

УДК 541.64:539.199

**АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИБУТАДИЕНОВ**

Пестряев Е. М., Скирда В. Д., Сторожук И. П.

В температурном интервале 170–320 К измерены времена спин-решеточной, спин-спиновой и эффективной релаксации в усредняющей дипольное взаимодействие последовательности MW-4 для восьми образцов полибутадиена с молекулярными массами в интервале 10^3 – 10^6 . Анализ температурных и молекулярно-массовых зависимостей измеренных релаксационных параметров показал, что движение главной цепи макромолекулы полибутадиена можно описать с помощью трех спектров времен корреляции, соответствующих двум анизотропным и одному изотропному механизмам движения.

В работах [1–3] для описания молекулярной подвижности в расплатах полиэтиленоксида была использована модель движения, характеризующаяся тремя временами корреляции. По терминологии [3] эти времена корреляции в порядке возрастания величины отвечают анизотропному вращению протонных пар вокруг углеродных связей главной цепи, анизотропной переориентации крупных участков цепи и изотропной переориентации макромолекулы как целого. Цель данной работы – исследование движения макромолекул полибутадиенов и уточнение на основе этого исследования вышеописанной модели движения.

Импульсным методом ЯМР были изучены образцы полибутадиенов (ПБ) со среднечисленными молекулярными массами от 2000 до $8 \cdot 10^5$. Изомерный состав ПБ не определяли, а его влияние устранили сравнением релаксационных параметров при равном удалении от температуры стеклования, которая сильно зависит от изомерного состава [4].

Времена спин-решеточной релаксации T_1 измеряли методом $90^\circ - \tau - 90^\circ$ [5] и во всем температурном интервале характеризовали экспоненциальным восстановлением намагниченности. Времена спин-спиновой релаксации T_2 измеряли по спаду свободной индукции при $T_2 < 0,5$ мс. При $T_2 \geq 0,5$ мс измерение проводили методом Карра – Парселя – Мейбума – Гилла [5]. Эффективные времена релаксации T_3 измеряли с помощью усредняющей дипольное взаимодействие импульсной последовательности MW-4 [6]: $90_x^\circ - \tau - (90_y^\circ - 2\tau)_n$, при расстоянии между 90-градусными импульсами $\tau = 9$ мкс. Как это обычно наблюдается в каучуках, T_2 и T_3 характеризовались неэкспоненциальным затуханием сигнала ЯМР во времени [3, 7] и определялись поэтому как время его уменьшения в $e = 2,72$ раз. Эксперименты проводили на релаксометре с рабочей частотой $(\omega/2\pi) = 16,5$ МГц на протонах [8].

Характерные особенности ЯМР-релаксации в ПБ. Как видно из рис. 1, для образцов с промежуточными M все релаксационные кривые подобны приведенным и лежат между ними. Стеклование, которое, следуя [9], обозначим как α -процесс, является самым интенсивным релаксационным процессом. На температурных зависимостях T_1 и T_3 он проявляется в виде α -минимумов, на кривых T_2 – в виде резкого подъема (рис. 1). Поскольку температуры стеклования T_c образцов вследствие различия изомерного состава несколько отличаются, то температура α -процесса также меняется. Это изменение больше для T_2 и T_3 (рис. 2, кривая 3), по которым T_c регистрируется на частоте $\sim 10^4$ Гц [5], и меньше для T_1 (рис. 2, кривая 3), характерная частота которого 16,5 МГц [5]. Кажущиеся энергии активации крыльев минимума T_1 (кривые 1, 1') и кривых T_2 (кри-

