.422.23

ФОРМА СИГНАЛА СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Федотов В. Д., Абдрамитова Н. А.

Проведен анализ формы сигнала свободной индукции в ПЭ в широком интервале температур. Показано, что она хорошо описывается выражением, представляющим собой сумму трех членов, соответствующих кристаллической, промежуточной и аморфной фазам полимера. При этом форма кристаллической компоненты описывается пробной функцией

Абрагама $A(t) = e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} \sin bt/bt$. Установлено, что величины $b^2/3$ и a^2 близки к внутри- и межмолекулярным вкладам во второй момент соответственно. Форма сигнала свободной индукции некристаллических компонент описывается функцией $A(t) = e^{-\sigma_2 t^{1/2}(t/\tau)}$, где σ_2 – второй момент, τ – время корреляции сегментального движения, а $f(t/\tau) = e^{-t/\tau} - 1 + t/\tau$. Анализ температурных зависимостей вторых моментов показал, что в аморфных и промежуточных областях ПЭ ниже соответствующих температур стеклования имеют место локальные движения метиленовых групп, соответствующие γ_a - и γ_{ap} -релаксационным переходам. В ориентированном образце ПЭ обнаружено, что вторые моменты аморфной компоненты не зависят от ориентации образца в поле H_0 , а в остальных – зависят, причем эти зависимости согласуются с теоретическими.

Известно, что сигнал свободной индукции, являющийся фурье-образом спектра широких линий, в твердых частично-кристаллических полимерах многокомпонентен, что отражает сложную фазовую структуру полимерного вещества. Обычно информация о гетерогенности структуры таких полимеров легко извлекается из сигнала свободной индукции при температурах, когда появляется сегментальное движение цепей в некристаллических областях и резко удлиняются соответствующие компоненты сигнала. Пример такого анализа можно найти в работах [1, 2]. Анализ фазовой структуры полимеров по данным сигнала свободной индукции при температурах ниже температуры стеклования некристаллических областей затруднен и, как нам известно, до сих пор не проводился.

В предыдущих работах [3, 4] сообщались некоторые результаты такого анализа в ПЭ, хотя детали и обоснование его не были приведены. В данной работе представлен детальный анализ многокомпонентного сигнала свободной индукции в линейном ПЭ в интервале температур от -140 до 120° на примере двух ранее исследованных в работах [1, 3, 4] образцов ПЭ.

Измерения проводили на импульсном релаксометре ЯМР [5], работающем на частоте $21,5$ Мгц. Сигнал регистрировали с помощью одноканального аналого-цифрового преобразователя с числом накоплений сигнала не менее десяти. Образцы представляли собой кристаллизованный из расплава при комнатной температуре и отожженный при 120° в течение 5 час. линейный ПЭ с $M_w = 1,5 \cdot 10^5$ и $M_w : M_n > 10$ (образец 1), с $M_w = 3,5 \cdot 10^5$ и $M_w : M_n \approx 3$ (образец 2). Эти образцы соответствуют полимерам 1 и 2 работы [1].

На рис. 1 приведены спады сигнала свободной индукции исследуемых образцов при различных температурах. Видно, что при низких температурах они представляют собой быстрозатухающую осциллирующую кривую, пересекающую ось абсцисс. При повышении температуры кривые постепенно смещаются вверх и в конце концов проходят над осью, хотя и

