

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 4

УДК 541.64 : 543.422.23

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПРИРОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ СЕГМЕНТАЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В КАУЧУКАХ

Чернов В. М., Федотов В. Д.

Проведен анализ импульсного ЯМР-эксперимента, включающего исследование формы спадов продольной и поперечной намагниченностей, а также температурных зависимостей времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1 и $T_{1\rho}$) релаксаций в каучуках (на примере полизобутилена), с целью выяснения формы и природы возникновения спектров времен корреляции сегментального движения. Показано, что спектр времен корреляции молекулярного движения в полизобутилене выше T_c , что можно хорошо описать суперпозицией двух функций распределения Фуосса – Кирквуда различной интенсивности, центры которых отстоят друг от друга на несколько порядков. Высокочастотная часть суммарного спектра описывает мелкомасштабное, сегментальное движение, а низкочастотная – крупномасштабное, связанное с флуктуациями сетки зацеплений. Установлено, что наличие этого спектра определяется особенностями строения цепи макромолекулы, а гетерогенность образца, выражаясь в особенностях структуры спин-системы, отражает эффект второго порядка – распределение спектров времен корреляции.

Поведение ядерной магнитной релаксации в полимерах, хотя в общих чертах и следует предсказаниям теории магнитной релаксации Бломбергена, Парсella и Паунда [1], развитой для низкомолекулярных веществ, имеет ряд особенностей, отражающих специфическую цепочечную структуру полимеров. Обычно для описания поведения ядерной релаксации в полимерах используют модифицированную введением спектра времен корреляции теорию Бломбергена, Парселя и Паунда. Так, для описания температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации [2], ширины линии [3, 4], формы спадов свободной индукции [3, 5] были использованы различные спектры времен корреляции и получено хорошее согласие по многим пунктам.

В работе [6] для описания поведения затухания поперечной намагниченности в каучуках использовался спектр времен корреляции, состоящий из двух дискретных значений, отличающихся друг от друга на 5–6 порядков. Даже такая простейшая модель спектра дала возможность качественно описать поведение затухания поперечной намагниченности в широком интервале температур, хотя количественное описание было далеко не всегда адекватно, что связывалось с необходимостью введения непрерывного распределения времен корреляции около каждого дискретного значения.

До сих пор во всех работах по учету влияния спектров времен корреляции на ядерную релаксацию рассматривались отдельные части эксперимента, а не вся картина в целом. Результаты анализа различных экспериментов не согласовывались между собой.

Цель данной работы – попытка получить информацию о природе возникновения и о форме спектров времен корреляции, определяющих процессы сегментального движения, на основании анализа импульсного ЯМР-

