

УДК 541.64:538.521

**СПАД СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ
В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

Скирда В. Д., Маклаков А. И., Шнайдер Х.

Проведено экспериментальное исследование формы спада свободной индукции (СИ) в образцах ПВХ с различными молекулярными массами в высокоэластическом состоянии. Обнаружено, что форма СИ отличается от формы, предсказываемой моделью вращательного броуновского движения с одним временем корреляции. Для теоретического описания формы СИ предпринята попытка использовать существующую теорию, предполагающую анизотропность движения полимерной цепи.

Как указывалось в работе [1], спад свободной индукции (СИ) в ряде полимеров, находящихся при температурах выше температуры стеклования T_c , не описывается простым экспоненциальным законом вида

$$A(t) \sim \exp(-t/T_2), \quad (1)$$

где T_2 — время поперечной ядерной релаксации, t — время наблюдения.

Анализ имеющихся результатов [1–8] позволяет указать, по крайней мере, четыре причины, приводящие к отклонению $A(t)$ от экспоненциальности (1) в случае, когда ядерная спин-система может рассматриваться как состоящая из изолированных пар спинов: 1) наличие распределения времен корреляции τ_k молекулярного движения [2, 3], что может являться следствием полидисперсности полимера [4, 5] или его гетерофазности [6]; 2) неэкспоненциальный вид функции корреляции молекулярного движения, возникающий, например, из-за флуктуаций плотности [7], 3) существование сравнительно медленно флуктуирующих локальных магнитных полей, возникающих при изотропном, но медленном молекулярном движении [1]. Причем наличие их обусловлено значительным вкладом межмолекулярных взаимодействий в поперечную релаксацию; 4) существование медленно флуктуирующих локальных магнитных полей, связанных с анизотропией движения изолированной пары ядер [8].

Если первые три причины неэкспоненциальности $A(t)$ изучены экспериментально и теоретически, то серьезной проверки последней гипотезы до сих пор не было проведено.

Цель настоящего исследования — изучение СИ при $T > T_c$ для ПВХ и проверка справедливости последнего предположения на примере этого полимера. Нужно отметить, что ПВХ не является идеальной моделью совокупности изолированных пар ядер. Однако вследствие крайней важности этого полимера мы предприняли попытку использовать это упрощенное представление для описания формы СИ.

В качестве объектов исследования использовали нефракционированные, суспензионные образцы ПВХ с константами Фикентчера $K=55, 65$ и 85 , что соответствует средневесовым молекулярным массам, равным $70\,000, 140\,000, 360\,000$, и отношениям M_w/M_n равным $2, 2,55$ и $4,4$ соответственно. Степень кристалличности, определенная методом дифракции рентгеновых лучей, составляла $7\text{--}8\%$. T_c исследуемых образцов, определенная из данных ЯМР, равна $\sim 100^\circ$. Кроме того, исследовали полностью аморфный, хлорированный ПВХ (ХПВХ) с $T_c \sim 130^\circ$.

СИ наблюдали на лабораторном импульсном ЯМР-спектрометре на протонах после воздействия на спин-систему одиночным 90°-ным радиочастотным импульсом на частоте 16,5 МГц. Длительность импульса составляла 2 мксек, время восстановления чувствительности приемного тракта 6 мксек. Измерения проводили при температурах, на 40° превышающих T_c исследуемых образцов. Разница температур по образцу не превышала 1°.

На рис. 1 приведен вид СИ для всех образцов ПВХ при температуре 140° и ХПВХ при 170°. Видно, что все они неэкспоненциальны и представляют собой monotонно гладкие кривые, вогнутые к началу координат. Для количественной оценки степени отклонения формы СИ от экспоненциального закона (1) был введен параметр неэкспоненциальности L в виде

$$L = 1 : \frac{T_2^{2e} - T_2^e}{T_2^e} : \frac{T_2^{3e} - T_2^{2e}}{T_2^{2e} - T_2^e}$$

где T_2^e , T_2^{2e} и T_2^{3e} — характеристические времена поперечной релаксации, в течение которых амплитуда СИ уменьшается по сравнению с начальной

