

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 2

1977

УДК 541.64 : 539.107 : 536.4

СВОБОДНАЯ ЯДЕРНАЯ ИНДУКЦИЯ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ И ВЯЗКИХ ЖИДКОСТИХ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

B. П. Григорьев, A. И. Маклаков, B. Д. Скирда

Проведено экспериментальное и теоретическое изучение температурной зависимости формы сигнала свободной индукции (ССИ) на примере ПС и низкомолекулярной вязкой жидкости — диоктилфталата. Получено соотношение для формы ССИ на основе предположения о существовании в любых вязких системах случайных магнитных полей, которые в широкой температурной области не усреднены движением до нуля.

Изучение сигнала свободной ядерной индукции (ССИ) в аморфных полимерах и вязких жидкостях выше температуры стеклования T_c показывает, что форма часто отклоняется от экспоненциальной, которая предсказывается моделью изотропного вращательного броуновского движения молекул [1]. Достаточно хорошего формального описания кривой ССИ можно добиться, вводя эмпирические спектры времен корреляции τ_k [2]. Однако вводимые распределения τ_k и их параметры не имеют четкой физической интерпретации. В работе [3] особенности ССИ в вязких жидкостях рассматриваются как результат флуктуаций плотности среды, окружающей молекулы. Согласно теории, изложенной в [4], сложный ССИ в полимерах — следствие зацеплений молекул и возникающей анизотропии движения. Отмечается влияние на форму ССИ распределений молекулярных масс в полимере [5]. В [6] неэкспоненциальный ССИ объясняется «двухфазностью» аморфного полимера.

В данной работе предпринято экспериментальное и теоретическое изучение температурной зависимости формы ССИ на примере ПС и низкомолекулярной вязкой жидкости — диоктилфталата (ДОФ) при $T > T_c$. В основу теоретического рассмотрения формы ССИ положено предположение о существовании в любых вязких системах случайных магнитных полей, средние значения которых в широкой температурной области не усредняются движением до нуля.

Измерения ССИ выполнены на когерентном импульсном спектрометре, работающем на частоте 16,5 МГц на протонах в интервале температур $-80 - +150^\circ$. Кривые ССИ снимали после действия $\pi/2$ — радиочастотного импульса. Для ДОФ при $T > -30^\circ$ снимали огибающие спин-эхо, полученные в последовательности Карра — Парселла — Мейбума — Гилла при расстояниях между π -импульсами, равном 200 мксек, которые, как показала проверка, тождественны ССИ.

В качестве образцов использовали нефракционированный эмульсионный ПС со средневязкостной молекулярной массой $\sim 95\,000$, $T_c \sim 100^\circ$ и ДОФ марки х.ч. с $T_c = -90^\circ$, определенной из температурной зависимости теплопемкости.

Кривые ССИ представлены на рис. 1. Вблизи T_c полимера (рис. 1, a) спад кривой 1 удовлетворительно описывается кривой $A(t) \propto \exp(-\alpha t^2)$. При небольшом повышении температуры образца (кривая 2)

$$A(t) \propto \exp(-\beta t) \quad (1)$$

Дальнейшее увеличение T усложняет характер зависимости $A(t)$ (рис. 1, a, кривая 3). Аналогичное изменение формы ССИ с увеличением температуры наблюдается и для

ДОФ (рис. 1, б). Однако при T , значительно удаленных от T_c ($\geq 0^\circ$), спад снова описывается кривой 1, т. е. делается обычно экспоненциальным. Если форма ССИ вблизи T_c (рис. 1, а и б, кривая 1) объясняется наличием «медленного» молекулярного движения в образце [1], то последующие изменения ее существующие теории не описывают.

Остановимся на теоретическом рассмотрении этих фактов.

