

УДК 541.64:539.199:543.422.23

**ВЛИЯНИЕ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ
НА ЗАТУХАНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ
В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н.

Импульсными методами ЯМР изучено изменение формы затухания поперечной намагниченности (ЗПН) в полибутадиене, полизобутилене и натуральном каучуке в интервале от температуры стеклования полимера до 200°, а в полизиленгликоле при 75° в зависимости от молекуллярной массы. Для описания полученных закономерностей введена простая модель, в которой релаксация вызвана случайными локальными полями, причем поля имеют два компонента — быстро и медленно флюктуирующие. Кроме того, предполагается, что флюктуации представляют собой гауссов марковский случайный процесс. Полученные соотношения удовлетворительно описывают все экспериментальные кривые ЗПН.

Затухание поперечной ядерной намагниченности в полимерах в высокоэластическом или вязкотекущем состояниях (при температурах выше температуры стеклования или плавления) изучается уже много лет, однако до сих пор не выяснен вопрос, какая информация о строении и молекуллярном движении содержится в кривых затухания поперечной намагниченности. Основное отличие поперечной релаксации в полимерных жидкостях от релаксации в низкомолекулярных, даже очень вязких, заключается в неэкспоненциальности затухания. Во многих случаях затухание поперечной намагниченности (ЗПН) удается описать суммой экспонент вида

$$A(t) = \sum_i p_i \exp(-t/T_{2i}), \quad (1)$$

причем было обнаружено [1], что степень неэкспоненциальности (кривизна в координатах $\ln A - t$) зависит от температуры и молекуллярно-массового распределения. В работах [2, 3] сообщалось о наблюдении в аморфных полимерах значительно выше T_c неэкспоненциальности противоположного знака, для описания которой формулой (1) пришлось бы предположить, что некоторые веса отрицательны. Такая выпуклая кривая ЗПН типична для твердых тел, и появление ее в области высокоэластичности весьма неожиданно.

Для того чтобы выяснить, при каких условиях наблюдается та или иная форма ЗПН, в предлагаемой работе исследовано затухание поперечной намагниченности в широком интервале температур для ряда полимеров и сделана попытка дать простое количественное описание обнаруженных особенностей.

Эксперимент проводили на импульсном ЯМР-релаксометре, описанном в работе [4], на резонансной частоте протонов 21 MHz в интервале температур $-80 - +200^\circ$. В зависимости от температуры измеряли либо спад сигнала свободной индукции, либо спад огибающей амплитуд спинового эха в последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$. Границы применимости различных методик изучения ЗПН в полимерах обсуждались раньше [3].

Измерения температурных зависимостей формы ЗПН проведены на промышленных образцах полибутиадиена (ПБД, $M_w \sim 10^5$), полизизобутилена (ПИБ, $M_w \sim 2 \cdot 10^5$) и натурального каучука (НК, $M \sim 10^6$). Все образцы перед исследованием были очищены переосаждением по стандартной методике.

Чтобы избежать влияния кристаллизации ПБД и НК при низких температурах, образцы быстро охлаждали в парах жидкого азота до нужной температуры и спад сигнала свободной индукции фиксировали за время, много меньшее полупериода кристаллизации. Кроме того, была изучена зависимость формы ЗПН от молекулярного веса при постоянной температуре. Для этого были использованы фракционированные образцы полиэтиленгликоля (ПЭГ) с $M_w = 2 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$, $2 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^4$, $6 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^6$.

