

К ТЕОРИИ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ЖИДКОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Т. Н. Хазанович

Измерение времен релаксации ядерного магнитного резонанса позволяет получить сведения о молекулярном движении в веществе. В низкомолекулярных жидкостях это движение характеризуется временем корреляции энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядер. Однако в ряде экспериментальных работ [1—3] было показано, что полимерные жидкости, как и следовало ожидать, характеризуются широким спектром времен корреляции. При этом возникает задача теоретического расчета вида спектра времен корреляции [в жидкофазных (растворы и расплавы) полимерах].

Если ставить задачу грубо приближенного определения спектра времен корреляции и вычисления времен релаксации по порядку величины, то можно ограничиться учетом взаимодействия магнитных ядер, входящих в одну группу, так как это взаимодействие дает основной вклад в релаксацию. Это дает возможность одновременного рассмотрения расплавов и растворов полимеров. В то же время молекулярное движение можно описывать самой простой моделью.

Для вычисления времен релаксации необходимо знать функцию корреляции диполь-дипольного взаимодействия. Ограничимся, для простоты, полимерами, у которых расстояния между магнитными ядрами в группах постоянны и одинаковы. При этом нетрудно убедиться, используя обычное определение функции корреляции (см. напр., [4]) и изотропность жидкости, что функция корреляции $f(t)$ имеет вид суммы из N функций корреляции отдельных групп:

$$f(t) = \frac{1}{N} \sum_{q=1}^N f_q(t), \quad (1)$$

причем функция корреляции q -ой группы определяется соотношением:

$$f_q(t) = \int_{-1}^1 P_2(\xi) W_q(\xi, t) d\xi, \quad (2)$$

где $W_q(\xi, t)$ — плотность вероятности поворота вектора, соединяющего два ядра в q -ой группе за время t на угол, косинус которого равен ξ , и $P_2(\xi)$ — полином Лежандра второго порядка. Таким образом, задача сводится к отысканию функции $W_q(\xi, t)$.

Известно, что сильное сужение линии поглощения ядерного магнитного резонанса наступает при температурах, когда становится эффективным сегментное движение. Отсюда следует, что в жидкофазных полимерах именно сегментное движение дает основной вклад в релаксацию. Одадзима [5] вычислял времена релаксации в полимерных растворах на основании модели сегментного движения, которая не учитывает связь сегментов в

цепь и поэтому неудовлетворительна. Мияка [6] предложил для определения спектра времен корреляции решать диффузионное уравнение в конформационном пространстве цепи. В настоящее время известна только одна модель, для которой последовательным образом решено диффузионное уравнение. Это модель, предложенная Каргином и Слонимским [7], известная также под названием модель Рауза [8]. В этой модели цепь разбивается на сегменты, соединяющие «бусинки», к которым только и приложены силы трения, причем предполагается, что для длины каждого сегмента справедливо гауссово распределение. Такая модель неточно передает динамику малых участков цепи, но если в релаксации наиболее эффективны времена, связанные с движением больших участков, то она не приведет к существенным ошибкам. В дальнейшем будет показано, когда такое условие может выполняться.

Кроме сегментного движения, некоторые группы могут участвовать еще в собственном вращении, например CH_3 -группа может вращаться вокруг оси симметрии. Если это вращение происходит настолько быстро, что его характерное время меньше времени корреляции сегментного движения, то соответствующий вклад во времена релаксации уменьшается в 4 раза по сравнению с вкладом неподвижной группы. Поэтому с той точностью, с какой ведется расчет, внутреннее вращение боковых групп можно учесть некоторым множителем порядка единицы.

Таким образом, основное предположение данной работы заключается в следующем: функция $W_q(\xi, t)$ для вектора, соединяющего пару ядер в q -й группе, равна соответствующей функции для вектора, соединяющего концы того сегмента в модели Каргина и Слонимского (Рауза), к которому принадлежит данная группа.

Для простоты мы не учитываем гидродинамического взаимодействия и внутренней вязкости.