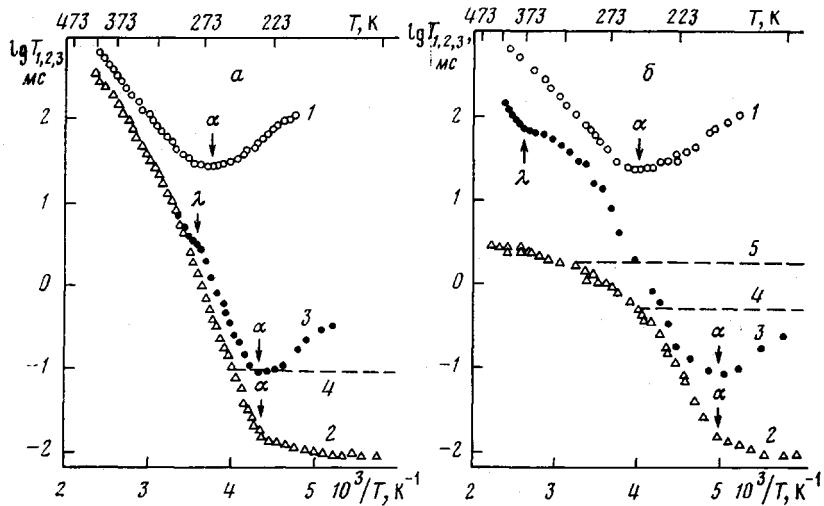


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-решеточной (1), спин-спиновой (2) и эффективной (3) релаксации для ПБ с $M=2000$ (а) и $8 \cdot 10^5$ (б). Стрелками указаны положения релаксационных процессов. Отнесение прямых 4, 5 см. в тексте

Рис. 2. Молекулярно-массовые зависимости кажущихся энергий активации кривых T_1 ($1, 1'$) и T_2 ($2, 2'$) ПБ в области температур ниже ($1, 2$) и выше ($1', 2'$) температуры α -минимума T_1 (3). Приведены также температуры стеклования ПБ ($3'$), определенные по положению α -процесса на кривых T_2 и T_3 , и температура λ -минимума T_3 (4)

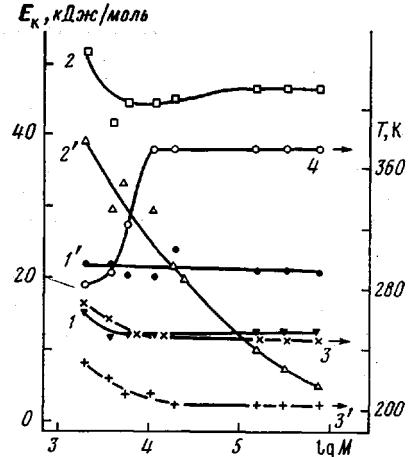


Рис. 2

вая 2) сразу выше T_c , определенные по уравнению Аррениуса [10], от молекулярной массы, очевидно, не зависят, поскольку меняются в небольших пределах от образца к образцу симбатно с T_c (кривая 3'). В противоположность этому высокотемпературная часть кривых T_2 (рис. 1, б, кривая 2) имеет сильно уменьшающуюся с увеличением M кажущуюся энергию активации (рис. 2, кривая 2). От молекулярной массы зависит также температура высокотемпературного минимума T_3 (рис. 1, кривая 3), который обозначим λ [9]. В низкомолекулярных ПБ ($M < 10^4$) λ -процесс проявляется лишь в резком изменении наклона T_3 и совпадении его после этого с T_2 (рис. 1). В высокомолекулярных ПБ λ -минимум T_3 выражен достаточно четко и перестает смещаться по температуре (рис. 2, кривая 4).

Как видно из рис. 2, кажущиеся энергии активации времен релаксации и температурные положения α - и λ -процессов имеют резко различную молекулярно-массовую зависимость, которую невозможно согласовать в рамках одного спектра времен корреляции движения макромолекулы [11], как и наличие самих двух процессов, относящихся к движению основной цепи ПБ. В связи с этим попытаемся провести отнесение обнаруженных процессов к возможным типам движения цепи, основываясь на модели работ [1–3].