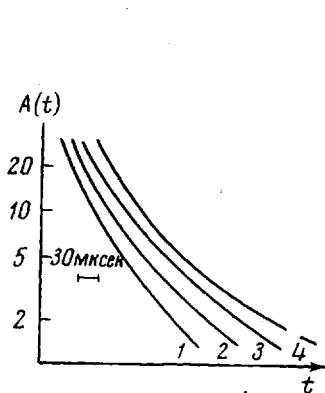


Рис. 1

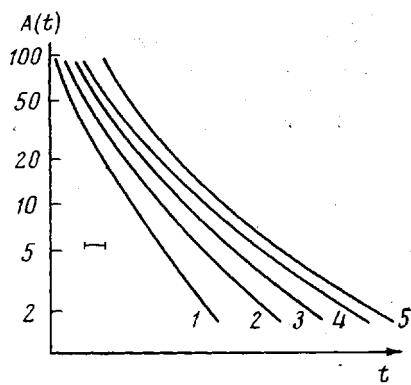


Рис. 2

Рис. 1. Вид СИ для образцов ПВХ с $K=85$ (1), 65 (2) и 55 (3) при 140° и ХПВХ (4) при 170°

Рис. 2. Теоретические зависимости $A(t)$, рассчитанные для ПВХ по уравнениям (2) и (3) при 413° К для $N=2000$ и $n=50$ (1), 200 (2), 400 (3); $n=200$ и $N=4000$ (4) и 6000 (5). Для всех кривых $\eta=0,1 \cdot 10^{-4}$ см. Масштаб на рисунке соответствует 40 (1-3) и 30 мксек (4, 5)

в e , $2e$ и $3e$ раз соответственно. Для экспоненциального СИ, очевидно, $L=1:1:1$. Значения L , определенные для экспериментальных СИ при $T=T_c+40^\circ$, приведены ниже.

Образец	ПВХ-55	ПВХ-65	ПВХ-85	ХПВХ
L	1,0:1,42:1,36	1,0:1,43:1,30	1,0:1,41:1,38	1,0:1,50:1,41

Видно, что величина L в пределах точности измерений практически одинакова для всех изученных образцов. Она не зависит ни от ММ, ни от ММР, ни от наличия кристалличности в образце. Выбор температуры, при которой проводится сравнение L , обусловлен тем, что, как следует из уравнения Вильямса — Ланделла — Ферри, при одинаковом удалении образца от T_c его релаксационная характеристика не должна зависеть от химической природы полимера.

Как было показано ранее [3], подбором распределения времен корреляции молекулярного движения τ_k можно добиться достаточно хорошего описания экспериментально полученных СИ, в том числе и в ПВХ. Однако вводимые распределения и их параметры зачастую являются только математическим формализмом для согласования теории с экспериментом и в большинстве случаев не имеют четкой физической интерпретации.

Отсутствие зависимости параметра L от K указывает на то, что полидисперсность образцов не является в нашем случае главной причиной неэкспоненциальности СИ. Сравнение вида $A(t)$ для ПВХ и ХПВХ (см. выше и рис. 1) позволяет считать, что небольшая гетерофазность полимеров, обнаруженная рентгеноструктурным методом, не может определить сложный характер СИ.

В ряде полимеров экспериментально наблюдаемые кривые СИ могут быть объяснены наличием сравнительно медленно флуктуирующих локальных магнитных полей при изотропном молекулярном движении [1]. Однако такая интерпретация связана с введением ряда произвольных констант, на что указывалось в [1] и здесь рассматриваться не будет.

Попытаемся объяснить сложный вид СИ в ПВХ существованием медленно флуктуирующих локальных магнитных полей, обусловленных анизотропией сегментального движения [8]. Термин «медленно флуктуирующие локальные поля» означает, что существенное изменение локального магнитного поля происходит с характеристическим временем, большим или сравнимым с временем поперечной релаксации в системе. С математической точки зрения наличие таких локальных полей обусловлено не полным усреднением диполь-дипольного взаимодействия анизотропным движением пары ядер. Параметром, характеризующим неусредненную часть гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия, является величина [8]

$$\Delta = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar}{b^3} \overline{\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle},$$

где γ — гиromагнитное отношение протона, \hbar — постоянная Планка, θ — угол между межъядерным вектором b и направлением постоянного магнитного поля H_0 , $\langle \rangle$ — усреднение по анизотропному движению, черта — усреднение по ансамблю. В дальнейшем мы сохраним все обозначения работы [8].