Допустим, что в изучаемых системах существуют случайные магнитные поля, средние значения которых не равны нулю. Такие поля, являющиеся результатом диполь-дипольных взаимодействий ядер, возможны в системе, в которой имеются два типа внутренних молекулярных движений: 1) быстрые со временем корреляции $\tau_{c1} \ll \gamma^{-1} M_2^{-1/2}$, где M_2 — второй момент жесткой структуры, γ — гиromагнитное отношение ядра и 2) медленное со временем $\tau_{c2} \gg \gamma^{-1} M_2^{-1/2}$.

При выполнении приведенных неравенств затухание ССИ происходит в условиях, соответствующих лишь частичному усреднению магнитных

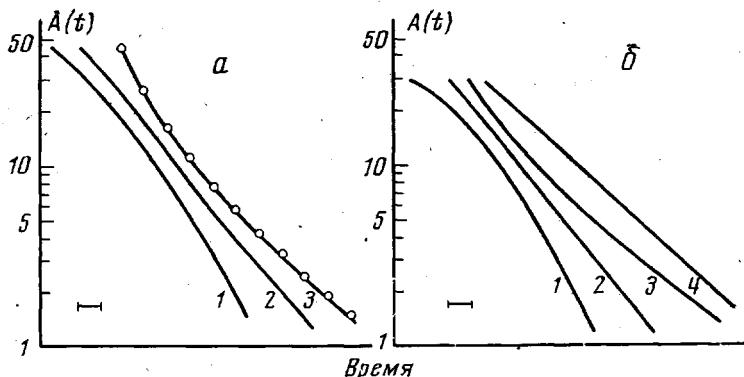


Рис. 1. Кривые ССИ для ПС (а) и ДОФ (б) при температурах: а — 110 (1); 130 (2) и 150° (3); б — -80 (1); -55 (2); -25 (3) и 0° (4); масштаб, указанный на графиках, соответствует: а — 10 (1); 20 (2) и 200 мксек (3); б — 5 (1); 20 (2) мксек и 1 (3); 5 мсек (4)

дипольных взаимодействий. Неусредненными могут остаться межмолекулярные взаимодействия. По-видимому, такая ситуация возможна в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, в расплавах, концентрированных растворах полимеров и вязких жидкостях, где наряду с быстрым (вращательным) движением имеются и медленные (например, поступательные). Это положение подтверждается недавними измерениями ядерной релаксации на ^{13}C в концентрированных растворах ПВХ, ПИБ и ПВС [7].

Поведение магнитного момента ядра μ' , рассматриваемого как классический диполь, помещенный в постоянное внешнее магнитное поле H_0 и локальное H_L , создаваемое за счет диполь-дипольных взаимодействий, описывается в лабораторной системе координат уравнением Ланжевена

$$\frac{d\mu'}{dt} = \gamma [\mu'_x (H_0 + H_L)] \quad (2)$$

где $H_L' = h_L' + h'$, а h' — быстро флукутирующее локальное магнитное поле со временем корреляции τ_{ki} , h' — локальное поле, характеризующее неусредненные диполь-дипольные взаимодействия.

Если в качестве корреляционной функции для h' использовать экспоненциальную, характеризующую парное взаимодействие спинов, считать, что случайные поля h' являются стационарными и изотропными и усреднить уравнение (2) по ансамблю случайных величин методом, изложенным в [8], то во вращающейся с частотой $\omega = \gamma H_0$ системе координат урав-

дения (2) записутся как

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\mu_x\rangle}{dt} + \frac{\langle\mu_x\rangle}{T_2} &= \gamma(\langle\mu_y\rangle h_z - \langle\mu_z\rangle h_y) \\ \frac{d\langle\mu_y\rangle}{dt} + \frac{\langle\mu_y\rangle}{T_2} &= \gamma(\langle\mu_z\rangle h_x - \langle\mu_x\rangle h_z) \\ \frac{d\langle\mu_z\rangle}{dt} + \frac{\langle\mu_z - \mu_0\rangle}{T_1} &= \gamma(\langle\mu_x\rangle h_y - \langle\mu_y\rangle h_x),\end{aligned}\quad (3)$$

