

# О МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ГАУССОВЫХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

*B. P. Будтов*

Одним из методов изучения мелкомасштабных движений цепной макромолекулы является магнитная релаксация в полимерных материалах [1]. Измеряемые величины спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой релаксации  $T_2$  определяются корреляцией движений соседних ядер цепной молекулы, совершающей броуновское движение.

Молекулярное движение гибкой цепной макромолекулы может быть описано с помощью модели гауссовых субцепей [2, 3]. Теория магнитной

Параметры, характеризующие магнитную релаксацию полимеров

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$T_1(0)$ , сек.	$\eta_0$	$\tau_K \cdot 10^{10}$ , сек.	$a, \text{\AA}$	$A, \text{\AA}$	Литература
ПЭО *	—	—	—	—	—	6	12	[8]
ПОПП	TXM	35	1,7	0,79	1,5	7	14	[12]
ПДМС	TXЭ	37	2	0,74	1,3	7	14	[9]
ПИБ	TXM	30	0,1	0,84	25	18	18	[10]
	»	70	0,28	0,48	8,9	16	—	[11]
	ДБ	70	0,56	0,35	7,5	16	—	[11]

\* Набор хлорированных растворителей.

релаксации цепных гауссовых молекул была изложена в работах [4, 5]. В работе [4] была рассмотрена магнитная релаксация сегментов макромолекул без учета их внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия. Было показано, что  $T_1 \neq T_2$ ;  $T_1$  не зависит от молекулярного веса  $M$ , а  $T_2$  является функцией  $M$ . В работе [5] показано, что учет гидродинамического взаимодействия приводит к тому, что  $T_2$  не зависит от  $M$ . Результаты расчетов [5] были представлены в общем виде и не связаны с конкретными параметрами модели, в результате чего оставался невыясненным вопрос о соответствии  $T_1$  и  $T_2$  для цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием сегментов.

В данной работе приводятся результаты расчетов величин  $T_1$  и  $T_2$  для модели гауссовой цепи с сильными гидродинамическими взаимодействиями между элементами цепи. (Исходные уравнения и детальный анализ магнитной релаксации цепных макромолекул дан в работах [5].) Рассматривается движение протонов, расположенных на одном и том же сегменте. Усредненная функция корреляции является суммой экспонент с временами корреляции  $\tau_k$ , равными временем релаксации  $\tau_p$  нормальных координат цепной молекулы. Этот результат отражает тот факт, что движение сегмента является суперпозицией движений, определяемых в равной степени всеми нормальными координатами. Для  $\tau_p$  справедливо соотношение [3]

$$\tau \cong \tau_k \frac{N^{3/2}}{2\pi p^{3/2}}, \quad (1)$$

где  $N$  — число нормальных координат,  $p$  — номер нормальной координаты.

$$\tau_k = 2,05 \frac{\eta_0 a^3}{kT}, \quad (2)$$

где  $\eta$  — вязкость растворителя,  $a$  — размер сегмента,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Заменяя суммы интегралом и вводя упрощения [5] для спектральной плотности  $I^*(\omega)$  функций корреляции, получаем

$$I_{\omega}^* = \chi(k) \frac{c\tau_k}{b_0 N^{3/5}} \int_1^N \frac{\alpha^2 p^{5/2} dp}{\omega^2 + \alpha^2 p^3},$$

где  $\omega$  — частота возбуждающего электромагнитного поля,  $\chi(0) = 2/5$ ,  $\chi(1) = 1/15$ ,  $\chi(2) = 4/5$ ;  $c$  — константа, близкая к единице [5], а в дальнейшем примем ее равной единице;  $2\pi = \alpha\tau_k N^{3/5}$ ;  $b$  — расстояние между спинами. Замена сумм интегралами проводилась так же, как в работе [5]. Интеграл в уравнении (3) может быть выражен в явном виде [6]

$$\begin{aligned} \int_1^N \frac{\alpha^2 p^{5/2} dp}{\omega^2 + \alpha^2 p^3} = & y + 0,144 \ln \frac{y^2 - 1,732y + 1}{y^2 + 1,732y + 1} - 0,166 \operatorname{arctg}(2y - 1,732) - \\ & - 0,166 \operatorname{arctg}(2y + 1,732) - 0,333 \operatorname{arctg} y \Big|_{y_1}^{y_N}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $y_1^3 = \alpha/\omega$ ,  $y_N = y_1 N^{3/5}$ . Выражение (4) в общем виде исследовать трудно. В случае  $1 > \omega\tau_k > N^{-3/5}$  получаем