Факт $\Delta \neq 0$ может быть обнаружен экспериментально воздействием на спин-систему определенными многоимпульсными последовательностями [9–11]. Нами была использована импульсная программа WHN-4 [10] ($90^\circ - \tau - 90^\circ - 2\tau - 90_x^\circ - \tau - 90_y^\circ - 2\tau - 90_y^\circ - \tau - \dots$) с $\tau = 7$ мксек, которая эффективно усредняет диполь-дипольные взаимодействия между одинаковыми ядрами [11]. Для всех изученных образцов времена поперечной релаксации $T_{2\phi}$, определенные из огибающих эхо в последовательности WHN-4, значительно превышали характеристические времена T_2^e из СИ. В первом приближении можно записать

$$\Delta \approx \frac{1}{T_2^e} - \frac{1}{T_{2\phi}^e}$$

Величина Δ , оцененная из этого соотношения, а также по методу, предложенному в работе [12], для всех образцов при $T = T_c + 40^\circ$ составляла $\sim 10^4$ сек $^{-1}$. Таким образом, в ПВХ действительно существует неусредненное диполь-дипольное взаимодействие, одной из причин которого может быть анизотропия движения макроцепей, что является основанием использования теории Коэн-Аддада [8] для описания СИ в наших образцах. В [8] движение макромолекул описывается моделью Каргина — Слонимского — Рауза [13]. Предполагается, что: 1) полимерная цепь содержит N химических связей длиной μ , причем к каждой из них жестко прикреплена пара ядер; 2) цепь может быть разделена на N/n субъединиц, которые подчиняются гауссовой статистике (n — число связей в субъединице); 3) к концам субъединиц приложены растягивающие силы f , не зависящие от времени. При этих предположениях спектр времен корреляции τ_λ дви-

жения макромолекул записывается в виде

$$\frac{1}{\tau_\lambda} = \frac{12kT}{\mu^2 n^2 \phi_0} \left(1 - \cos \frac{\lambda \pi}{N/n + 1} \right) \quad (\lambda = 1, 2, \dots N/n),$$

где ϕ_0 — мономерный коэффициент трения [14], K — постоянная Больцмана. Спад поперечной намагниченности M_x^* во вращающейся системе координат есть

$$M_x^*(t, p^2) = \frac{\gamma \hbar^2 \omega_0}{4kT} e^{-t/T_0} \int_0^\pi d\beta \sin(\beta) e^{-t/T(\beta)} \left\{ \operatorname{ch}[\Omega(\beta), t] - \frac{\operatorname{sh}[\Omega(\beta), t]}{Q\Omega(\beta)} \right\},$$

где $p = \mu^2 f / 3kT$, β — угол между f и H_0 , ω_0 — резонансная частота, а параметры T_0 , $T(\beta)$, Q и $\Omega(\beta)$ определены в [8] формулами (39), (40), (41) и (42) соответственно. Далее полагается, что f не постоянны по объему образца, причем величина p подчиняется гауссовому распределению

$$\Pi(p) = \frac{1}{\eta \sqrt{2\pi}} e^{-p^2/2\eta^2}, \quad (2)$$

где η — ширина распределения. Для упрощения расчетов выражение $\Pi(p)$ записано в форме одномерной функции, что оправдано предположением об изотропии образца в целом. Тогда СИ может быть записан как

$$A(t) = \int_0^\infty M_x^*(t, p^2) \Pi(p) dp \quad (3)$$

Расчет $A(t)$ по приведенным выше формулам может быть проведен на ЭВМ, что нами и было сделано для различных значений параметров N , n , η . Для ПВХ длина связи —С—С— бралась равной $\mu = 2,52 \text{ \AA}$, межпротонное расстояние $b = 1,78 \text{ \AA}$, значения ϕ_0 взяты из [14]. N брали равными 2000, 4000 и 6000, что соответствовало средним ММ изучаемых полимеров. Некоторая неопределенность существует в определении значения n . Из определения субъединицы следует, что ее длина должна быть не меньше длины сегмента. Сегменты ПВХ в блочном состоянии по разным данным содержат 10–200 мономерных единиц [15, 16]. Кроме того, субъединица должна подчиняться гауссовой статистике, что возможно, если $n \geq 50$ [14]. Исходя из этих соображений, при расчетах полагали $n = 50$, 200 и 400. Параметр η в уравнении (2) принимал значения $0,01 \cdot 10^{-8}$; $0,05 \cdot 10^{-8}$; $0,1 \cdot 10^{-8}$, $0,2 \cdot 10^{-8}$ и $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Для выяснения влияния сил натяжения, приложенных к концам субъединиц, на $A(t)$ в ряде расчетов полагали, что