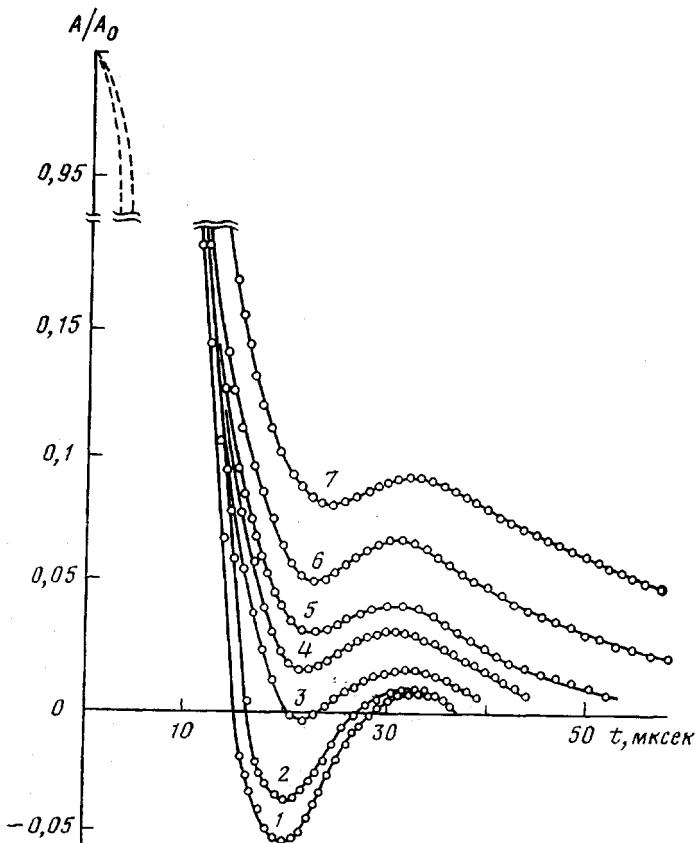


Рис. 1

Рис. 1. Типичные спады свободной индукции в линейном ПЭ для образца 1 при -100 (1), -85 (2), -50 (3), -5 (4), 20 (5), 35 (6) и 75° (7)

Рис. 2. Быстроспадающие компоненты сигнала свободной индукции в образце 1 при 35 (1), 55 (2) и 75° (3)

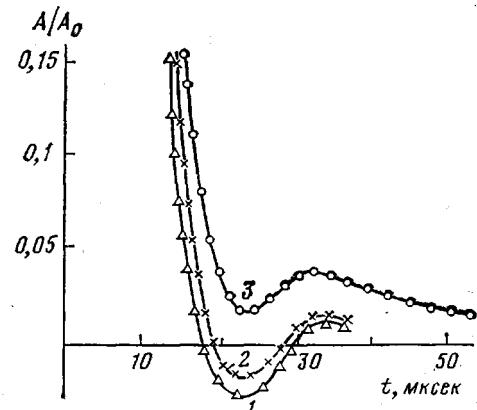


Рис. 2

не перестают быть осциллирующими. При температурах выше комнатных в сигнале свободной индукции появляется медленно спадающая компонента, спад которой быстро замедляется с ростом температуры. Эта компонента, как было установлено ранее [1], — или экспонента, или сумма двух экспонент.

На рис. 2 приведены быстроспадающие составляющие сигналы свободной индукции, полученные вычитанием из общего сигнала одной экспоненциальной компоненты. Видно, что эта часть сигнала ведет себя аналогично общему сигналу при низких температурах.

Как известно, полный теоретический расчет формы сигнала свободной индукции в твердых телах в настоящее время не может быть проведен, поэтому обычно для описания эксперимента используют некоторые простые эмпирически подобранные функции и с их помощью вычисляют вторые и четвертые моменты линии поглощения. Так как спад сигнала свободной индукции в ПЭ является многокомпонентным, то для правильного описания эксперимента необходимо такую функцию подобрать для каждой компоненты.

В работе [1] было показано, что сигнал свободной индукции образца 2 при высоких температурах хорошо описывается суммой трех компонент. При этом из сравнения с данными по рентгеновской дифракции было установлено, что три компоненты сигнала свободной индукции соответствуют трем компонентам рентгеновской дифракции и связаны с наличием в полимере трех структурных фаз — кристаллической, аморфной и промежуточной. Следуя этому, логично считать, что каждая фаза имеет свою спиновую систему, спин-спиновые взаимодействия внутри которой определяют форму соответствующей компоненты сигнала. Естественно допустить, что и при низких температурах трем структурным фазам соответствуют эти же спиновые системы, а следовательно, и три компоненты сигнала свободной индукции.

Ранее [1] для описания формы сигнала свободной индукции при низких температурах и быстроспадающей компоненты при высоких температурах в ПЭ нами была использована функция

$$A(t) = e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} \cos bt, \quad (1)$$

которая при грубом рассмотрении спада сигнала до первого пересечения с осью t дает значения второго и четвертого моментов, удовлетворительно совпадающие с теоретическими. Более тщательный анализ формы сигнала свободной индукции показал, что для этой цели лучше подходит функция Абрагама [6]. Эта функция представляет собой суперпозицию фурьеобразцов двух функций распределения — гауссового и прямоугольного

$$A(t) = e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} \frac{\sin bt}{bt}, \quad (2)$$