Высокочастотное анизотропное движение макромолекулы. Наличие λ -процесса свидетельствует о том, что α -процесс является анизотропным, то есть не усредняет до конца все дипольные взаимодействия цепи [12]. Для отнесения этого анизотропного вращения нужно оценить усредняемую им долю общего второго момента дипольного взаимодействия цепи [10, 12]. Поскольку в минимуме [6]

$$(T_{3_{\text{мин}}})_i = \frac{3,8}{M_{2i}\tau}, \quad (1)$$

где M_{2i} – второй момент, усредняемый i -тым вращательным процессом, τ – расстояние между импульсами MW-4, то, взяв отношение T_3 в α - и λ -минимумах, получим отношение усредняемых этими процессами вторых моментов $M_{2\lambda}/M_{2\alpha} \approx 10^{-3}$ (рис. 2). Так как сумма этих вторых моментов с точностью до их отношения равна общему второму моменту M_{20} , то получаем $M_{2\alpha} \approx 0,999 M_{20}$. Согласно расчетам [3, 13], движением, усредняющим подавляющую часть второго момента цепи, является вращение протонных пар метиленовых групп вокруг углеродных связей главной цепи с одновременным колебанием этих связей, являющимся следствием данного вращения и неколлинеарности соседних углеродных связей. Очевидно, такое сложное вращение возможно лишь при кооперативном движении нескольких мономерных звеньев. Количество зависито вращающихся звеньев будет определять размер сегмента цепи [14].

Поскольку α -процесс проявляется на всех трех релаксационных криевых рис. 1 при самых низких температурах, можно считать, что он является самым высокочастотным механизмом движения макромолекулы и вследствие этого определяет спин-решеточную релаксацию [5] при всех исследованных температурах и эффективную – при низких [6], т. е. по T_1 нельзя обнаружить низкочастотные процессы. По T_3 вследствие его более низкой характеристической частоты низкочастотный λ -процесс проявляется в доступном температурном интервале. Рассмотрим, как и где должен проявиться λ -процесс на температурной зависимости T_2 . Общая скорость спин-спиновой релаксации при наличии нескольких типов движения с временами корреляции, удовлетворяющими условию $\omega t_i \gg 1$, можно записать из общих соображений в виде [5, 15]

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{2}{\pi} \sum_{\tau_i > T_{20}} M_{2i} \right)^{1/2} + \sum_{\tau_i < T_{20}} M_{2i} \tau_i \quad (2)$$

Из этой формулы следует, что при низких температурах, когда времена корреляции всех движений велики, T_2 от них не зависит и определяется практически $M_{2\alpha} \approx \Sigma M_{2i} = M_{20}$, дающим плато жесткой решетки (рис. 1, кривая 2). Когда с увеличением температуры τ_α уменьшается до величины $T_{2\alpha} = (\pi/2M_{2\alpha})^{1/2} \approx 10^5$ с (при T_c), то в соответствии со вторым членом формулы (2), T_2 , совпадающее с $T_{2\alpha}$, начинает расти, повторяя температурную зависимость τ_α , обусловленную его энергией активации и шириной спектра τ_α [11]. Наличие распределения времен корреляции τ_α следует из плавного перехода T_2 в область плато жесткой решетки [16] ниже T_c (рис. 1, б, кривая 2) и в ~ 3 раза больших по сравнению с расчетными экспериментальными значениями T_1 в α -минимуме [11]. Дальнейшее уменьшение τ_α с температурой приводит к тому, что скорость релаксации $M_{2\alpha} \tau_\alpha$ станет меньше скорости релаксации за счет λ -процесса. Если λ -процесс при этих температурах имеет еще большие времена корреляции и $T_{2\lambda} = (\pi/2M_{2\lambda})^{1/2} \approx 0,1$ мс для ПБ с $M=2000$ и $\sim 0,5$ мс для ПБ с $M=8 \cdot 10^5$, на кривой T_2 появится второе, высокотемпературное плато, как это наблюдается в спицтых полимерах [17]. Имея это в виду, вновь обратимся к эксперименту.