Функция корреляции

Диффузионному уравнению для цепи из n сегментов ($n + 1$ «бусинок») (см., напр., [9]) можно придать вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sigma \sum_{i,j=1}^n A_{ij} \vec{\nabla}_i (\beta \vec{\nabla}_j + \vec{a}_j) f, \quad (3)$$

где $f(\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_n, t)$ — плотность вероятности для совокупности векторов $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_n$, соединяющих концы сегментов, в момент времени t :

$$A_{ij} = \begin{cases} 2, & i = j \\ -1, & |i - j| = 1 \\ 0, & |i - j| > 1; \end{cases}$$

$\vec{\nabla}_j = \vec{i}(\partial / \partial a_{jx}) + \vec{j}(\partial / \partial a_{jy}) + \vec{k}(\partial / \partial a_{jz})$, параметры σ и β характеризуют свойства сегмента: β — треть среднего квадратичного расстояния между концами сегмента, σ связано с коэффициентом трения «бусинки» ζ соотношением $\sigma = kT / \beta\zeta$. Решение уравнения (3), соответствующее начальному условию

$$f|_{t=0} = \prod_{i=1}^n \delta(\vec{a}_i - \vec{a}_{i,0}),$$

где $\delta(\vec{a})$ — трехмерная дельта-функция, имеет вид:

$$f = (2\pi\beta)^{-3n/2} \prod_{i=1}^n (1 - u_i^2)^{-3/2} \times \\ \times \exp \left[-\frac{2}{\beta} \sum_{i=1}^n \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2}{1 - u_i^2} \sin^2 \frac{\pi i}{2(n+1)} \right], \quad (4)$$

где

$$u_i = \exp \{-4\sigma t \sin^2 [\pi i / 2 (ni + 1)]\},$$

$$\vec{\rho}_i = \left[V \sqrt{2(n+1)} \sin \frac{\pi i}{2(n+1)} \right]^{-1} \sum_{l=1}^n \vec{a}_l \sin \frac{\pi il}{n+1}.$$

Искомая функция $W_l(\xi, t)$ получается после умножения (4) на $8\pi^2 f_0$, где $f_0 = \frac{1}{(2\pi\beta)^{3n/2}} \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{i=1}^n a_{i,0}^2 \right]$ — распределение начальных условий, и интегрирования по всем переменным, кроме ζ — косинуса угла между \vec{a}_l и $\vec{a}_{l,0}$. В результате получим

$$W_l(\xi, t) = \frac{(1 - \varphi_l^2)^{1/2}}{\pi \varphi_l^2} \frac{d^2}{d\xi^2} \left[\frac{\arccos(-\varphi_l \xi)}{(1 - \varphi_l^2 \xi^2)^{1/2}} \right], \quad (5)$$

где

$$\varphi_l = \frac{2}{n+1} \sum_{i=1}^n u_i \sin^2 \frac{\pi il}{n+1}.$$

Подстановка (5) в (2) дает функцию корреляции

$$f_l = 4 - 3\varphi_l^{-2} + 3\varphi_l^{-3} (1 - \varphi_l^2)^{1/2} \arcsin \varphi_l. \quad (6)$$

Так как $\varphi_l \ll 1$, то f_l можно разложить в ряд

$$f_l = \sum_{m=1}^{\infty} a_m \varphi_l^{2m}, \quad (7)$$

причем коэффициенты a_m последовательно равны

$$a_m = 0,6; 0,171; 0,076; 0,042; 0,026; 0,016; \dots \quad (8)$$

Теперь следует подставить (7) в (1) и в соответствии с принятой моделью заменить индекс q на l и N на n . Нетрудно убедиться, что, если $m \ll n$, то, пренебрегая членами порядка $1/n$ по сравнению с 1, можно написать

$$\frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \varphi_l^{2m} = \left(\frac{1}{n} \sum_{l=1}^n u_l \right)^{2m}. \quad (9)$$

Члены в разложении (7) с $m \gg 1$ дают малый вклад, поэтому можно положить, что (9) справедливо для всех m . Таким образом,

$$f(t) = \sum_{m=1}^{\infty} a_m \left(\frac{1}{n} \sum_{l=1}^n u_l \right)^{2m}. \quad (10)$$

Спектр частот корреляции

Спектральной плотностью или, короче говоря, спектром частот корреляции называется функция $S(v_c)$, удовлетворяющая условию $\int_0^\infty S(v_c) dv_c = 1$ и связанная с функцией корреляции соотношением

$$f(t) = \int_0^\infty S(v_c) e^{-v_c t} dv_c. \quad (11)$$

В соответствии с разложением (10) введем спектры, соответствующие каждому члену разложения:

$$\left(n^{-1} \sum_{l=1}^n u_l \right)^{2m} = \int_0^\infty S_m(v_c) e^{-v_c t} dv_c.$$

Так как $n \geq 1$, то для определения $S_m(v_c)$ можно заменить суммирование по l интегрированием.