где a и b — параметры ширины этих распределений, связанные со вторым и четвертым моментами линии поглощения соотношениями

$$a^2 + b^2/3 = \sigma_2; \quad 3a^4 + 2a^2b^2 + b^4/5 = \sigma_4$$

В работе [7] показано, что эта функция имеет простой физический смысл, вытекающий из того, что локальное поле, действующее на спин в кристалле, состоит из двух частей, одна из которых соответствует действию спинов ближайшего окружения, а другая — действию остальных спинов. Образование ячейки ближайших спинов проводится по признаку коррелированности взаимодействия этих спинов с выделенным. Расчеты для кристалла CaF_2 показали, что параметры a и b функции (2) связаны с решеточными суммами таким образом, что величина $b^2/3$ равна вкладу во второй момент от спинов выделенной ячейки, величина a^2 — вкладу от остальных спинов. В связи с тем что быстроспадающие осциллирующие формы сигнала свободной индукции наблюдаются в основном в кристаллических твердых телах, мы считаем возможным описать сигнал от кристаллической фазы функцией (2). К такому же выводу о возможности описания этой функцией быстроспадающей компоненты сигнала свободной индукции в ПЭ пришли и авторы работы [8].

Для описания формы сигнала свободной индукции аморфной компоненты воспользуемся результатами работы [9], в которой показано, что форма его в аморфных полимерах вблизи температуры стеклования хорошо

описывается функцией [10]

$$A(t) = e^{-\sigma_2 \tau^2 f(t/\tau)}, \quad (3)$$

где σ_2 — второй момент линии ниже температуры стеклования, τ — время корреляции сегментального движения, а $f(t/\tau) = e^{-t/\tau} - 1 + t/\tau$. Ниже температуры стеклования функция (3) превращается в

$$A(t) = e^{-\frac{\sigma_2 t^2}{2}}, \quad (3')$$

а выше — в

$$A(t) = e^{-\sigma_2 \tau t} = e^{-t/T_2}, \quad (3'')$$

где T_2 — время спин-спиновой релаксации. Эти функции соответствуют гауссовой и лоренцевой форме линии поглощения. Это свойство функции (3) можно использовать для определения температуры стеклования, принимая за нее температуру, при которой форма сигнала свободной индукции начинает отклоняться от гауссовой. Определенная таким образом температура будет соответствовать температуре механического стеклования, измеренной на частоте 10^4 — 10^5 Гц.

Нужно отметить, что функция (3) является некоторым приближением к действительности, особенно это относится к области высоких температур. В работах [9, 11, 12] было показано, что даже в чисто аморфных полимерах при высоких температурах спад сигнала свободной индукции может быть неэкспоненциальным. Основной причиной этого является наличие широкого спектра времен корреляций. В нашем случае, когда измеряется затухание аморфной компоненты сигнала в 10—15 раз при общем затухании сигнала в 40—50 раз, спад аморфной компоненты в пределах точности эксперимента хорошо аппроксимируется экспонентой. Специально поставленный эксперимент, прослеживающий затухание сигнала в ПЭ на три порядка, обнаружил отклонение формы аморфной компоненты от экспоненциальной [8]. На наш взгляд, этот эксперимент показывает, что на форму спада сигнала свободной индукции аморфной компоненты влияют те же факторы, что и на аналогичный сигнал аморфных полимеров, хотя и в меньшей степени.

Выбор функции для описания промежуточной компоненты менее очевиден, так как методом рентгеновской дифракции [13] показано, что эта фаза в ПЭ имеет некоторый ориентационный порядок, а при низких температурах часть ее дает сигнал, не отличающийся от сигнала кристаллической фазы. Но, основываясь на том, что при высоких температурах промежуточная компонента сигнала свободной индукции имеет экспоненциальную форму, а быстроспадающая часть его, полученная после вычитания из общего сигнала аморфной компоненты (рис. 2), ведет себя аналогично общему сигналу при низких температурах, мы считаем возможным для описания промежуточной компоненты попытаться использовать функцию (3).

Из вышеприведенных рассуждений следует, что общий сигнал свободной индукции в ПЭ во всем интервале температур может быть описан выражением

$$A(t) = P_k e^{-\frac{at^2}{2}} \frac{\sin bt}{bt} + P_{np} e^{-\sigma_{2np} \tau_{np}^2 f(t/\tau_{np})} + P_a e^{-\sigma_{2a} \tau_a^2 f(t/\tau_a)}, \quad (4)$$

где P_k , P_{np} и P_a — относительные интенсивности, $(a^2 + b^2/3)$, σ_{2np} и σ_{2a} — вторые моменты и τ_{np} , τ_a — времена корреляции сегментального движения соответствующих фаз полимера.