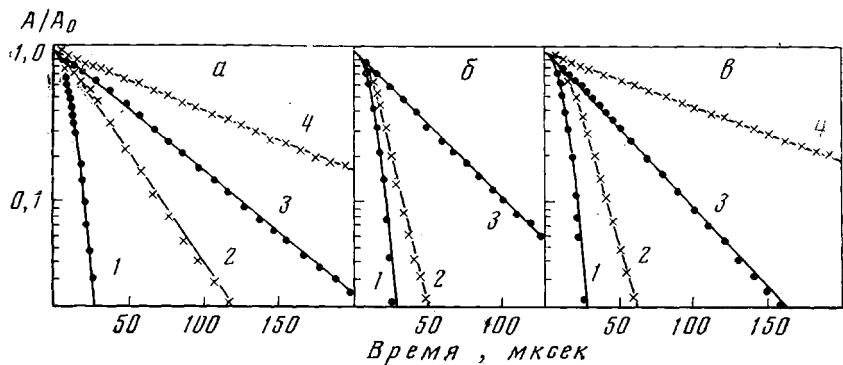


Рис. 1. Экспериментальные точки и теоретические кривые затухания поперечной намагниченности в низкотемпературной области для ПИБ (а), НК (б) и ПБД (в) при температуре измерений:

а: -50 (1); 0 (2); 10 (3) и 20° (4); б: -60 (1); -30 (2); -20° (3); в: -90 (1); -60 (2); -50 (3) и -40° (4)

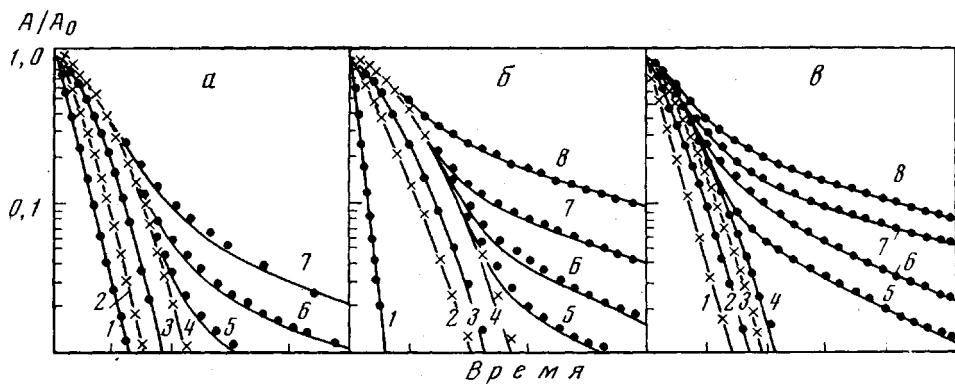


Рис. 2. Экспериментальные точки и теоретические кривые затухания поперечной намагниченности в средне- и высокотемпературных областях для ПИБ (а), НК (б) и ПБД (в). Числа делений на оси времени в мсек и температуры соответственно равны:

а: $0,2, 20^\circ$ (1); $0,4, 40^\circ$ (2); $1, 80^\circ$ (3); $1,6, 120^\circ$ (4); $2, 160^\circ$ (5); $2,5, 180^\circ$ (6); $3,4, 200^\circ$ (7); б: $0,2, -20^\circ$ (1); $0,4, -10^\circ$ (2); $0,4, 0^\circ$ (3); $0,75, 20^\circ$ (4); $1, 40^\circ$ (5); $1,5, 60^\circ$ (6); $2, 100^\circ$ (7); в: $0,2, -40^\circ$ (1); $0,4, -30^\circ$ (2); $0,5, -20^\circ$ (3); $0,8, 0^\circ$ (4); $1,48, 20^\circ$ (5); $2, 40^\circ$ (6); $2,9, 120^\circ$ (7); $8, 180^\circ$ (8)

На рис. 1, 2 представлены формы ЗПН для ПБД, ПИБ и НК в интервале температур от стандартной T_c полимера до 200° . Из рисунков видно, что для всех трех полимеров формы ЗПН изменяются с температурой одинаково. Исследованный интервал температур условно можно разделить на три области:

1) низкотемпературную — где форма ЗПН изменяется от гауссовой до экспоненциальной, что соответствует лоренцевой форме линии ЯМР

(рис. 1), характерной для жидкостей; 2) среднетемпературную — аномальное изменение формы ЗПН от экспоненциальной до гауссовоподобной (рис. 2), что соответствует появлению отрицательных p_i в соотношении (1) и 3) высокотемпературную — на фоне гауссовоподобного спада появляется экспоненциальный «хвост» (рис. 2), и при дальнейшем увеличении температуры форма ЗПН стремится к такой, которая описывается соотношением (1) с положительными p_i .