$$\Pi(p) = \delta(p - p_0), \quad (4)$$

где $\delta(p - p_0)$ — дельта-функция, а $p_0 = 0,01 \cdot 10^{-8}$; $0,2 \cdot 10^{-8}$; $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Теоретические СИ, рассчитанные по уравнению (3), когда $\Pi(p)$ подчиняется уравнению (2) для ряда значений N и n при $\eta = 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $T = 413^\circ \text{ К}$ приведены на рис. 2. Видно, что все они неэкспоненциальны и по форме аналогичны экспериментальным СИ (рис. 1). Сравнение L (таблица, опыты 1–5), определенных из этих кривых, показывает, что неэкспоненциальность незначительно увеличивается с увеличением N при фиксированных n и η , а также с увеличением n при фиксированных N и η . Слабое влияние величин n и N на форму СИ и на наклон кривых (рис. 2) обусловливает также нечувствительность формы СИ к наличию распределения n (таблица, опыт 6) или N (таблица, опыт 7). Расчет в этом случае проводили в предположении, что 50% всех мономерных звеньев в образце объединены в субъединицы с $n = 200$, а для остальных полагали $n = 400$. Для случая распределения N 50% всех мономерных звеньев входили в состав макромолекул с $N = 2000$, а остальные с $N = 6000$.

Наиболее сильное влияние на форму СИ оказывает изменение величины η . Это видно как из таблицы (опыты 8–14), так и из рис. 3 ($A(t)$ – почти экспонента при $\eta=0,01 \cdot 10^{-8}$ см и значительно отклоняется от экспоненциального закона при $\eta=0,5 \cdot 10^{-8}$ см).

Расчет СИ для случая, когда $\Pi(p)$ подчиняется уравнению (4) показал (рис. 4), что форма их не зависит от p_0 и является для всех трех значений ($0,01 \cdot 10^{-8}$; $0,2 \cdot 10^{-8}$; $0,5 \cdot 10^{-8}$ см) почти экспоненциальной. Скорость же релаксации меняется при этом значительно: от 160 мкsec при $p_0=0,01 \cdot 10^{-8}$ см до 6 мкsec при $p_0=0,5 \cdot 10^{-8}$ см. Изменение T на $\pm 20^\circ$

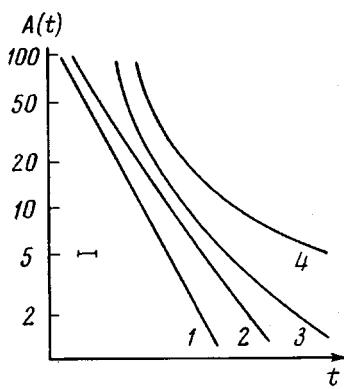


Рис. 3

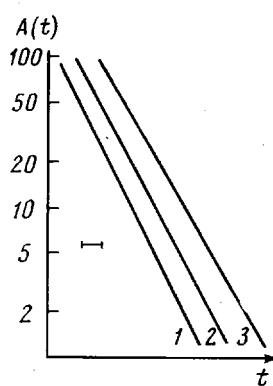


Рис. 4

Рис. 3. Теоретические зависимости $A(t)$, рассчитанные для ПВХ по уравнениям (2) и (3) при 413° К, $n=200$ и $N=2000$ для $\eta \cdot 10^8=0,01$ (1), $0,05$ (2), $0,2$ (3) и $0,5$ см (4). Масштаб на рисунке соответствует 90 (1), 60 (2), 40 (3) и 10 мкsec (4)

Рис. 4. Теоретические зависимости $A(t)$, рассчитанные для ПВХ по уравнениям (3) и (4) при $N=2000$, $n=200$ и 413° К для $p_0 \cdot 10^8=0,01$ (1), $0,1$ (2) и $0,5$ см (3). Масштаб на рисунке соответствует 100 (1), 35 (2) и 3 мкsec (3)

относительно 413° К не показало никаких изменений формы СИ, поэтому мы привели здесь результаты расчета только для этой температуры.

Приведенное рассмотрение показывает, что основным параметром определяющим форму СИ, является ширина распределения η . Из сравнения L (таблица) видно, что форма теоретических кривых при $\eta=0,1 \cdot 10^{-8}$ см наиболее близка к экспериментальным. Как уже отмечалось выше, изменение N -и n приводит к очень слабому изменению формы СИ, так что влияние этих параметров может быть скомпенсировано незначительным изменением значений η . В таблице в скобках даны значения η , позволяющие для соответствующих N и n получить значения $L=1:1,41:1,19$ как наиболее совпадающие с экспериментальными $L \sim 1:1,42:1,36$.