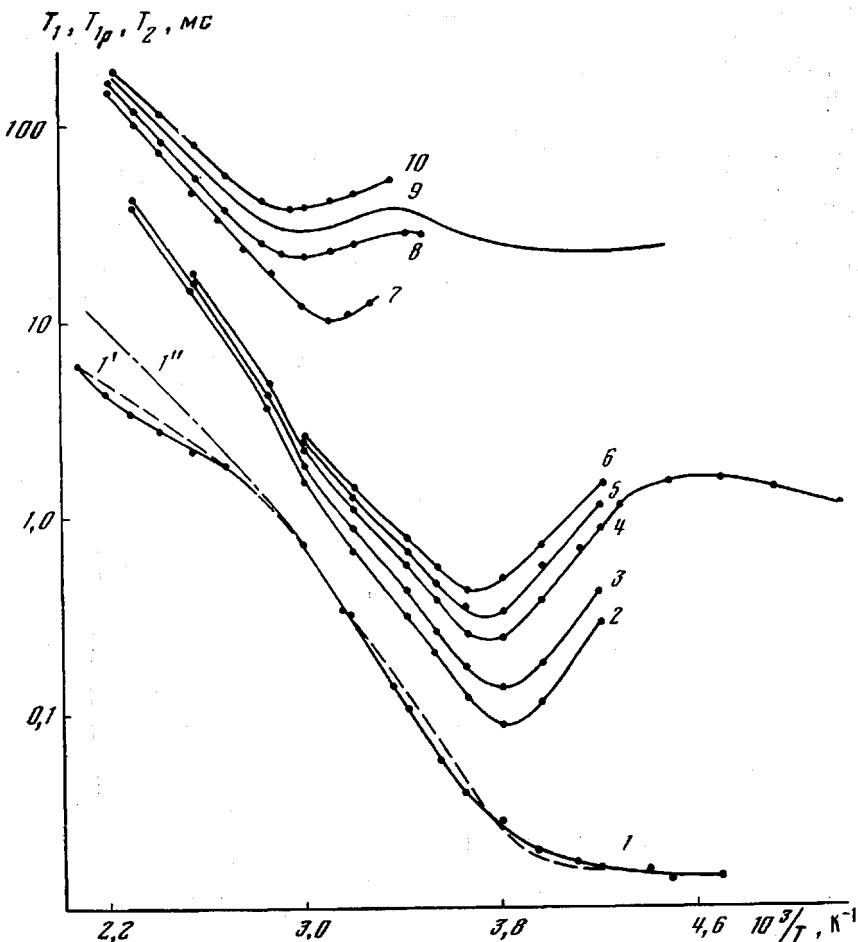


Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-спиновой T_{2^*} (1, 1', 1'') и спин-решеточной T_1 , T_{10} (2-10) релаксации в ПИБ: 1 — экспериментальная зависимость; 1', 1'' — зависимости, вычисленные из теоретических спадов затухания поперечной намагнченности, представленных на рис. 6 ($1''$ — вычислена при условии $q^2=0$); 2-10 — зависимости, снятые при значениях поля H_1 и H_0 , соответствующих резонансным частотам $12,8 \cdot 10^3$ (2); $21,3 \cdot 10^3$ (3); $42,6 \cdot 10^3$ (4); $55,3 \cdot 10^3$ (5); $72,3 \cdot 10^3$ (6); 10^7 (7); $2,15 \cdot 10^7$ (8); $30,0 \cdot 10^7$ (9, данные работы [8]) и $4,0 \cdot 10^7$ Гц (10)

эксперимента, включающего как исследование формы спадов различных намагнченностей, так и изучение температурных зависимостей времен ядерной релаксации.

Анализ эксперимента проводили на примере типичного каучука — ПИБ. Аналогичные исследования по спин-решеточной релаксации были проведены нами на цис-1,4-полибутадиене и на натуральном каучуке, но в связи с тем что при температурах выше температуры плавления этих полимеров результаты оказались качественно подобными, в данной работе ограничимся анализом результатов только для одного полимера.

Исследования проводили на импульсном ЯМР-релаксометре, описанном в работе [7], на частоте резонанса протонов $21,5$ мГц в интервале температур от 170 до 470 К. Дополнительные измерения T_1 осуществляли на аналогичных приборах, работающих на частотах 10 и 40 мГц. Времена спин-решеточной релаксации измеряли как в лабораторной (T_1), так и во вращающейся (T_{10}) системах координат. T_1 определяли с помощью $90^\circ - t - 90^\circ$ -импульсной последовательности, а T_{10} — методом спин-локинга в поле H_1 от 0,1 до 17 э. Анализ затухания поперечной намагнченности проводили по результатам, ранее опубликованным в работе [6]. Объектами исследования служили образцы полимеров, использованные в работе [6].

Анализ показал, что форма спадов продольной намагнченности в подавляющем большинстве случаев экспоненциальна и может быть описана

единственным временем релаксации (T_1 , или $T_{1\rho}$), тогда как форма затухания поперечной намагниченности много сложнее и зависит от температуры [6]. Для простоты величину, характеризующую скорость спада затухания поперечной намагниченности, будем определять временем, за которое намагниченность уменьшится в e раз (T_{2e}).

На рис. 1 представлены температурные зависимости времен релаксации T_1 , $T_{1\rho}$ и T_{2e} , а на рис. 2 — полевые зависимости времен $T_{1\rho}$ при нескольких температурах.

Известно, что в температурных зависимостях T_1 и $T_{1\rho}$ в ПИБ наблюдаются два минимума, один из которых находится выше температуры стеклования и определяется сегментальным движением, а другой обнаруживается ниже T_c и отражает локальные движения метильных групп [8].