В связи с тем что области температур, в которых форма сигнала свободной индукции от некристаллических компонент является переходной между гауссовой и лоренцевой, достаточно узки ($\sim 10^\circ$) в ПЭ, ими можно пре-

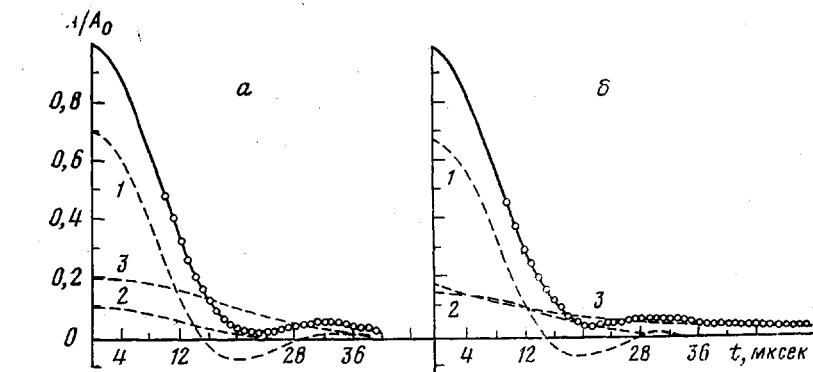


Рис. 3. Пример разложения сигнала свободной индукции на три компонента в образце 1.

Точки — экспериментальные кривые при 5 (а) и 20° (б). Сплошные линии — теоретические кривые, полученные из выражения (4) при следующих значениях параметров: а — $P_k=0,7$; $\sigma_{2k}=25,2 \text{ э}^2$; $b^2/3=20,6 \text{ э}^2$; $P_{\text{пр}}=0,1$; $\sigma_{2\text{пр}}=15,6 \text{ э}^2$; $P_a=0,2$; $\sigma_{2a}=5,4 \text{ э}^2$; б — $P_k=0,67$; $\sigma_{2k}=27 \text{ э}^2$; $b^2/3=21,3 \text{ э}^2$; $P_{\text{пр}}=0,15$; $\sigma_{2\text{пр}}=10 \text{ э}^2$; $P_a=0,18$ и $T_{2a}=23 \text{ мксек}$. Штрихованные линии — компоненты сигнала свободной индукции: 1 — кристаллическая, 2 — промежуточная, 3 — аморфная

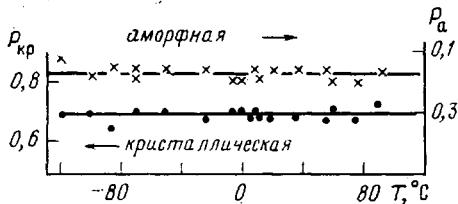


Рис. 4. Температурные зависимости относительных интенсивностей компонент сигнала свободной индукции для образца 1

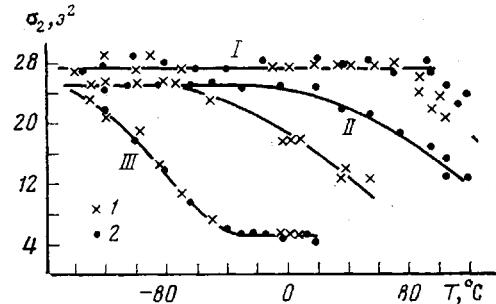


Рис. 5. Температурные зависимости вторых моментов кристаллической (I), промежуточной (II) и аморфной фаз ПЭ (III) для образца 1 (1) и 2 (2)

небречь и использовать для описания формы спада сигнала ниже T_c функцию (3'), а выше T_c функцию (3'').

Анализ экспериментальных кривых с помощью выражения (4) проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ, причем минимизация суммы квадратов отклонений осуществлялась симплекс-методом. В результате этой процедуры определяли шесть подгоночных параметров, характеризующих спин-системы всех трех фаз полимера: a^2 , $b^2/3$, $\sigma_{2\text{пр}}$, σ_{2a} , P_k и P_a . Достаточно большая ошибка (10–20%) в оценке параметров, по-видимому, обусловлена тем, что для нашей функции в районе основного минимума суммы квадратов отклонений имеется ряд локальных минимумов, соизмеримых по глубине с основным, что затрудняет нахождение правильного решения. Мы думаем, что увеличение точности эксперимента и усовершенствование методов обработки данных позволит в дальнейшем уменьшить ошибку определения параметров до 5–10%. Примеры разложения экспериментальных кривых на три компонента с помощью выражения (4) приведены на рис. 3.