На рис. 3 представлены формы ЗПН в расплавах ПЭГ в зависимости от молекулярного веса. Видно, что с увеличением M_w форма ЗПН отклоняется от экспоненциальной и при больших M_w становится аналогичной форме, наблюдаемой в каучуках в высокотемпературной области. Следует отметить, что аналогичные измерения проведены для ПЭ и ПС, и так же, как и сообщавшихся ранее экспериментах [1, 5], не обнаружено области, где форма ЗПН при температурах много выше T_c была бы близка к гауссовой. И только в образцах с очень высоким $M \geq 3 \cdot 10^6$ наблюдали небольшое отклонение начального участка ЗПН в сторону «гауссости». Отсюда следует, что форма ЗПН достаточно сильно зависит от природы и молекулярного веса полимера, а следовательно, содержит информацию об особенностях высокомолекулярного состояния вещества.

Наиболее серьезная попытка количественного описания поведения поперечной намагниченности в полимерах в высокоэластическом состоянии была предпринята Коэн-Аддадом [6]. Он предположил, что долгоживущие зацепления не дают тепловому движению полностью усреднить диполь-дипольное взаимодействие. При этом форма линии и спад сигнала свободной индукции будут содержать «твердотельную» составляющую. Это предположение было качественно подтверждено в различных экспериментах [3, 7–9]. Однако эту теорию сам автор не считает строгой; она применима только к полимерам, в которых основной вклад в форму линии дают взаимодействия изолированных пар ядер, а времена жизни зацеплений много больше времени поперечной релаксации. Кроме того, соотношения теории Коэн-Аддада очень громоздки.

Мы, чтобы получить наиболее простое описание, предположим, что релаксация вызывается изотропными локальными полями, флуктуации которых представляют собой гауссов марковский случайный процесс. Предположим также, что локальное поле состоит из двух независимых компонентов — быстрого и медленного

$$\mathbf{h}(t) = \mathbf{h}_s(t) + \mathbf{h}_m(t) \quad (2)$$

Медленный компонент играет роль неусредненного взаимодействия, так как при усреднении по интервалу времени, большему по сравнению с τ_s — временем корреляции быстрого процесса, и меньшему по сравнению с τ_m — временем корреляции медленного, $\mathbf{h} \approx \mathbf{h}_m$. Как известно (например, [10]), временные корреляционные функции гауссовых марковских процессов имеют вид

$$\langle \mathbf{h}_m(t) \mathbf{h}_m(0) \rangle = \langle h_m^2 \rangle \exp(-t/\tau_m) \quad (3)$$

$$\langle \mathbf{h}_s(t) \mathbf{h}_s(0) \rangle = \langle h_s^2 \rangle \exp(-t/\tau_s),$$

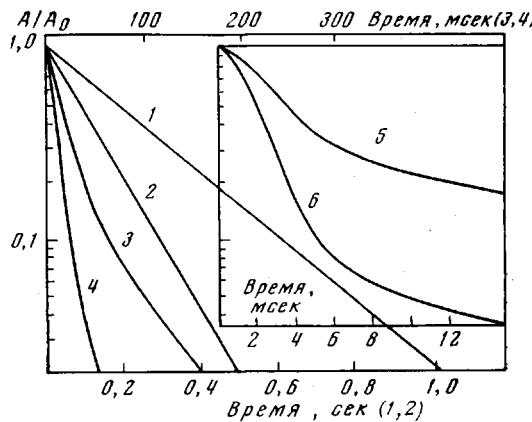


Рис. 3. Экспериментальные зависимости ЗПН в ПЭГ от молекулярного веса при 75°:
 1 — $2 \cdot 10^3$, 2 — $6 \cdot 10^3$, 3 — $20 \cdot 10^3$, 4 — $40 \cdot 10^3$, 5 — $6 \cdot 10^5$, 6 — $4 \cdot 10^6$

где угловые скобки означают усреднение по реализациям случайного процесса. Мы не будем вводить ограничений на величины τ_s и τ_f . Когда времена корреляции сравнимы с характерными временами поперечной релаксации, для описания ЗПН должен быть применен так называемый метод случайных траекторий (например, [11]).