Найдем $S_1(v_c)$.

$$\left(n^{-1} \sum_{l=1}^n u_l' \right)^2 = \frac{1}{n^2} \iint_1^\infty dx dy \exp \left\{ -4\sigma t \left[\sin^2 \frac{\pi x}{2(n+1)} + \sin^2 \frac{\pi y}{2(n+1)} \right] \right\}.$$

Введя $v_c = 4\sigma \left[\sin^2 \frac{\pi x}{2(n+1)} + \sin^2 \frac{\pi y}{2(n+1)} \right]$, получим

$$S_1(v_c) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 \begin{cases} \frac{1}{v_2 - v_c} F \left[\arcsin \left(1 - \frac{v_1}{v_c} \right), \frac{v_c}{v_2 - v_c} \right], & v_1 \leq v_c \leq v_2/2; \\ \frac{1}{v_c} F \left[\arcsin \left(1 - \frac{v_1}{v_2 - v_c} \right), \frac{v_2 - v_c}{v_c} \right], & v_2/2 \leq v_c \leq v_2 - v_1; \\ 0, & v_c < v_1; v_c > v_2 - v_1. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь $F(\varphi, k)$ — эллиптический интервал первого рода, $v_1 = 2\pi^2\sigma/n^2$, $v_2 = 8\sigma$ и учтено, что $\sin[\pi/2(n+1)] \approx \pi/2n$.

При $v_c \ll v_2$

$$S_1(v_c) = \frac{4}{\pi^2 v_2} \arcsin \left(1 - \frac{v_1}{v_c} \right). \quad (13)$$

В тех случаях, когда основной вклад дает область спектра при $v_c \ll v_2$, соответствующая движению участков цепи, больших по сравнению с сегментом, можно принять, что выражение (13) справедливо во всей области $v_1 < v_c < v$, где $v = 4\pi\sigma$ — верхняя граница спектра, определенная из условия нормировки.

Выражение (13) можно упростить еще, не сделав при этом большой ошибки, если заменить $\arcsin(1 - v_1/v_c)$ на $(\pi/2)(1 - \sqrt{v_1/v_c})$ (максимальная ошибка при $v_1/v_c = 0,38$ составляет 10 %). В результате спектр принимает вид:

$$S_1(v_c) = \begin{cases} \frac{1}{v} \left(1 - \sqrt{\frac{v_1}{v_c}} \right), & v_1 \leq v_c \leq v; \\ 0, & v_c < v_1, \quad v_c > v. \end{cases} \quad (14)$$

С такой же точностью функция $S_m(v_c)$ имеет вид:

$$S_m(v_c) = \begin{cases} \frac{v_c^{m-1}}{(m-1)! v^m} \left(1 - \sqrt{\frac{mv_1}{v_c}} \right)^{2m-1}, & mv_1 \leq v_c \leq (m!)^{1/m} v; \\ 0, & v_c < mv_1; v_c > (m!)^{1/m} v. \end{cases} \quad (15)$$

Времена релаксации

Ограничимся для простоты случаем, когда времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 много больше времен корреляции $1/v_c$ и все магнитные ядра в группе эквивалентны. При этом справедливы соотношения (см., напр., [4]):

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= 2\Omega^2 [C(\omega_0) + 4C(2\omega_0)], \\ \frac{1}{T_2} &= \Omega^2 [3C(0) + 5C(\omega_0) + 2C(2\omega_0)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь

$$\Omega^2 = \frac{2\alpha I(I+1)h^2\gamma^4}{5N} \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}^6},$$

где I , γ — спин и гиromагнитное отношение резонирующего ядра, суммирование распространено по всем парам магнитных ядер в группе и $\alpha = 1$, если группа не имеет собственного вращения, и $1/4$, если вращение очень быстро (см. выше); $C(\omega_0)$ — косинус — трансформанта функции корреляции, соответствующая Ларморовой частоте ω_0 .