На рис. 4 показаны температурные зависимости относительных интенсивностей компонент сигнала свободной индукции. Видно, что в пределах точности эксперимента эти параметры не зависят от температуры, т. е. интенсивности компонент сигналов при всех температурах соответствуют количеству полимерных цепей, находящихся в каждой структурной фазе по-

лимера независимо от наличия и характера молекулярного движения в них.

В связи с тем что предположение о гауссовой форме сигнала промежуточной компоненты не совсем очевидно (особенно в области низких температур), мы попытались описать экспериментальные кривые (образец 1, $T = -100^\circ$) с помощью выражения (4), заменив в члене, описывающем промежуточную компоненту, гауссову функцию на абрегамову. В результате такого анализа было получено, что сумма интенсивностей двух абрегамовых функций равна среднему значению интенсивности кристаллической компоненты ($\sim 0,7$), причем параметры a и b у обеих компонент оказались практически одинаковыми.

Этот результат является, на наш взгляд, довольно сильным доказательством гауссовой формы сигнала свободной индукции промежуточной компоненты. С другой стороны, следует отметить, что природа гауссовой формы спада сигнала некристаллических компонент далеко неясна и является предметом дальнейшего изучения.

Так как в работах [1, 3] уже обсуждались температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации этих образцов, полученные из спада сигнала свободной индукции при высоких температурах, в данной работе рассматриваются только температурные зависимости вторых моментов, определенные при температурах ниже температур плавления или стеклования соответствующих фаз (рис. 5). На этом рисунке стрелками указаны температуры, при которых наблюдается переход формы сигнала свободной индукции некристаллических компонент из гауссовой в лоренцеву. Из рисунка видно, что при низких температурах σ_{2a} и σ_{2np} близки по величине и с повышением температуры уменьшаются. Уменьшение σ_{2a} обоих полимеров происходит в интервале температур $-120 - -20^\circ$ от 23 до 5 э^2 с выходом на высокотемпературное плато при -20° . Величина σ_{2np} начинает уменьшаться при гораздо более высоких температурах: при -60 для первого и при $+20^\circ$ для второго образца; при этом второй момент уменьшается только до $11 - 12 \text{ э}^2$ без выхода на плато. При дальнейшем росте температуры сигнал свободной индукции промежуточной компоненты превращается в экспоненциальную, т. е. происходит процесс размягчения промежуточной фазы и сегментальное движение становится определяющим.

Уменьшение вторых моментов σ_{2a} и σ_{2np} при сохранении гауссовой формы сигнала соответствующих компонент означает, что в промежуточной фазе ПЭ ниже T_c , так же как и в аморфной фазе, осуществляются локальные анизотропные движения метиленовых групп (γ_{np} - и γ_a -релаксация), причем γ_{np} -релаксация в отличие от γ_a сильно зависит от природы образца.

Использование для описания сигнала свободной индукции кристаллической фазы функции (2) предполагает, что в результате анализа мы получаем два подгоночных параметра a^2 и $b^2/3$, в сумме составляющие второй момент. Анализ показал, что эти величины практически не зависят от температуры и равны для обоих полимеров. Средние значения величин a^2 , $b^2/3$ и $a^2+b^2/3$ для обоих полимеров равны $7, 20,5$ и $27,5 \text{ э}^2$ соответственно.

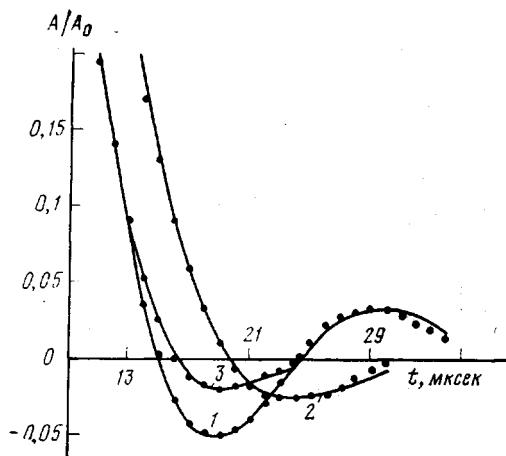


Рис. 6. Сигналы свободной индукции в ориентированном образце 1 при -100° и трех значениях угла ϕ : 0 (1), 45° (2) и 90° (3). Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — теоретические кривые, полученные из выражения (4) при значениях параметров, приведенных в табл. 1