где $\langle \rangle$ — символ усреднения по ансамблю, а

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_2} &= \frac{2}{3} \gamma^2 \bar{h}_1^2 \left(\tau_{k1} + \frac{\tau_{k1}}{1 + \omega^2 \tau_{k1}^2} \right) \\ \frac{1}{T_1} &= \frac{4}{3} \gamma^2 \bar{h}_1^2 \frac{\tau_{k1}}{1 + \omega^2 \tau_{k1}^2}\end{aligned}$$

Постоянные T_2 и T_1 , входящие в (3), характеризуют релаксацию поперечных и продольных компонент за счет быстро флюктуирующих локальных полей h_i .

Локальное поле h_i , характеризующее неусредненные диполь-дипольные взаимодействия, создается в данном месте ядерными спинами соседних молекул. Интересующий нас спин после действия 90° радиочастотного импульса некоторое время находится в осциллирующем затухающем поле, созданном соседями. Под влиянием этих затухающих полей каждая из компонент наблюдаемого нами спина релаксирует к своему равновесному значению. Соответственно стремятся к равновесным значениям и компоненты локального поля h_i , созданного соседями. Функция, описывающая релаксацию поля h_i , сложна [9] и для нашего случая вряд ли может быть получена точно. Поэтому в качестве грубого приближения опишем временное поведение h_x , h_y и h_z функциями вида

$$h_x = H_x e^{-t/T_L}, \quad h_y = H_y e^{-t/T_L}, \quad h_z = H_z e^{-t/T_L} + B(t), \quad (4)$$

где постоянная T_L определяется скоростью релаксации, идущей как за счет быстрого, так и медленного движения. Функция $B(t)$ характеризует медленное восстановление продольной компоненты h_z за счет действия случайных полей. Можно считать, что за время наблюдения ССИ $B(t) \approx 0$, а H_x , H_y , H_z имеют различные величины для различных точек образца.

Представив компоненты $\langle\mu_x\rangle$ и $\langle\mu_y\rangle$ системы (3) в виде

$$\langle\mu_x\rangle = \mu_x^*(t) e^{-t/T_L}, \quad \langle\mu_y\rangle = \mu_y^*(t) e^{-t/T_L} \quad (5)$$

и подставляя выражения (4) и (5) в (3), получим

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_x^*}{dt} - \gamma H_z e^{-t/T_L} \mu_y^* &= -\gamma H_y \langle\mu_z\rangle \\ \frac{d\mu_y^*}{dt} + \gamma H_z e^{-t/T_L} \mu_x^* &= \gamma H_x \langle\mu_z\rangle\end{aligned}\quad (6)$$

Решение системы (6) с правой частью, равной нулю, можно записать в виде

$$\mu_x^* = c_1 \sin \Omega(t) + c_2 \cos \Omega(t) \quad (7)$$

$$\mu_y^* = c_1 \cos \Omega(t) - c_2 \sin \Omega(t),$$

где $\Omega(t) = \gamma H_z T_2 (1 - e^{-t/T_L})$.

Путем вариации постоянных c_1 и c_2 получим

$$c_1 = \int_0^t (-\gamma H_y \langle \mu_z \rangle \sin \Omega(t') + \gamma H_x \langle \mu_z \rangle \cos \Omega(t')) dt' + \mu_0$$

$$c_2 = \int_0^t (-\gamma H_y \langle \mu_z \rangle \cos \Omega(t') - \gamma H_x \langle \mu_z \rangle \sin \Omega(t')) dt'$$

В качестве первого приближения для $\langle \mu_z \rangle$ воспользуемся решением системы (3) для случая, когда компоненты локального поля h_x , h_y , h_z имеют постоянные значения. Из теории нестационарных ЯМР-процессов [9] известно, что поведение продольной компоненты намагниченности в течение переходного периода можно представить в виде функции $\mu_z = \mu_z(H_t)$, где $H_t = \sqrt{H_x^2 + H_y^2}$.