На основании (11)

$$C(\omega_0) = \int_0^\infty S(v_c) \frac{v_c dv_c}{\omega_0^2 + v_c^2}. \quad (17)$$

Из предыдущих формул следует, что ширина спектра частот корреляции составляет несколько порядков, поэтому, если только выполняется условие

$$\omega_0 \ll v, \quad (18)$$

то основной вклад в интеграл в правой части равенства (17) дает область спектра, для которой $v_c \ll v$ и, следовательно, при вычислении $C(\omega_0)$ спектр частот корреляции можно задавать приближенными выражениями (14) и (15). Таким образом, из условия (18) следует, что наибольший вклад в релаксацию дают движения участков цепи, больших по сравнению с сегментом, что означает (см. введение) условие применимости нашей модели.

Практически во всех случаях $v_1 \ll \omega_0$ (см. следующий раздел); исключение составляют только молекулы небольшого молекулярного веса в растворах при высокой температуре. Пренебрегая членами порядка v_1/ω_0 , на основании (8), (10), (14), (15) и (17) имеем:

$$C(\omega_0) = \frac{0,6}{v_1} \ln \frac{1,4v}{\omega_0}, \quad C(0) = \frac{1,2}{v_1} \ln(n/e). \quad (19)$$

Так как величины под знаком логарифма определены очень неточно, то в дальнейшем можно заменить $0,8 v/\omega_0$ на v/ω_0 и n/e на n . Это одновременно означает пренебрежение высшими членами в разложении (10). Таким образом, с той точностью, с которой справедлива теория, вид спектра определяется формулой (13) или (14). С учетом сказанного подстановка (19) в (16) дает

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6\Omega^2}{v} \ln \frac{v}{\omega_0}, \quad \frac{1}{T_2} = \frac{0,7}{T_1} + \frac{3,6}{v} \Omega^2 \ln n. \quad (20)$$

Сравнение с экспериментом

Область применимости проведенных расчетов ограничена условием (18) и неравенством

$$v_1 > 1/T_2, \quad (21)$$

которое принято с целью упростить вычисления. Эти условия вместе означают, что вязкость среды должна быть достаточно мала, т. е. это условие жидкого состояния.

В теорию входят два параметра: v — связанный с вязкостью среды и размерами сегмента и v_1 или n . Величина v_1^{-1} представляет собой максимальное время механической релаксации и известным образом (см., напр., [9]) в рамках принятой модели связывается с рядом физических свойств полимеров. Например, для расплавов полимеров принятой модели соответствует теория вязкости Бюхе [10], согласно которой

$$v_1 = \frac{\pi^2 R T \rho}{6 M \eta}, \quad (22)$$

где M — молекулярный вес, η — коэффициент вязкости расплава и ρ — его плотность.

В той области, где справедливо условие (18), неравенство (21) означает, что v_1 должно быть больше чем 10^2 — 10^3 сек⁻¹. Из известных данных о вязкости разбавленных полимерных растворов следует, что условие (21) выполняется всегда, за исключением только области очень низких температур. С другой стороны, из (22) и данных о вязкости полимерных расплавов следует, что условие (21) справедливо только для молекулярных весов меньших 10^4 — 10^5 при температурах выше соответственно 100 — 200° .

Так как независимое определение v затруднительно, то при сравнении с экспериментом речь может идти только о согласии с качественной картиной. Существенное отличие полимерных жидкостей от низкомолекулярных заключается в том, что T_2 значительно меньше T_1 . Формулы (20) объясняют это расхождение.

В настоящее время не существует экспериментальных данных, по которым можно было бы проверить логарифмическую зависимость времен релаксации от резонансной частоты ω_0 . Данные по полиизобутилену [1] относятся к температурам, при которых не выполняется условие (18).

Согласно (20), T_1 в разбавленных растворах не зависит от молекулярного веса M и T_2 зависит от M очень слабо. T_1 и T_2 не зависят также от концентрации раствора до тех пор, пока не начнется перепутывание молекулярных цепей, что приведет к зависимости v от молекулярного веса и концентрации. Экспериментальных данных о временах релаксации в полимерных растворах мало. Это неопубликованные данные Нолле, приведенные в статье Одадзими [5], для растворов полиизобутилена, (ПИБ) в CCl_4 и измерения T_1 в растворах полистирола в CS_2 и C_2Cl_4 , проведенные Бови, Тирсом и Филиповичем [11] и Макколлом и Бови [12]. В этих работах показано, что T_1 не зависит от молекулярного веса и концентрации при концентрациях ниже некоторого предела. Зависимости T_2 от молекулярного веса Нолле также не обнаружил, но неизвестно, каков был исследованный интервал молекулярных весов. Бови, Тирс и Филипович [11] показали, что при изменении молекулярного веса на три порядка вид спектра высокого разрешения не меняется, но ширина линий в этом спектре в значительной мере обусловлена неразрешенным спин-спиновым расщеплением [12], поэтому вопрос об экспериментальной проверке зависимости T_2 от молекулярного веса остается открытым.