Таблица 1

Подгоночные параметры теоретических кривых спада сигнала свободной индукции, приведенных на рис. 6

$\varphi, \text{град}$	$a^2 + b^2/3, \text{ э}^2$	$b^2/3, \text{ э}^2$	$\sigma_{2\text{пр}}, \text{ э}^2$	$\sigma_{2\text{a}}, \text{ э}^2$	P_K	$P_{\text{пр}}$	P_a
0	32,0	29,80	18,80	22,60	0,60	0,28	0,12
45	21,7	13,80	25,40	22,20	0,63	0,26	0,11
90	35,0	22,60	29,70	23,70	0,70	0,18	0,12

Таблица 2

Теоретические значения вторых моментов σ_{2K} и внутримолекулярных вкладов σ_{2K}^{vn} во второй момент, рассчитанные для кристаллов ПЭ из выражения (3) работы [14]

θ°	$\varphi, \text{град}$	σ_{2K}	σ_{2K}^{vn}	θ°	$\varphi, \text{град}$	σ_{2K}	σ_{2K}^{vn}	θ°	$\varphi, \text{град}$	σ_{2K}	σ_{2K}^{vn}
10	0	31,0	27,5	20	0	24,5	-	30	0	23,0	-
	45	19,5	12,0		45	21,6	-		45	25,0	-
	90	33,0	24,0		90	31,0	-		90	28,0	-

Рассмотрение данных по вторым моментам для кристаллического ПЭ, полученных на основании теории [14], показало, что значения a^2 и $b^2/3$ близки по величине соответственно к межмолекулярному (8 э^2) и внутримолекулярному (18 э^2) вкладам во второй момент, а их сумма к величине полного второго момента (26 э^2). Этот факт, очевидно, не случаен, так как, согласно работе [7], величина $b^2/3$ обусловлена вкладом во второй момент от ближайшего окружения, а в молекулярном кристалле межпротонные расстояния внутри молекулы меньше, чем между соседними цепями, и процесс спиновой диффузии (флип – флоп-процесс), обуславливающий условия коррелированности взаимодействия, проходит, как показано в работе [15], преимущественно вдоль полимерной цепи.

Для подтверждения правильности предлагаемого нами метода интерпретации и анализа сложного спада сигнала свободной индукции в ПЭ проведено более полное сравнение наших результатов с теоретическими и с результатами, полученными ранее методом широких линий. С этой целью мы провели дополнительный эксперимент по анализу сигнала свободной индукции в ориентированном ПЭ при температуре -100° . Исследовали расщепленный до 700–800% образец 1, который является практически дубликатом образцов, изученных методом рентгеновской дифракции в работе [13]. Измеряли сигнал свободной индукции при трех значениях ориентации образца в магнитном поле. Угол φ между осью вытяжки и направлением магнитного поля H_0 составлял 0, 45 и 90° . Ошибка в установке угла составляла 5° .

Результаты эксперимента и анализа представлены на рис. 6 и в табл. 1. Из рисунка видно, что функция (4) хорошо описывает эксперимент. При этом интенсивности компонент и ориентационные зависимости (табл. 1) согласуются с результатами, полученными для такого же образца методом рентгеновской дифракции [13].

В табл. 2 приведены результаты расчетов вторых моментов, полученные с помощью теории, развитой в работе [14], для трех ориентаций образца и при трех значениях угла разориентации θ кристаллитов относительно оси вытяжки. Сравнение теоретических данных (табл. 2) с экспериментальными (табл. 1) показывает, что и в ориентированном полимере для всех трех ориентаций образца величины $b^2/3$, a^2 и их сумма практически равны теоретическим значениям величин меж- и внутримолекулярных вкладов во второй момент и величине второго момента, рассчитанным для

Экспериментальные значения вторых и четвертых моментов общего сигнала, полученных различными методами *

ϕ , град	$\sigma_2, \text{э}^2$	$\sigma_4, \text{э}^2$
0	27,2 (33)	1700 (2240)
45	22,7 (21,9)	1340 (1120)
90	33,0 (34,0)	2800 (2410)

* Значения σ_2 и σ_4 , приведенные в скобках, получены методом широких линий, остальные — из сигнала свободной индукции.