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^4 h^2}{b^6} \frac{3}{4\pi} \tau_k \{1 - 0,607(\omega\tau_k)^{1/5} - 0,215(\omega\tau_k)^{2/5} + \dots\} \quad (5)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 h^2}{b^6} \frac{3}{4\pi} \tau_k \{1 - 0,379(\omega\tau_k)^{1/5} - 0,12(\omega\tau_k)^{2/5} + \dots\} \quad (6)$$

Когда  $\omega\tau_k \ll 1$ , то  $T_1 = T_2$ ; если же  $\omega\tau_k \sim 1$ , то  $T_1 > T_2$ , однако различия между  $T_1$  и  $T_2$  малы и спин-спиновая и спин-решеточная релаксации определяются  $\tau_k$ . Поскольку  $\tau_k$  не зависит от  $M$  (разбавленный раствор), то и  $T_1$  и  $T_2$  не зависят от  $M$ .

Для случая  $\omega\tau_k > 1$  (когда  $T_2$  еще зависит от  $\tau_k$ , область очень больших  $\tau_k$  не рассматривается) получаем

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^4 h^2}{b^6} \frac{30}{7\pi} \frac{1}{\omega^2 \tau_k}.$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 h^2}{b^6} \frac{9}{40\pi} \tau_k$$

что качественно соответствует результатам, полученным для одного времени корреляции [7]. На рис. 1 приведены зависимости  $T_1$  и  $T_2$  от  $\tau_k$  ( $\omega = 10^8$  сек $^{-1}$ ) для модели с одним временем релаксации (кривые 1, 2) [7] и для модели цепной молекулы с сильным гидродинамическим взаимодействием (кривые 3, 4). Видно, что для рассмотренной модели наблюдается более пологий минимум  $T_1(\tau_k)$ . Положение минимума  $T_1(\tau_k)$  соответствует  $\omega\tau_k \sim 5$ .

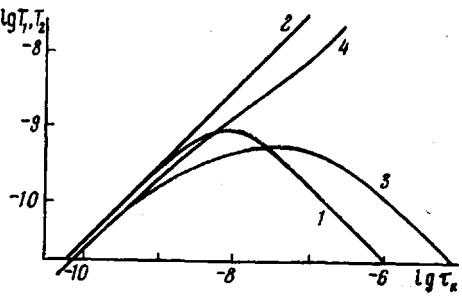


Рис. 1. Зависимость  $T_1$  (1, 3) и  $T_2$  (2, 4) от  $\tau_k$  (см. текст)

Полученные соотношения справедливы только для разбавленных растворов, когда объемная концентрация полимера  $\varphi_2 \ll 1$ . Имеющиеся данные для растворов полиэтиленоксида (ПЭО) [8], полидиметилсилоксана (ПДМС) [9], полизобутилена (ПИБ) [10, 11] в аprotонных растворителях (тетрахлорметан (TXM), тетрахлорэтилен (ТХЭ), дейтеробензол (ДБ)) действительно показывают, что при  $\varphi_2 \rightarrow 0$   $T_1(0) = T_2(0)$  ( $\tau_c \omega \ll 1$ ). В таблице приведены результаты расчетов для указанных систем, а также для полиоксипропиленполиолов (ПОПП) [12] большого молекулярного

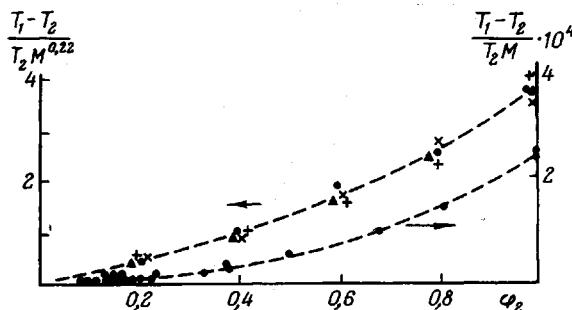


Рис. 2. Зависимость  $(T_1 - T_2)/T_2 M^{0.22}$  и  $(T_1 - T_2)/T_2 M$  от  $\varphi_2$  для растворов ПЭО и ПДМС; точки — данные для разных фракций

веса. Величины сегментов  $a$ , определяемых из  $T_1(0)$ , находятся в разумном соответствии с величинами сегментов  $A$ , определяемых другими методами [13].

С ростом концентрации полимера  $T_1$  и  $T_2$  уменьшаются. Такое уменьшение  $T_1$ , а также некоторая зависимость  $T_1(\varphi_2)$  от  $M$  может быть объяснена соответствующими изменениями  $\tau_c$  с привлечением концепции «свободного объема» [12]. Однако закономерности, которые наблюдаются для  $T_2(\varphi_2, M)$ , не могут быть описаны аналогичным образом. Наблюдаемая сильная зависимость  $T_2$  от  $\varphi_2$  и  $M$  свидетельствует, что в концентрированных растворах и расплавах появляется новый механизм магнитной релаксации. Вероятно, что причиной этого является образование флюктуационной сетки захлестов, появление узлов которой и определяет медленный процесс магнитной релаксации.