λ -процесс. Горизонтальными пунктирными линиями 4 на рис. 1 нанесены значения $T_{2\lambda}=0,1$ и $0,5$ мс соответственно, не зависящие от темпе-

ратуры. На рис. 1, а в точке пересечения этой прямой с экспериментальным T_2 никаких особенностей не наблюдается. Это указывает на то, что времена корреляции $\tau_\lambda < T_{2\lambda} \approx 0,1$ мс и температурная зависимость $T_{2\lambda} = (M_{2\lambda} \tau_\lambda)^{-1}$ близка к температурной зависимости $T_{2\lambda}$, вследствие чего не меняет ее наклона. На рис. 1, б пересечение прямой 4 и экспериментального T_2 попадает в точку уменьшения температурного наклона T_2 , и получается картина, уже наблюдавшаяся ниже T_2 при размораживании α -процесса (кривая 2), т. е. спектр τ_λ создает плавный переход $T_2 \approx T_{2\lambda}$ из области плато жесткой решетки λ -процесса [16]. Сопоставление с выводом о τ_λ для ПБ с $M=2000$ приводит к заключению о зависимости τ_λ от M в области $M < 10^4$, что демонстрируется и асимптотической молекулярно-массовой зависимостью температурного положения λ -минимума T_3 (рис. 2, кривая 4). Кроме зависимости от M λ -процесс в низкомолекулярных ПБ является еще и изотропным, т. е. не оставляет после себя неусредненного дипольного взаимодействия, что следует из равенства T_2 и T_3 выше λ -минимума (рис. 1, кривые 2 и 3) [6]. В высокомолекулярных ПБ λ -процесс становится анизотропным, и не усредненный им остаток дипольного взаимодействия имеет такие большие времена корреляции, что выше λ -минимума определяющееся этим неусредненным взаимодействием T_2 много меньше T_3 (рис. 1, б, кривые 2 и 3) [6, 17].

Поскольку превращение λ -процесса из изотропного в анизотропный происходит в области критических молекулярных масс ПБ ($\sim 10^4$ [18]), как и исчезновение его зависимости от M , то резонно связать это превращение с появлением зацеплений макромолекул ПБ, что позволяет объяснить все его особенности. Для ПБ с докритической молекулярной массой λ -процесс относится к изотропному вращению макромолекул как целого. Поэтому время корреляции этого вращения увеличивается и достигает

$$\text{условия минимума } T_3 \quad (\tau_\lambda = \frac{2\tau}{\pi} = 5 \text{ мкс} \quad [6]) \text{ при большем удалении от}$$

температуры стеклования. В ПБ с молекулярной массой выше критической λ -процесс соответствует вращению отрезков цепей между двумя зацеплениями. Поэтому он становится анизотропным (этот отрезок цепи закреплен обоими концами в течение времени жизни зацеплений) и не зависящим от молекулярной массы, поскольку средняя длина цепи между зацеплениями от молекулярной массы не зависит.