С учетом того, что в нашем эксперименте постоянное поле много больше локальных полей, форма ЗПН с хорошей точностью дается соотношением [12]

$$A(t) = \left\langle \cos \left[\gamma \int_0^t h_z(t') dt' \right] \right\rangle \exp(-t/T_2'), \quad (4)$$

где γ — гиromагнитное отношение, $1/T_2'$ — вклад в скорость спин-спиновой релаксации несекулярных взаимодействий (поперечных локальных полей $h_x(t)$ и $h_y(t)$). В результате усреднения выражения (4) по реализациям гауссова случайного процесса, описанного, например, в работе [11], получаем для ЗПН

$$A(t) = \exp \left\{ -\overline{\Delta\omega^2} [q^2 \tau_s^2 f(t/\tau_s) + (1-q) \tau_f^2 f(t/\tau_f)] - \frac{t}{T_2'} \right\}, \quad (5)$$

где $\overline{\Delta\omega^2} = \gamma^2 \langle h^2 \rangle$ — второй момент жесткой решетки в частотных единицах, $q = \langle h_s^2 \rangle / \langle h^2 \rangle$, $f(x) = x - 1 + \exp(-x)$. Отметим, что величина q при высоких температурах должна быть много меньше 1, так как в противном случае наблюдался бы соответствующий медленным движениям минимум на температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации.

Разумеется, принятые предположения позволяют нам претендовать только на самое грубое описание релаксации. Действительно, так как гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия представляет собой нелинейную функцию координат вектора, соединяющего взаимодействующие ядра, то случайный процесс флюктуаций взаимодействия, вообще говоря, не гауссов [11, 12]. Далее, в полимерах существует широкий спектр времен корреляций, и в уравнение (2) может входить большой набор локальных полей.

В реальной системе должно существовать также распределение величин неусредненного диполь-дипольного взаимодействия, т. е. распределение величин q . Стремясь к предельной простоте, предположим, что существует только два значения: равное и не равное нулю.

Если принять, что медленные поля отражают наличие зацеплений (физических узлов), то звенья, для которых $q=0$, принадлежат цепям, не включенными в сетку зацеплений, или свободным концам макромолекул, а звенья с $q \neq 0$ — звенья цепей, участвующих тем или иным способом в зацеплениях. Обозначив долю звеньев, для которых $q \neq 0$ через p , запишем выражение для ЗПН в виде суммы

$$A(t) = \exp \left(-\frac{t}{T_2'} \right) \{ p \exp[-\overline{\Delta\omega^2} \{ q \tau_s^2 f(t/\tau_s) + (1-q) \tau_f^2 f(t/\tau_f) \}] + (1-p) \exp[-\overline{\Delta\omega^2} \tau_f^2 f(t/\tau_f)] \} \quad (6)$$

При $q=1$ уравнение (6) представляет собой соотношение Миаки [13] в частном случае, когда спектр времен корреляции состоит из двух времен.

Так как при малых x $f(x) \approx x^2/2$, то при температурах настолько низких, что $\tau_f \gg \tau_e$ — времени наблюдения ЗПН (эффективного времени поперечной релаксации), выражение (6) переходит в простую гауссову форму

$$A(t) = \exp \left(-\frac{1}{2} \overline{\Delta\omega^2} t^2 \right) \quad (7)$$

(здесь учтено, что $1/T_2' \ll \sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}$). Формула (7) хорошо описывает кривые 1 на рис. 1, т. е. применима в области стеклования.