Действительно, если новый процесс характеризуется  $\tau_c$ , причем  $\tau_c \omega > 1$ , то влияние такого вида движения может не оказывать существенного влияния на  $T_1$ , которое будет определяться  $\tau_c (\tau_c \omega < 1)$ . Однако величина  $T_2$  будет практически полностью определяться медленным движением [14, 15]. Можно показать, что в этом случае величина  $(T_1 - T_2)/T_2$  будет характеризовать этот вид движения

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2} \cong A_1 \operatorname{arctg} \alpha \tau_c,$$

где  $A_1$  — функция молекулярных параметров взаимодействующих протонов. Величина  $A_1$  будет зависеть от числа образовавшихся узлов и, следовательно, от концентрации  $\varphi_2$ , причем при  $\varphi_2 \rightarrow 0$   $A_1 \rightarrow 0$ . Величина  $\alpha$  пропорциональна ширине линии поглощения. При  $\alpha \tau_c < 1$  величина  $(T_1 - T_2)/T_2$  пропорциональна  $\tau_c$ , при  $\alpha \tau_c > 1$  она не зависит от  $\tau_c$ . В связи с этим зависимость  $(T_1 - T_2)/T_2$  от молекулярного веса и концентрации может быть различна для разных полимеров. Однако существенным является то, что основная зависимость  $T_2$  (зависимость  $(T_1 - T_2)/T_2$ ) от  $M$  будет всегда связана с зависимостью  $T_2$  от  $\varphi_2$ . Зависимости  $(T_1 - T_2)/T_2$  от  $\varphi_2$  для ПОЭ

[16] и ПДМС [9] (рис. 2) описываются эмпирическими зависимостями:

$$(T_1 - T_2)/T_1 = \varphi_2 M^{0.22} (1.5 + 2.3\varphi_2) \text{ (ПЭО);}$$

$$(T_1 - T_2)/T_2 = 2.5\varphi_2^2 M \cdot 10^{-4} \text{ (ПДМС)}$$

Эти соотношения свидетельствуют, что действительно зависимость  $T_2$  от  $M$ , отличающаяся от  $T_1$ , связана с зависимостью  $T_2$  от  $\varphi_2$ , т. е. определяется межмолекулярными взаимодействиями.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
6 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
4. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.
5. R. Ullman, J. Chem. Phys., 43, 3161, 1965; 44, 1558, 1966.
6. И. С. Градштейн, И. М. Рыжих, Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений, Физматгиз, 1963.
7. N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
8. E. Anderson, K. Lin, R. Ullman, Disc. Faraday Soc., 49, 257, 1970.
9. C. Cuniberti, J. Polymer Sci., 8, A-2, 2051, 1970.
10. О. А. Мочалова, И. Я. Слоним, В. Е. Древаль, Т. Е. Юсупов, Г. П. Взводская, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 1294, 1972.
11. W. Slichter, D. Davis, Macromolekules, 1, 47, 1968.
12. В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A14, 2487, 1972.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
14. D. McCall, D. Douglass, E. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
15. A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, 14, 777, 1959.
16. K. Liu, R. Ullman, J. Chem. Phys., 48, 1159, 1968.

УДК 541(624+127):546.34

#### О СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЯ

Д. К. Поляков, С. Н. Бирюкова, Г. Р. Полякова,  
А. Л. Изюмников

Большинство исследований реакций полимеризации под действием лития в углеводородных средах посвящено изучению микроструктуры полимеров. Кинетические измерения процесса проводились в очень ограниченной степени [1]. Это связано, по-видимому, с относительно малыми скоростями полимеризации, плохой воспроизводимостью кинетических результатов, трудностями получения стандартизованных дисперсий лития и т. д. Между тем получение информации о влиянии различных факторов на скорость гетерогенных реакций с участием лития необходимо для решения ряда важных практических задач.

В настоящей работе для изучения инициирования полимеризации выбрана модельная реакция между литием и смесью стирола с антраценом в толуоле. Взаимодействие этих мономеров с литием сопровождается появлением растворимого низкомолекулярного окрашенного сополимера, имеющего максимум поглощения при 420 нм, что позволяет контролировать ход этой реакции спектрофотометрически \*.

\* Исследование [2] показало, что в данной системе антраценильные активные центры преобладают.