Низкочастотное изотропное вращение макромолекулы как целого. В высокомолекулярных ПБ назовем его φ -процессом [9]. Наличие этого процесса проявляется в том, что выше λ -минимума $T_3 \gg T_2$ (рис. 2), т. е. T_2 определяется очень большим временем корреляции, которое к тому же зависит от молекулярной массы, судя по быстрому уменьшению T_2 с увеличением M . Именно поэтому мы относим это время корреляции к вращению макромолекулы как целого. Величину $M_{2\varphi}$, усредняемую этим движением, можно определить из спада свободной индукции, поскольку в нем при этих температурах появляется гауссова компонента [7]. Очевидно, гауссова компонента спада свободной индукции является следствием условия $\tau_\varphi > T_{2\varphi} = (\pi/2M_{2\varphi})^{1/2} \approx 1,5$ мс. Это дает нам величину $M_{2\varphi} \approx 0,03$ $M_{2\lambda} \approx 3 \cdot 10^{-5} M_{2\lambda}$, которая определяет не зависящее от температуры $T_{2\varphi}$, показанное на рис. 1, б горизонтальной пунктирной прямой 5. Сочетание прямой 5 с экспериментальным T_2 вновь дает нам картину начала размораживания φ -процесса. Плавный подъем T_2 обусловлен, как обычно, спектром τ_φ , наличие которого мы непосредственно фиксируем по сложной форме спада свободной индукции. Времена корреляции $\tau_\varphi > T_{2\varphi} \approx 1,5$ мс дают вклад в быстроспадающую гауссову компоненту спада свободной индукции, а $\tau_\varphi < T_{2\varphi}$ — в медленноспадающую лоренцеву.

Молекулярно-массовая зависимость времен корреляции механизмов движения макромолекулы. Поскольку при различных температурах времена релаксации определяются различными типами движения, то по их

изменению можно судить о молекулярно-массовой зависимости времени корреляции этого механизма (рис. 3).

Время спин-решеточной релаксации, определяемое α -процессом во всем температурном интервале, выше температуры минимума ($\omega\tau_\alpha \ll 1$) можно аппроксимировать формулой [5]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{10}{3} M_{2\alpha} \tau_\alpha \quad (3)$$

Эта формула и прямая 1 на рис. 3, дающая значение T_1 при этих условиях (390К), показывают полную независимость τ_α от M . Очевидно, это объясняется тем, что α -процесс локализован на участке длины цепи порядка сегмента. Независимость от молекулярной массы $M_{2\alpha}$, входящей в формулу (3), следует из постоянной для всех исследованных ПБ величины низкотемпературного плато $T_2 \approx 10$ мкс, определяемого $M_{2\alpha}$ в соответствии с первым членом формулы (2).

Кривая 2' рис. 3 дает молекулярно-массовую зависимость T_2 при температуре $(T_c + 70) \approx 270$ К, при которой время релаксации определяется λ -процессом, как можно видеть по рис. 1. Поскольку при этой температуре $T_{2\alpha}$ уже зависит от температуры, (в соответствии с формулой (2)) и от τ_λ даже для высокомолекулярного ПБ (рис. 1, б, кривая 2), то его неизменность с молекулярной массой при $M > 10^4$ свидетельствует о том, что τ_λ связано в этой области с кинетической единицей, меньшей длины макромолекулы. При уменьшении M ниже критической τ_λ начинает уменьшаться как $\sim M^{-1}$.

Кривая 2 на рис. 3 дает зависимость T_2 от M при температуре $(T_c + 190) \approx 390$ К, где время релаксации определяется τ_ϕ . Эту кривую можно разделить на три части. Слабая зависимость $T_2 \sim M^{-0.5}$ для $M < 10^4$, сильная зависимость $T_2 \sim M^{-3.5}$ при $10^4 < M < 3 \cdot 10^4$ и отсутствие практической зависимости $T_2 \sim M^{-0.1}$ для $M > 3 \cdot 10^4$. Слабая зависимость T_2 от M в области высоких молекулярных масс, как мы уже отмечали, обусловлена тем, что вращение макромолекулы как целого происходит со временем корреляции $\tau_\phi > T_{2\alpha} \approx T_2$ и T_2 поэтому определяется не зависящим от τ_ϕ первым членом формулы (2), который при учете спектра τ_ϕ и дает слабую зависимость T_2 от M [16]. Истинная зависимость τ_ϕ от M определяется в области средних M , где $\tau_\phi \approx (M_{2\phi} T_2)^{-1} \sim M^{3.5}$, т. е. характер зависимости τ_ϕ от M совпадает с зависимостью вязкости от M [19], что подтверждает отнесение τ_ϕ к вращению макромолекулы как целого.