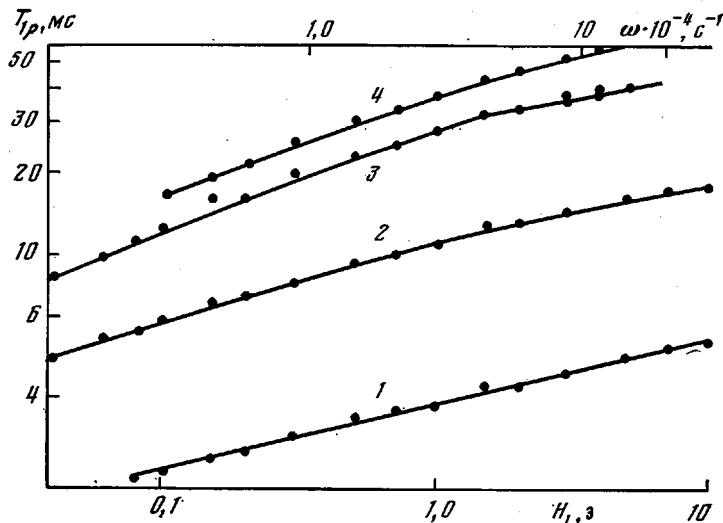


Рис. 2. Полевые зависимости времен спин-решеточной релаксации $T_{1\rho}$ в ПИБ. Точки — экспериментальные, сплошные линии — теоретические значения, полученные из выражения (16) при $\beta_f=0,75$, $\beta_s=0,5$, $\sigma_2=10^{10} \text{ c}^{-2}$; 1 — $\tau_{f_0}=1,6 \cdot 10^{-9} \text{ c}$, $\tau_{s_0}=\infty$ и $q^2=0$; 2 — $\tau_{f_0}=0,5 \cdot 10^{-9}$, $\tau_{s_0}=0,35 \cdot 10^{-3}$ и $q^2=8 \cdot 10^{-9} \text{ c}$; 3 — $\tau_{f_0}=0,18 \cdot 10^{-9}$, $\tau_{s_0}=0,18 \cdot 10^{-3}$ и $q^2=5,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}$; 4 — $\tau_{f_0}=0,9 \cdot 10^{-10}$, $\tau_{s_0}=0,25 \cdot 10^{-3}$ и $q^2=3,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}$; $T=80$ (1), 120 (2), 160 (3) и 180° (4)

В этой работе будет рассмотрен только первый тип движения. Что касается полевых (частотных) зависимостей времен спин-решеточной релаксации, то они, как показал анализ, наблюдаются во всем интервале температур, причем эти зависимости в логарифм-логарифмическом масштабе линейны, за исключением полевых зависимостей $T_{1\rho}$ при высоких температурах и малых H_1 , где наблюдается отклонение от линейности (рис. 2). При этих же температурах значительно уменьшается наклон в температурной зависимости T_{2e} .

Поскольку для анализа эксперимента в дальнейшем будут необходимы некоторые параметры формы и положения минимумов T_1 и $T_{1\rho}$, сведем эти параметры в таблицу. Каждущиеся энергии активации E_a определяли из высокотемпературных ветвей минимумов T_1 и из высоко- (числитель) и низкотемпературных (знаменатель) ветвей минимумов T_1 . Истинные энергии активации E_a^0 определяли по температурным зависимостям частот корреляции v_c , полученным из условий минимумов. Следует отметить, что эти частоты хорошо ложатся на корреляционную диаграмму, составленную по данным нескольких методов. Так как зависимость от температуры подчиняется закону Вильямса — Ланделла — Ферри, то для определения E_a^0 допускалась линейность этой зависимости в пределах 10—20°.

Природа и способы учета спектров времен корреляции. Прежде чем анализировать экспериментальные данные, рассмотрим возможные причины появления спектра времен корреляции и способы их учета в теории. Как известно, появление этих спектров может быть обусловлено двумя причинами.

1. Спектр возникает в результате цепочечного строения полимерной молекулы [9] и обусловлен тем, что каждый релаксатор (протон-протонный вектор) участвует одновременно в нескольких типах движений, например, определяемых движением различных по величине участков цепи, вследствие чего корреляционная функция является неэкспоненциальной.