Как уже упоминалось выше, в высокотемпературной области q должно быть малым. Оказалось, что и в низкотемпературной области получается хорошее согласие с экспериментом при $q \ll 1$. Тогда при выполнении условия $\tau_f \gg q\tau_e$ из формулы (6) следует

$$A(t) = \exp [-\overline{\Delta\omega^2}\tau_f^2 f(t/\tau_f) - 1/T_2'] \quad (8)$$

Из рис. 1 видно, что это простое выражение хорошо описывает всю низкотемпературную область фактически с одним подгоночным параметром. Действительно, из кривых 1 определяется второй момент, который мы считаем независящим от температуры (значения $\overline{\Delta\omega^2}$ приведены в

Таблица 1

Параметры кривых 1—4 рис. 2

Кривая, №	ПИБ, $\overline{\Delta\omega^2} = 9 \cdot 10^8$ сек $^{-2}$			НК, $\overline{\Delta\omega^2} = 10^{10}$ сек $^{-2}$			ПБД, $\overline{\Delta\omega^2} = 10^{10}$ сек $^{-2}$		
	T, °C	$q \cdot 10^4$	T_2 , мсек	T, °C	$q \cdot 10^4$	T_2 , мсек	T, °C	$q \cdot 10^4$	T_2 , мсек
1	20	—	0,11	-20	—	0,045	-40	—	0,12
2	40	2,0	0,38	-10	3,0	0,22	-30	2,0	0,46
3	80	0,5	2,2	0	1,4	1,1	-20	1,2	0,9
4	120	0,17	5,7	20	0,44	4,7	0	0,5	4,0

табл. 1); в области перехода от гауссового спада к экспоненциальному членом $1/T_2'$ можно пренебречь и варьировать только τ_f . Кривые 2 на рис. 1 проведены при значениях $\tau_f = 3,6$ мксек для ПИБ, 9 мксек для НК и ПБД, а кривые 3 при значениях $\tau_f = 2$ мксек для ПИБ и 2,4 мксек для ПБД. Граница между низко- и среднетемпературными областями отвечает условию $q\tau_e \ll \tau_f \ll \tau_e \sim (\overline{\Delta\omega^2})^{1/2}$. При этом (8) переходит в

$$A(t) = \exp (-t/T_2), \quad (9)$$

где

$$T_2^{-1} = \overline{\Delta\omega^2}\tau_f + 1/T_2' \quad (10)$$

и ЗПН становится простой экспонентой.

При еще более высоких температурах, когда нарушается условие $\tau_f \gg q\tau_e$, соотношение (6) переходит в

$$A(t) = (1-p)A_a(t) + pA_b(t), \quad (11)$$

где

$$A_a(t) = \exp (-t/T_2) \quad (12)$$

$$A_b(t) = \exp [-q\overline{\Delta\omega^2}\tau_s^2 f(t/\tau_s) - t/T_2] \quad (12')$$

В среднетемпературной области $\tau_s \gg \tau_e$, и формула (12') переходит в

$$A_b(t) = \exp \left(-\frac{1}{2} \overline{\Delta\omega^2} t^2 - t/T_2 \right) \quad (13)$$

Оказалось, что среднетемпературная область хорошо описывается уравнениями (11) и (13) при $p=1$. Так как в этой области $q\overline{\Delta\omega^2}\tau_e \approx T_2^{-1}$, т. е. $A_a(t)$ меняется не намного медленнее $A_b(t)$, то отличие p от единицы заметить трудно. При более высоких температурах $\tau_s \ll \tau_e$ и

$$A_b(t) = \exp [-(q\overline{\Delta\omega^2}\tau_s + 1/T_2')t] \quad (14)$$

В высокотемпературной области, где на кривых ЗПН появляется «хвост», анализ эксперимента усложняется. Дело в том, что наблюдаемый в эксперименте «хвост» далеко не всегда экспоненциален, а скорее всего представляет собой сумму нескольких экспонент. Особенно эта неэкс-

иенциальность становится заметной при наиболее высоких температурах. Следует также учитывать и то, что неэкспоненциальность проявляется на больших временах, где величина сигнала составляет всего 0,01–0,05 первоначальной, что сильно увеличивает возможность экспериментальных ошибок.