Уменьшение наклона кривой 2 рис. 3 при $M < 10^4$ частично вызвано появлением вклада в T_2 от α -процесса. Неискаженное $T_{2\phi}$ можно найти, вычитая скорость релаксации за счет α -процесса [12]

$$T_{2\phi}^{-1} = T_2^{-1} - T_{2\alpha}^{-1} = T_2^{-1} - T_{1\alpha}^{-1} = T_2^{-1} - T_1^{-1},$$

здесь $T_{2\alpha} = T_{1\alpha}$ вследствие условия $\omega\tau_\alpha \ll 1$ [5]. Полученное T_2 показано пунктирным продолжением кривой 2. Наклон этой пунктирной прямой совпадает с наклоном зависимости 2' при $M < 10^4$. Это логично, поскольку в низкомолекулярных образцах 2' также описывает вращение макромолекулы как целого, которое определяет T_2 при всех удаленных от T_c температурах. Ослабление молекулярно-массовой зависимости T_2 от $M^{-3.5}$ до M^{-1} при уменьшении M ниже критической молекулярной массы естественно было бы объяснить прямым совпадением с молекулярно-массовой зависимостью вязкости, также ослабевающей ниже критической M [19]. Но результаты рис. 4 не позволяют остановиться на таком объяснении. На рис. 4 приведена молекулярно-массовая зависимость времени корреляции вращения макромолекулы как целого. Затушеванные значки получены по положениям λ -минимумов T_3 низкомолекулярных ПБ, в которых этот минимум отвечает за вращение макромолекулы как целого, и температурным зависимостям T_3 . Наполовину затушеванные и светлые значки — данные работ [20, 21], в которых на частотных зависимостях механической

релаксации были обнаружены процессы, зависящие от молекулярной массы ПБ. Полученная прямая описывается законом $\tau_\phi \sim M^n$, где $n=3,2 \pm 0,4$, что опять хорошо совпадает с молекулярно-массовой зависимостью вязкости и с зависимостью τ_ϕ от M , полученной по T_2 в области промежуточных M (рис. 3). Тем не менее ослабление зависимости τ_ϕ от M при $M < 10^4$ на рис. 4 не наблюдается. В связи с этим перегиб кривых 2 и 2' на рис. 3 в области критических молекулярных масс можно объяснить как следствие наложения на неизменную молекулярно-массовую зависимость $T_{2\phi}^{-1} \sim \tau_\phi \sim M^{3,5}$ не зависящего от M λ -процесса [3]. Физика этого явления

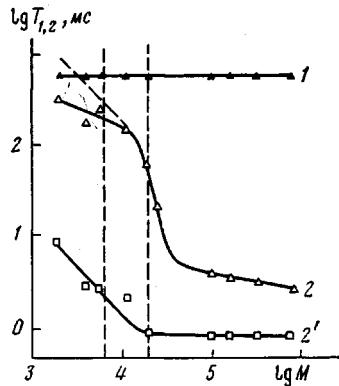


Рис. 3

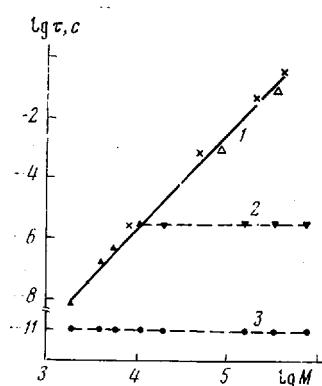


Рис. 4

Рис. 3. Молекулярно-массовые зависимости времен спин-решеточной (1) и спин-спиновой (2, 2') релаксаций для ПБ при температурах на 190 (1, 2) и на 70 К (2') выше температуры стеклования. Вертикальные пунктирные прямые ограничивают интервал M , с которых в ПБ различного изомерного состава фиксируются зацепления