Таким образом, при определенном N , задаваемым значением ММ ПВХ, подбором ширины распределения η параметра p удается получить удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментально на-

Параметры неэкспоненциальности для теоретических СИ при 413° К

Опыт, №	$N \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$\eta \cdot 10^8$	L	Опыт, №	$N \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$\eta \cdot 10^8$	L
1	6	2	1(0,8)	1:1,58:1,18	7	2–6	2	1	1:1,40:1,14
2	4	2	1(0,9)	1:1,50:1,16	8	2	2	0,1	1:1,01:1,00
3	2	2	1(1,1)	1:1,36:1,13	9	2	2	0,5	1:1,11:1,05
4	2	4	1(1)	1:1,41:1,19	10	2	2	2	1:1,80:1,51
5	2	0,5	1(1,2)	1:1,32:1,08	11	2	2	5	1:3,15:2,76
6	2	2–4	1	1:1,39:1,14					

бллюдаемыми спадами свободной индукции в ПВХ. Выбор величины субъединицы при этом не является критичным.

Выражение (32) из [8] позволяет вычислить среднее значение диполь-дипольного взаимодействия Δ . Для случая, когда $\eta=0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\Delta \sim 10^2 \text{ сек}^{-1}$. Экспериментально измеренное значение этого параметра при 140°C составило, как указывалось выше, $\sim 10^4 \text{ сек}^{-1}$. Такое расхождение не является, на наш взгляд, неожиданным и может быть объяснено недостаточно развитым молекулярным движением в образце (время корреляции анизотропного вращения пары ядер сравнимо с интервалами между радиочастотными импульсами в последовательности WHN-4).

Необходимость введения спектра величин сил натяжения, приложенных к концам субъединиц, может рассматриваться, по крайней мере, как результат двух причин: либо неоднородности сетки зацеплений, являющейся следствием стохастического ее образования, либо структурной неоднородности ПВХ. Такими неоднородностями, по-видимому, могут быть объемы с разной степенью упорядоченности макромолекул полимера [17, 18]. Следует отметить, что времена жизни этих структур или неоднородностей сетки зацеплений при указанных температурах (140° для ПВХ и 170° для ХПВХ) могут быть сравнительно небольшими, но не меньше, чем характеристические времена поперечной релаксации, которые в нашем случае $\approx 100 \text{ мксек}$.

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

Поступила в редакцию
6 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Высокомолек. соед., A19, 281, 1977.
2. A. Miyake, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
3. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Высокомолек. соед., B16, 737, 1974.
4. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Andersen, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
5. В. А. Шевелев, Г. П. Белов, М. П. Платонов, Е. Р. Ярда, Высокомолек. соед., A18, 625, 1976.
6. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Andersen, J. Chem. Phys., 30, 17, 1959.
7. H. Sillesku, J. Chem. Phys., 54, 2110, 1971.
8. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440, 1974.
9. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Докл. АН СССР, 224, 891, 1975.
10. J. S. Waugh, Phys. Rev., 175, 453, 1968.
11. E. O. Ostroff, J. S. Waugh, Phys. Letters, 16, 1097, 1966.
12. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 69, 4880, 1975.
13. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 237.
14. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 181, 297.
15. А. А. Тагер, Физическая химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 204.
16. A. T. Benedetto, J. Polymer Sci., A1, 3477, 1963.
17. В. П. Лебедев, В. П. Штаркман, В кн. Получение и свойства поливинилхлорида, «Химия», 1968, стр. 209.
18. H. G. Zachmann, Pure Appl. Chem., 43, 207, 1975.

DECAY OF FREE INDUCTION IN POLY(VINYL CHLORIDE) IN THE HIGH-ELASTIC STATE

Skirda V. D., Maklakov A. I., Shnaider Kh.

Summary

The form of the free induction decay (ID) in PVC samples of different molecular masses in the high-elastic state was studied experimentally. It was found that the ID form differs from that predicted by a model of rotational Brownian motion with one correlation time. An attempt is made to describe theoretically the ID form by means of the existing theory based on the assumption of the anisotropic nature of the polymeric chain motion. The possibilities and drawbacks of this theory are discussed.