В соответствии с формулой (12), анализ эксперимента проводим в допущении экспоненциальности «хвоста», что позволяет определить T_2 и

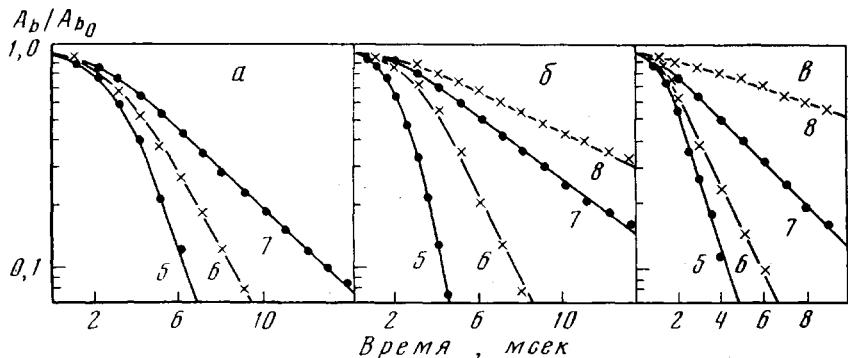


Рис. 4. Вклад медленных движений в затухание поперечной намагниченности в высокотемпературной области для ПИБ (a), НК (б) и ПВД (с).
Номера кривых соответствуют кривым рис. 2

выделить « b »-компонент. На рис. 4 представлены кривые, полученные делением « b »-компонента на $\exp(-t/T_2)$ и отражающие вклад медленных движений. Из рис. 4 видно, что форма кривых подобна кривым, приведенным на рис. 1 для низкотемпературной области, и хорошо описывается уравнением (12) с параметрами q , τ_s и T_2 , приведенными в табл. 2.

Таблица 2

Параметры кривых 5–8 рис. 2

Кривая, №	ПИБ					НИК	
	T , °C	$q \cdot 10^4$	τ_s	T_2	p	T , °C	$q \cdot 10^4$
			мсек	мсек			
5	160	0,09	—	7,8	0,96	40	0,28
6	180	0,016	2,9	13,7	0,94	60	0,19
7	200	0,014	2,0	21,0	0,86	100	0,1
8						200	0,05

Таблица 2 (продолжение)

Кривая №	НИК			ПВД			
	τ_s	T_2	p	T , °C	$q \cdot 10^4$	τ_s	T_2
	мсек	мсек		мсек		мсек	
5	—	6,7	0,98	20	0,7	1,3	6,2
6	—	8,0	0,86	40	0,5	1,0	9,0
7	3,6	12,0	0,80	120	0,25	1,3	19,0
8	2,4	40,0	0,67	180	0,04	2,4	58,0

«Странная» температурная зависимость τ_s определяется как неточностями обработки, так и не учтенным в теории спектром времен корреляции.

Во всех случаях параметры находили методом наименьших квадратов на ЭВМ М222М.

Из табл. 2 и рис. 2 (кривые 7, 8) видно, что при $q \sim 10^{-6}$ аномальная, гауссоподобная форма ЗПН почти незаметна. Отсутствие аномальной фор-

мы ЗПН в ПС, ПЭ, ПВХ и некоторых других можно объяснить малостью величины неусредненного взаимодействия.