2. Спектр возникает из-за объемной неоднородности образца, вызы-

Параметры формы и положения минимумов T_1 и $T_{1,\rho}$

Вид релаксации	v_c , Гц	$T_{\text{мин}}$, К	E_a	E_a^0	E_a/E_a^0	$T_{1,1\rho}$, мс	
			ккал/моль			эксперимент	теория
$T_{1\rho}$	$2,6 \cdot 10^4$	261	8,0 7,4	22 ± 2	0,36 0,35	0,09	0,10
	$4,2 \cdot 10^4$	263	8,0 7,4	22 ± 2	0,36 0,34	0,14	0,17
	$8,6 \cdot 10^4$	267	6,4 6,9	22 ± 2	0,29 0,31	0,24	0,35
	$11 \cdot 10^4$	268	6,3 6,6	22 ± 2	0,29 0,3	0,31	0,45
	$14 \cdot 10^4$	270	5,3 5,4	22 ± 2	0,24 0,25	0,43	0,59
T_1	$1,6 \cdot 10^7$	321	6,4	14 ± 1	0,46	10	14
	$3,8 \cdot 10^7$	332	6,2	14 ± 1	0,44	21	30
	$4,9 \cdot 10^7$	336	6,2	14 ± 1	0,44	29	42
	$6,5 \cdot 10^7$	340	5,8	14 ± 1	0,41	38	56

ваемой, например, флуктуациями плотности, зацеплениями и т. д. В этом случае для учета спектра необходимо предположить, что каждый релаксатор (протон-протонный вектор) не взаимодействует с соседями, и тогда его движение можно описать экспоненциальной функцией корреляции, т. е. единственным временем корреляции. В известных работах по ядерной релаксации в полимерах [3, 5] введение спектра в теорию фактически соответствует этой модели.

Теоретический учет спектров времен корреляции проведем в предположении, что флуктуации диполь-дипольного взаимодействия за счет молекулярного движения аморфного полимера можно описать суммой независимых гауссовых марковских процессов. Это означает, что для последних, как показано в работе [10], справедлива теория ядерной релаксации Кубо и Томиты [11]. В рамках этой теории выражения для спадов продольной релаксации A_1 и $A_{1\rho}$ и затухания поперечной намагниченности A_2 запишутся в первом случае в виде

$$A_{1,1\rho}(t) = \exp \left\{ - \int_0^\infty G(\tau) \frac{t}{T_{1,1\rho}} d\tau \right\} \quad (1)$$

$$A_2(t) = \exp \left\{ - \int_0^\infty G(\tau) \sigma_2 \tau^2 f \left(\frac{t}{\tau} \right) d\tau \right\}, \quad (2)$$

а во втором случае

$$A_{1,1\rho}(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp\left(-\frac{t}{T_{1,1\rho}}\right) d\tau \quad (3)$$

$$A_2(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp\left\{-\sigma_2 \tau^2 f\left(\frac{t}{\tau}\right)\right\} d\tau, \quad (4)$$

где $G(\tau)$ — функция распределения времен корреляции,

$$f\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{t}{\tau} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau}},$$

$$1/T_1 = \frac{2}{3} \sigma_2 \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega_0 \tau)^2} \right] \quad (5)$$

$$1/T_{1\rho} = \sigma_2 \left[\frac{\tau}{1 + (2\omega_1 \tau)^2} \right] \quad (6)$$

(σ_2 — второй момент твердой решетки, а ω_0 и ω_1 — резонансные частоты протонов в полях H_0 и H_1 , соответственно).

При наличии спектров времен корреляции, возникающих из-за неоднородности по объему, часто рассматривается случай так называемого быстрого обмена, под которым подразумевается такая ситуация, когда за время наблюдения спада намагниченности время корреляции каждого релаксатора пробегает все имеющиеся в спектре значения τ_i . В работе [12] показано, что такая ситуация может возникать только в том случае, если $\tau_i < \sigma_2^{-2}$. Легко показать, что при выполнении условия быстрого обмена выражения (3) и (4) превращаются в

$$A_{1,1\rho,2}(t) = \exp\left\{-\int_0^{\sigma_2^{-2}} G(\tau) \frac{t}{T_{1,1\rho,2}} d\tau\right\}, \quad (7)$$

и, следовательно, спады намагниченостей представляют собой простые экспоненты с временами релаксации, зависящими от параметров спектра.