Работа Макколла, Дугласса и Андерсона [2] содержит данные о временах релаксации в расплавах полиэтилена (ПЭ). Из этих данных следует, что отношение T_1/T_2 растет с увеличением молекулярного веса. Из (20) следует, что зависимость T_1/T_2 от M определяется отношением $0,6 \ln n / \ln (v/\omega_0)$. Так как вязкость расплавов ПЭ пропорциональна $M^{3,4}$ [13, 14], то на основании (22) имеем $\ln (v/\omega_0) = -2,4 \ln n + C$, где $C > 2,4 \ln n$. Отсюда следует, что с ростом n отношение T_1/T_2 растет.

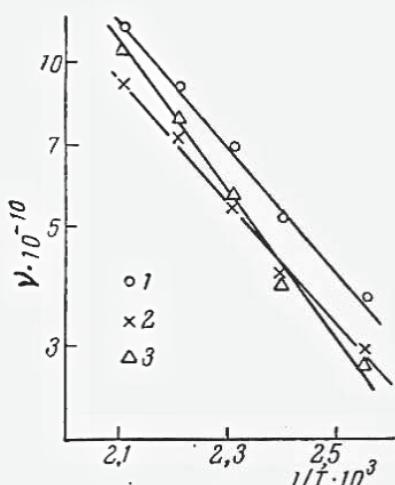
Таким образом, теория по крайней мере не противоречит известным качественным закономерностям. Исключение представляет собой факт наличия двух времен поперечной релаксации в расплавах полимеров при высоких температурах [2, 3, 18]*.

Формула (20) позволяет из данных о T_1 определить значения v и из них размеры сегмента. На рисунке изображены значения v для расплавов ПЭ с молекулярными весами 4100, 5800 и 9600, вычисленные из данных Макколла, Дугласса и Андерсона [2], в предположении, что рас-

* В диссертации Н. Н. Корста (Институт хим. физики, 1962 г.) показано, что, когда нарушается условие $\tau_c \ll T_2$ (условие (21)), поперечная релаксация не идет по простому экспоненциальному закону, что может быть интерпретировано как наличие нескольких времен релаксации. Таким образом, множественность времен поперечной релаксации в полимерных расплавах может быть объяснена нарушением условий (21) для полимеров с большим молекулярным весом. Примеч. при коррект.

стояние между протонами в CH_2 -группе равно 1,8 Å. Значения видимой энергии активации равны 5,5; 5,3; 6,0 ккал/моль для $M = 4100, 5800$ и 9600 соответственно. Для этих же образцов с $M = 4100, 5800$ Макколл, Дуглас и Андерсон [15] нашли, что энергия активации самодиффузии равна 5,3 ккал/моль. Макколл и Дуглас [16] измерили вязкость и плотность образцов с $M = 4100$ и 5800 при 150°. Из этих данных с помощью формулы (22) можно найти v_1 и из отношения v/v_1 определить n . В результате оказалось, что размеры сегмента одного порядка с размерами мономерной единицы. В этой связи интересно отметить, что анализ данных о вязкости расплавов ПЭ [17, 13] показывает, что размеры кинетической единицы течения также порядка мономерной единицы.

Размеры сегмента в растворе оценим из данных Нолле для раствора ПИБ в CCl_4 при температурах около 50°, что дает $v \approx 5 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ (в предположении, что метильная группа быстро вращается вокруг оси симметрии). При более низких температурах нарушается условие (18). Учитывая определение v и положив, что коэффициент трения сегмента $\zeta = 6\pi\beta^{1/2}\eta_0$, находим, что $\beta^{1/2} \sim 10 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что размеры сегмента в растворе значительно больше, чем в расплаве. Видимо, меньшая вязкость среды



Значения v , вычисленные из данных Макколла, Дугласа и Андерсона [2]:
1 — $M = 4100$; 2 — $M = 5800$; 3 — $M = 9600$

меньше препятствует согласованному движению соседних звеньев.
■ Автор благодарен Н. Д. Соколову, И. В. Александрову и Н. Н. Корсту за обсуждение работы, а также Ю. Я. Готлибу и О. Б. Птицыну за ценные критические замечания.