Рис. 4. Молекулярно-массовые зависимости времен корреляции вращения макромолекулы как целого (1), переориентации участков цепи между зацеплениями (2) и анизотропного вращения протонов вокруг углеродных связей главной цепи (сегментальной подвижности) (3) при температуре на 190 К выше температуры стеклования ПБ. Светлые значки – данные [20], наполовину затушеванные – [21]

следующая: поскольку кинетическая единица λ -процесса, отрезок цепи между двумя зацеплениями, всегда участвует в ϕ -процессе, вращении макромолекулы как целого, время корреляции первого необходимо записать в виде суммы [12]

$$\frac{1}{\tau_\lambda} = \frac{1}{\tau_\lambda'} + \frac{1}{\tau_\phi}, \quad (4)$$

где τ_λ' от M не зависит. В области больших M τ_ϕ велико и его вклад в τ_λ пренебрежимо мал, поэтому, как показывает кривая 2' рис. 3, оно не зависит от M . τ_ϕ быстро уменьшается с уменьшением M и, когда достигает величины τ_λ' , начинает давать большой вклад в τ_λ' . Это происходит в области критических молекулярных масс. Графический анализ формулы (4), в которой τ_λ' не зависит от M , а $\tau_\phi \sim M^{3,5}$ с последующим учетом значений $M_{2\phi}$ и $M_{2\lambda}$, показывает, что в области $\tau_\lambda' \sim \tau_\phi$ T_2 начинает зависеть от M в первой степени в некотором интервале M . В области очень низких M вновь должно наблюдаться усиление зависимости T_2 от M , так как τ_λ полностью начинает определяться τ_ϕ . На ПБ вследствие отсутствия низкомолекулярных образцов мы это показать не можем, но на полиэтиленоксидах при низких M (ди- и триэтиленгликоль) наблюдалось усиление зависимости T_2 от M [22].

Таким образом, проведенный на ПБ анализ многопараметрического эксперимента по ЯМР-релаксации позволяет утверждать, что движение макромолекулы ПБ характеризуется тремя сильно различающимися по

частоте механизмами, соотношения между временами корреляции которых показаны на рис. 4. Самый высокочастотный механизм имеет анизотропно вращающуюся кооперативную единицу порядка размера сегмента, поэтому его время корреляции от молекулярной массы не зависит (рис. 4, кривая 3). Среднечастотный механизм в высокомолекулярных ПБ относится к анизотропной переориентации отрезков цепей между двумя зацеплениями и его время корреляции не зависит от M выше критической молекулярной массы (рис. 4, кривая 2). В ПБ с докритической молекулярной массой этот механизм становится неотличим по частоте от вращения макромолекулы как целого, поскольку их кинетические единицы сравниваются и дают изотропное вращение (рис. 4, кривая 1).

Наличие аналогичных типов движения обнаруживается и по измерениям дисперсии T_1 в расплавах полиэтиленоксида [2] и полиэтилена [23]. Кроме того, для таких гибкоцепных полимеров, как полидиметилсилоксан [24] и полизопрен [25] наблюдаются идентичные полученным в данной работе молекулярно-массовые зависимости параметров ЯМР-релаксации. Это приводит к выводу, что описанные три механизма движения макромолекулы ПБ являются следствием специфики движения гибкой цепной молекулы независимо от ее химической структуры.