Следует отметить, что может иметь место более общий случай, когда спектр времени корреляции лежит по обе стороны σ_2^{-2} . В этом случае спады затухания поперечной намагниченности имеют форму, представляющую собой сумму двух компонент гауссовой и экспоненциальной формы. Такая ситуация детально рассмотрена в работе [12].

Сравним выражения (1) и (2) с выражениями (3) и (4). Согласно соотношениям (1) и (2), спад продольной намагниченности всегда описывается единственной экспонентой, а спад затухания поперечной намагниченности изменяется от гауссианы до почти экспоненты, тогда как, согласно выражениям (3) и (4), спад продольной намагниченности всегда является суммой экспонент, а спад затухания поперечной намагниченности имеет еще более сложный вид. На рис. 3 для иллюстрации высказанного приведены вычисленные из выражений (1) — (4) спады намагниченостей в предположении наличия довольно узкого lg-прямоугольного спектра. Видно, что оба случая легко различимы. При более широких спектрах различия увеличиваются.

Из сравнения выражений (1) и (2) с соотношением (7) видно, что случай быстрого обмена можно отличить от случая (1) только по форме затухания поперечной намагниченности.

Из вышеизложенного следует, что, анализируя формы спадов различных намагниченностей, в принципе можно определить природу возникновения спектров времен корреляции. Но решение этого принципиального вопроса затрудняет то, что форму спадов намагниченостей определяют не

только особенности молекулярного движения, но и особенности структуры спин-системы. Так, в работах [13, 14] было показано, что в некоторых случаях форма сигнала ЯМР в полимерах может быть обусловлена тем, что в образце не образуется единая спин-система, а имеется n независимых подсистем, и следовательно, сигнал представляет собой сумму сигналов, что, вообще говоря, отражает гетерогенность образца и является результатом распределения некоторых характеристик спин-системы по объему.

Если следовать предположению, выдвинутому в работе [13], о том, что каждой макромолекуле соответствует своя спин-система, тогда при наличии спектра, возникающего по первой причине, выражение для затухания

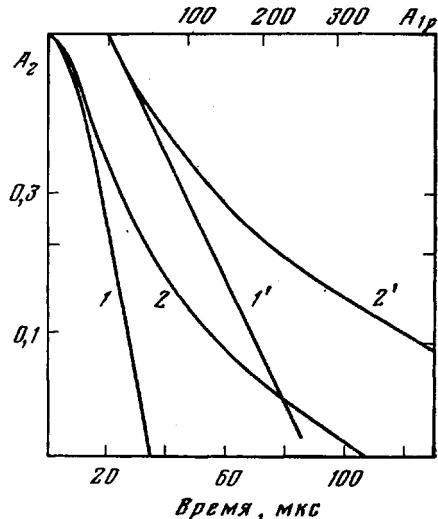


Рис. 3. Теоретические спады поперечной (1, 2) и продольной намагниченности (1', 2'): 1, 1' — рассчитаны по формулам (1) и (2) соответственно; 2, 2' — по формулам (3) и (4). Полагалось, что $G(\tau) = 1/\lg(a/b)$, где $a = 10^{-4}$, $b = 10^{-6}$ и $\sigma_2 = 10^{10} \text{ с}^{-2}$

поперечной намагниченности запишется в виде

$$A_2(t) = \sum_{i=1}^n p_i \exp \left[- \int_0^\infty \sigma_2 \tau^2 f \left(\frac{t}{\tau} \right) G_i(\tau) d\tau \right], \quad (8)$$

где p_i — относительный вес сигналов от каждой спин-системы.

Выражение (8), хотя и имеет смысл распределения по объему, принципиально отличается от выражения (4), так как оно означает, что спектр времен корреляции определяется структурой цепи макромолекулы, а распределение по объему определяется магнитными взаимодействиями между макромолекулами. Следует отметить, что из выражения (8) можно получить выражение (4), если допустить, что каждая спин-система состоит из одного релаксатора.