Если предположить, что распределение каждой из величин H_q ($q=x, y, z$) соответствует гауссовой функции

$$f(H_q) = \frac{T_q}{\sqrt{2\pi}} e^{-(\gamma H_q T_q)^2/2}, \quad (8)$$

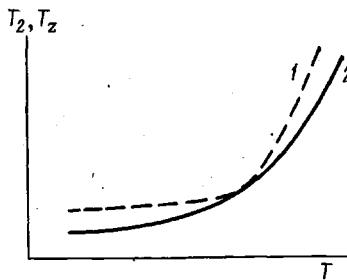


Рис. 2. Возможные температурные зависимости T_z (1) и T_2 (2)

где $T_q = 1/\gamma \sqrt{\bar{H}_q^2}$, \bar{H}_q^2 — среднеквадратичное значение величины H_q , то усреднение коэффициентов c_1 и c_2 по ансамблю значений H_x и H_y , выполняемое в полярной системе координат с помощью (8), показывает, что

средние значения c_1 и c_2 равны соответственно μ_0 и нулю. Проводя усреднение (7) по H_z и подставляя полученные средние c_1 и c_2 , получаем для макроскопической намагниченности

$$M_x = 0, \quad \frac{M_y}{M_0} = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{T_2}{T_z} \right)^2 (1 - e^{-t/T_L})^2} \cdot e^{-t/T_2}, \quad (9)$$

причем $A(t) = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$. Здесь M_0 — равновесное значение намагниченности, а

$$T_z = 1/\gamma \sqrt{\bar{H}_z^2},$$

причем в грубом приближении можно считать, что

$$T_L^{-1} \approx T_2^{-1} + T_z^{-1} \quad (10)$$

Анализ выражения (9) показывает, что: 1) в случае $T_2 \leq T_z/3$ (или $T_2 \ll T_z$) роль первой экспоненты невелика и с точностью лучше 10% $A(t) \sim \exp(-t/T_2)$; 2) при $T_2 \approx T_z$ форма $A(t)$ более сложная и напоминает кривые 3 рис. 1, а и б.

Наблюдавшееся экспериментально изменение формы ССИ в ПС с увеличением T (рис. 1, а, кривые 2 и 3) можно рассматривать как осуществление случая 1 для $T=130$ и случая 2 для 150° при следующих выбранных параметрах: $T_2=350$, $T_z=240$ и $T_L=100$ мксек, которые грубо удовлетворяют условию (10). Осуществление соотношения $T_2 \leq T_z/3$ вблизи температуры стеклования возможно, так как T_2 и T_z описывают по сути дела вклад в релаксацию от внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Последние в области начала молекулярных движений обычно меньше первых [10]. Температурные изменения ССИ в ДОФ (рис. 1, б, кривые 2—4).

делаются понятными, если предположить, что зависимость T_2 и T_z от T может быть представлена в виде кривых рис. 2, что физически оправдано.

Авторы выражают искреннюю благодарность Т. Н. Хазановичу за ценную дискуссию и ряд высказанных замечаний.

Казанский государственный университет
Чувашский государственный университет

Поступила в редакцию
24 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Высокомолек. соед., *B16*, 737, 1974.
3. H. Sillescu, J. Chem. Phys., *54*, 2110, 1971.
4. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., *60*, 2440, 1974.
5. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., *59*, 301, 1962.
6. H. J. Zachmann, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, *43*, 111, 1973.
7. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, Makromolek. Chem., *168*, 163, 1973.
8. В. И. Кляцкин, В. И. Татарский, Успехи физ. наук, *110*, 502, 1973.
9. А. Леше, Ядерная индукция, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 90.
10. И. Я. Слоним, Успехи химии, *31*, 609, 1962.