Выводы

При достаточно малой вязкости среды [условие (18)] для вычисления времен ядерной магнитной релаксации возможно применить модель Каргина и Слонимского (Рауза).

Согласно этой модели ширина спектра частот корреляции пропорциональна квадрату числа сегментов; времена релаксации зависят от резонансной частоты по логарифмическому закону.

Развитая теория качественно правильно описывает зависимость времен релаксации от молекулярного веса.

Для более детального сравнения теории с экспериментом требуются дополнительные экспериментальные исследования зависимости времен релаксации от резонансной частоты и от молекулярного веса в растворах.

Формулы (20) позволяют по значениям T_1 определять размеры кинетического сегмента цепи. Из имеющихся данных следует, что в расплаве размеры сегмента меньше, а спектр частот корреляции шире, чем в растворе.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Nolle, J. J. Billings, J. Chem. Phys., 30, 84, 1959.
2. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., 30, 1272, 1959.
3. J. G. Powles, K. Luszczynsky, Physica, 25, 455, 1959.
4. Г. В. Скроцкий, А. А. Кокин, Ж. эксперим. и теор. физ., 36, 169, 1959.
5. A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, 14, 777, 1959.
6. A. Miyaka, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.

7. B. A. К а р г и н, Г. Л. С л о н и м с к и й, Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.
 8. P. E. R o u s e Jr., J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
 9. B. Z i m m, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956. Русск. перевод сб. Физика полимеров, стр. 379, Изд. ин. лит., М., 1960.
 10. F. B ue c h e, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952.
 11. F. A. B o v e y, G. V. D. T i e r s, G. F i l i p o v i c h, J. Polymer Sci., 38, 73, 1959.
 12. D. W. M c C a l l, F. A. B o v e y, J. Polymer Sci., 45, 530, 1960.
 13. R. S. P o r t e r, J. F. J o h n s o n, J. Polymer Sci., 3, 194, 1960.
 14. L. H. T ung, J. Polymer Sci., 46, 409, 1960.
 15. D. W. M c C a l l, D. C. D o u g l a s s, E. W. A n d e r s o n, J. Chem. Phys., 30, 771, 1959.
 16. D. W. M c C a l l, D. C. D o u g l a s s, J. Chem. Phys., 31, 860, 1959.
 17. K. U e b e r r e i t e r, H. J. O r t m a n n, Kolloid — Z., 126, 140, 1952.
 18. J. G. P o w l e s, A. H a r t l a n d, Nature, 186, 26, 1960.
-

ON THE THEORY OF THE NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION IN LIQUID PHASE POLYMERS

T. N. Khazanovich

S u m m a r y

Relaxation times of nuclear magnetic resonance in liquid-phase polymers (solutions and melts) have been calculated (to an order of magnitude). Account of magnetic dipole-dipole interaction has been made only within groups, where the distances between the magnetic nuclei are constant and of the same value. The Kargin — Slonimskii (Rouse) model has been used to describe the segmental motion of the polymer chains. The spectrum of the correlation frequencies v_c may be approximately described by the formula

$$S(v_c) = (1/v)(1 - \sqrt{v_1/v'_c})$$

where v_1 and v are the lower and upper boundaries respectively of the spectrum ($v_1 \ll v$). The width of the spectrum is proportional to the square of the number of segments. If the resonance frequency is much less than the upper boundary of the correlation spectrum frequencies, the main contribution to the relaxation will be by the motion of chain sections consisting of many segments. This is the condition for the applicability of the model utilized in the present work. If, moreover, the resonance frequency is much greater than the lower boundary of the spectrum, equal to the reciprocal maximum mechanical relaxation time, the time of relaxation will depend logarithmically upon the resonance frequency. The present theory does not contradict known experimental data, but further work must be done to ascertain its agreement with experiment. The formulas given allow one, from the values for the longitudinal relaxation times, to determine the sizes of the segments. From the data available it follows that the segmental sizes in melts are less and the correlation spectra broader than in solution.