угла разориентации 10° . Угловая зависимость второго момента промежуточной фазы качественно совпадает с теоретической зависимостью $\sigma_2(\phi)$, полученной при значении угла разориентации 30° . Значения угла разориентации молекулярных осей относительно оси вытяжки, полученные из экспериментов по рентгеновской дифракции [13], для кристаллической и промежуточной фаз составляют $8,5$ и 20° соответственно.

Чтобы выяснить, не противоречат ли наши результаты результатам, полученным ранее методом широких линий, из экспериментальных параметров, приведенных в табл. 1, используя свойство аддитивности моментов, были вычислены величины второго и четвертого моментов общего сигнала. Эти данные совместно с данными, полученными для аналогичного образца ПЭ в работе [16], приведены в табл. 3. Видно, что результаты обоих методов в разумных пределах совпадают.

Из всего вышеизложенного следует, что предлагаемый нами подход к интерпретации формы сигнала свободной индукции в ПЭ является физически обоснованным и не противоречит ранее полученным теоретическим и экспериментальным результатам и в то же время позволяет получать новую детальную информацию как о фазовой структуре частично-кристаллических полимеров, так и о структуре и молекулярной подвижности каждой фазы отдельно.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность С. А. Казанцеву и Б. Н. Матюшко за предоставление программы и помочь в проведении расчетов на ЭВМ и А. И. Маклакову и Б. Н. Провоторову за полезную дискуссию.

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

Поступила в редакцию
15 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Федотов, Ю. К. Овчинников, Н. А. Абдрашитова, Н. Н. Кузьмин, Высокомолек. соед., A19, 327, 1977.
2. В. Д. Федотов, Г. М. Кадиевский, Высокомолек. соед., A20, 1565, 1978.
3. В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, Высокомолек. соед., A21, 2275, 1979.
4. В. Д. Федотов, Н. А. Абдрашитова, Труды XX Международного конгресса Ампера, Таллин, 1978.
5. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агашев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казанский пединститут, 1974, вып. 5, стр. 73.
6. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963, гл. IV.
7. А. А. Лундин, Б. Н. Провоторов, Ж. эксперим. и теорет. физики, 70, 2201, 1976.
8. W. Kluver, W. Ruland, Progr. Colloid and Polymer Sci., 64, 255, 1978.
9. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., A20, 919, 1978.
10. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 2, 288, 1954.
11. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериповский, Высокомолек. соед., B16, 737, 1974.
12. В. Д. Скирда, А. И. Маклаков, Х. Шнайдер, Высокомолек. соед., A20, 1412, 1978.
13. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A20, 1361, 1978.
14. H. Olij, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 8, A-2, 753, 1970.
15. D. C. Douglass, G. P. Jones, J. Chem. Phys., 45, 956, 1956.
16. V. J. McBrierty, I. R. McDonald, Polymer, 16, 125, 1975.

THE FORM OF FREE INDUCTION SIGNAL AND PHASE STRUCTURE OF
LINEAR POLYETHYLENE

Fedotov V. D., Abd rashitova N. A.

S u m m a r y

Within wide range of temperature the signal form of free induction decay for PE has been analyzed. It was shown that it can be well described by the sum of three terms corresponding to the crystalline, intermediate and amorphous phases of the polymer. Moreover, the form of the crystalline component can be described with the

tentative Abraham's function: $A(t) = e^{-\frac{bt^2}{2}} (\sin bt)/bt$. It is ascertained that the quantities $b^{1/2}$ and a^2 are closed to the intra- and intermolecular contributions into the second moment, respectively. The signal form of free induction decay of noncrystalline component can be described with the function: $A(t) = e^{-\sigma_2 t^2 f(t/\tau)}$, where σ_2 is a second moment, τ is the correlation time of a segmental movement and $f(t/\tau) = e^{-t/\tau} - 1 + t/\tau$. The analysis of temperature dependences of the second moments showed that within amorphous and intermediate domains of PE and below the corresponding glass transition temperatures, the local motions of methylenic groups exist that corresponds to γ_a - and γ_i -relaxation transitions. For an oriented PE specimen it was found that the second moments of the amorphous component do not depend upon an orientation of the specimen in the H_0 field, and for the other components this dependence exists. Moreover, these dependences are in an agreement with the theoretical ones.