В заключение авторы выражают благодарность А. И. Маклакову за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kimmich R. Molecular motion in polymer melts. 1. Description by components and NMR relaxation behaviour.— Polymer, 1977, v. 18, № 3, p. 233.
2. Kimmich R., Shmauder Kh. Molecular motion in polymer melts. 2. Interpretation of relaxation data for PEO.— Polymer, 1977, v. 18, 1, № 3, p. 239.
3. Скирда В. Д., Маклаков А. И. Ядерная релаксация в расплавах полиэтилена-гликоля. Казань, 1978, 26 с. (Рукоп. представл. Казанским гос. ун-том. Деп. в ВИНИТИ 28.06.78, № 2167-78 Деп.).
4. Куличихин В. Г., Дзюра Е. А., Малкин А. Я., Виноградов Г. В. Переходы в полигуттадиенах.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 568.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР / Под ред. Федина Э. И. М.: Мир, 1973, с. 43, 77.
6. Gründer W. Messung langsamer thermischer bewegungen in festkörpern mit NMR-impulsverfahren.— Wissenschafts Z., Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe Karl-Marx Universität, 1974, № 5, S. 466.
7. Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. Н. Влияние медленных молекулярных движений на затухание поперечной намагниченности в аморфных полимерах.— Высокомолек. соед., А, 1978, т. 20, № 4, с. 919.
8. Скирда В. Д., Стежко А. Г., Азанчеев Н. М., Пименов Г. Г., Маклаков А. И. Импульсный ЯМР-спектрометр. Казань, 1977, 21 с. (Рукоп. представл. Казанским гос. ун-том. Деп. в ВИНИТИ 12.10.77, № 3966-77 Деп.).
9. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 87.
10. Слоним И. Я., Любимов А. И. ЯМР в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 232, 221.
11. Connor T. M. Distribution of correlation times and their effect on the comparison of molecular motions from nuclear spin-lattice and dielectric relaxation.— Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 1574.
12. Woessner D. E. Spin-relaxation processes in two-proton system undergoing anisotropic reorientation.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 1, p. 1.
13. Liu K.-J., Ullman R. Proton magnetic relaxation in polyethylene oxide solution.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, № 3, p. 1158.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М.: Химия, 1978, с. 64.
15. Корепанов В. Д. Исследование магнитного резонанса ядер ^{19}F в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$ импульсным методом ЯМР в интервале температур 0,3–300 К: Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1970, с. 115.
16. Григорьев В. П., Маклаков А. И. Ширина линий ЯМР с учетом распределения времен корреляции.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 2576.
17. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Влияние сетки химических спивок на спин-спиновую релаксацию в спищих на буших полимерных системах.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
18. Малкин А. Я., Куличихин В. Г. Микроструктура и физико-химические свойства полигуттадиенов.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 45.

19. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 181.
20. Виноградов Г. В. Структура и реологические свойства полимеров.— Механика полимеров, 1975, № 1, с. 160.
21. Kraus G., Rollman K. W. Viscoelastic behavior of a butadienestyren block copolymer containing free polybutadiene molecules.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 385.
22. Скирда В. Д. Особенности ядерной магнитной релаксации и молекулярного движения в аморфных полимерах: Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1979, с. 169.
23. Koch H., Kimmich R. Analysis of the dynamics of molten polyethylene in three components by proton relaxation spectroscopy of an isotopically diluted systems.— Polymer, 1979, v. 20, № 1, p. 132.
24. Folland R., Steven J. H., Charlesby A. Proton spin-relaxation in liquid polydimethylsiloxane: molecular motion and network formation.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 6, p. 1041.
25. Folland R., Charlesby A. Pulsed NMR of cis-polyisoprene: 1. Sensitivity of T_2 to long range chane motion.— Polymer, 1979, v. 20, № 2, p. 207.

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

Поступила в редакцию
25.I.1980

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

ANALYSIS OF MECHANISMS OF ROTATIONAL MOTION OF POLYBUTADIENES MACROMOLECULES

Pestryaev Ye. M., Skirda V. D., Storozhuk I. P.

Summary

The times of spin-lattice, spin-spin and effective relaxations in the MW-4 sequence averaging the dipole interaction have been measured in the temperature range 170-320 K for eight polybutadiene samples with molecular mases in the range 10^3 - 10^6 . The analysis of temperature and molecular-mass dependences of measured relaxational parameters demonstrates the possibility to describe the motion of the main chain of polybutadiene macromolecule by three spectra of correlation times corresponding to two anisotropic and one isotropic mechanisms of the motion.