Таким образом, чрезвычайно упрощенная модель, предложенная здесь, удовлетворительно описывает форму ЗПН в широкой области температур и показывает, что многие особенности ЗПН обусловлены медленными движениями, характерные времена которых на много порядков больше времен локальных движений, ответственных за спин-решеточную релаксацию. Анализ формы ЗПН с помощью предложенных соотношений позволяет определить время τ_f при температурах, когда $\tau_f \sim (\Delta\omega^2)^{-1/2}$, и время τ_s , когда $\tau_s \sim (q\Delta\omega^2)^{-1/2}$. Короткое время τ_f , по всей видимости, характеризует сегментальное движение (стеклование). Возможно, что длинное время τ_s связано с так называемым переходом жидкость — жидкость [14, 15]. Пока еще нельзя сказать, какова природа медленных движений. Это может быть или процесс проскальзывания зацеплений, или распада и образования физических узлов, или вращения микромолекул как целого. В пользу первого предположения говорит то, что медленные движения проявляются только в полимерах с молекулярной массой, много большей M_k — критической молекулярной массы отрезков цепей между зацеплениями. Как правило, в гибкоцепных полимерах $M_k \sim 10^4$ (например, [16]). Для решения вопроса о природе медленных движений необходимы дальнейшие исследования зависимостей формы ЗПН от молекулярной массы и сопоставление с данными других методов.

Авторы благодарны А. Разинову за помощь в расчетах на ЭВМ.

Казанский химико-технологический
инstitut им. С. М. Кирова
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Mc. Call, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., 30, 1272, 1959; J. G. Powles, K. Luszczynsky, Physica, 25, 455, 1959; J. G. Powles, A. Hartland, E. Kail, J. Polymer Sci., 55, 361, 1961; D. W. Mc. Call, D. G. Douglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962; В. Д. Федотов, В. И. Ионкин, Ж. теорет. и эксперим. химии, 4, 134, 1967; В. А. Шевелев, Г. П. Белов, М. П. Платонов, Е. Р. Ярда, Высокомолек. соед., A18, 625, 1976.
2. В. Д. Федотов, Кандидатская диссертация, Казань, КГУ, 1969; R. Lenk, Physica, 60, 159, 1972; Y. Martin-Borret, J. P. Cohen-Addad, J. P. Messa, J. Chem. Phys., 58, 1701, 1973.
3. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Докл. АН СССР, 224, 891, 1975.
4. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, вып. 5, Казань, 1974, стр. 73.
5. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Высокомолек. соед., B16, 737, 1974; В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Высокомолек. соед., A19, 281, 1977.
6. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440, 1974.
7. D. Doskocilova, B. Schneider, J. Trekoval, Collect. Czechosl. Chem. Com., 39, 2943, 1974.
8. H. Benoit, M. Rabi, Chem. Phys. Letters, 21, 466, 1973.
9. J. P. Cohen-Addad, Phys. Revs. Letters, 33, 940, 1974.
10. M. C. Wang, G. E. Uhlenbeck, Revs Mod. Phys., 17, 323, 1945.
11. И. В. Александров, Теория магнитной релаксации, гл. VI, «Наука», 1975.
12. Н. Н. Корст, Т. Н. Хазанович, Ж. эксперим. и теорет. физики, 45, 1523, 1963.
13. A. Miyaka, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
14. R. F. Boyer, J. Polymer Sci., C 14, 267, 1966; Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 305.
15. Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Н. С. Гаштольд, Высокомолек. соед., A12, 1333, 1970.
16. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.

**INFLUENCE OF SLOW MOLECULAR MOTIONS ON THE DECAY
OF TRANSVERSE NUCLEAR MAGNETIZATION IN AMORPHOUS POLYMERS**

Fedotov V. D., Chernov V. M., Khazanovich T. N.

Summary

The evolution of the transverse magnetization decay in polybutadiene, polyisobutylene and natural rubber in the range from the glass-transition temperature to 200° and in poly(ethylene glycol) at 75° as affected by the molecular mass M_w has been studied by the pulse NMR method. The study has been carried out on fractionated poly(ethylene glycol) samples with $M_w=2\times 10^3-4\times 10^6$. The results are described with the use of a simple model in which relaxation was caused by random local fields having two components: one fluctuating fast and the other slowly. Fluctuation is assumed to be a Gaussian-Markovian process. The relationships obtained describe satisfactorily all experimental curves of the transverse magnetization decay.