Анализ эксперимента. В большинстве экспериментов форма спадов продольной намагниченности экспоненциальна, а затухание поперечной намагниченности вблизи температуры стеклования изменяется от гауссовой формы до экспоненциальной без признаков появления формы, описываемой выражениями (4) и (7). На основании этого можно сделать предварительный вывод о том, что наиболее вероятной причиной возникновения спектра времен корреляции сегментального движения в ПИБ является анизотропия строения макромолекулы. Ниже этот вывод будет проверен количественно.

Количественный анализ эксперимента проведем, основываясь на результатах работы [6], усовершенствовав ее тем, что заменим два дискретных времени корреляции τ_1 и τ_s , характеризующих быстрое (сегментальное, связанное с переходом стеклования) и медленное (связанное с флуктуациями зацеплений) движения, на два непрерывных спектра. Пусть $G_1(\tau)$ и $G_s(\tau)$ — функции распределения времен корреляции этих движе-

ний, а τ_{f_0} и τ_a — наивероятнейшие времена корреляции, соответствующие им.

Введем эти спектры в выражение (5) работы [6] по способу, отвечающему первому случаю. В результате выражение для затухания поперечной намагниченности примет вид

$$A_2(t) = \exp \left\{ -\sigma_2 \int_0^{\infty} \tau^2 f \left(\frac{t}{\tau} \right) [q^2 G_s(\tau) + (1-q^2) G_f(\tau)] d\tau \right\} \quad (9)$$

Аналогичное выражение для спадов продольной намагниченности имеет вид

$$A_{1,1\rho}(t) = \exp \left\{ - \int_0^{\infty} \frac{t}{T_{1,1\rho}} [q^2 G_s(\tau) + (1+q^2) G_f(\tau)] d\tau \right\}, \quad (10)$$

где q^2 — параметр, введенный в выражение (5) работы [6] и здесь имеющий смысл весового множителя двух частей спектра, $q^2 \sigma_2$ характеризует остаточное диполь-дипольное взаимодействие, появляющееся в результате неполного усреднения последнего быстрым сегментальным движением за счет его анизотропии.

Так как в работе [6] показано, что влияние медленных движений в экспериментах по изучению затухания поперечной намагниченности проявляется только при достаточно высоких температурах, анализ нашего эксперимента будем проводить по упрощенной схеме, т. е. сначала проведем анализ при допущении существования только быстрого движения, а по мере необходимости (при высоких температурах) будем привлекать медленное.

Допустим, что спектр быстрого движения описывается функцией распределения Фуосса — Кирквуда [15], тогда, согласно работе [2], из выражения (1) получим соотношения для скоростей спин-решеточной релаксации

$$1/T_1 = \frac{2}{3} \frac{\beta_f \sigma_2}{\omega_0} \left[\frac{(\omega_0 \tau_{f_0})^{\beta_f}}{1 + (\omega_0 \tau_{f_0})^{2\beta_f}} + 2 \frac{(2\omega_0 \tau_{f_0})^{\beta_f}}{1 + (2\omega_0 \tau_{f_0})^{2\beta_f}} \right] \quad (11)$$

$$1/T_{1\rho} = \frac{\beta_f \sigma_2}{2\omega_1} \frac{(2\omega_1 \tau_{f_0})^{\beta_f}}{1 + (2\omega_1 \tau_{f_0})^{2\beta_f}}, \quad (12)$$

где β_f — параметр ширины линии спектра ($0 < \beta_f < 1$). Функция Фуосса — Кирквуда была выбрана нами из-за того, что выражения, полученные с ее помощью для спин-решеточной релаксации, с одной стороны, неплохо оговарывают эксперимент, а с другой — достаточно просты и наглядны.

Из выражений (11) и (12) следует, что в минимумах

$$T_1^{\text{мин}} \approx \omega_0 (\beta_f \sigma_2)^{-1}; \quad T_{1\rho}^{\text{мин}} = 4\omega_1 (\beta_f \sigma_2)^{-1}, \quad (13)$$

а на высокотемпературных ветвях минимумов имеет место зависимость $T_{1,1\rho}$ от ω_0 и ω_1 , определяемая соотношением

$$T_{1,1\rho} \propto \omega_{0,1}^{1 \mp \beta_f} \quad (14)$$

Кроме того, согласно работе [2], кажущиеся и истинные энергии активации связаны с параметром ширины спектра β_f простым соотношением

$$E_a/E_a^0 = \beta_f \quad (15)$$

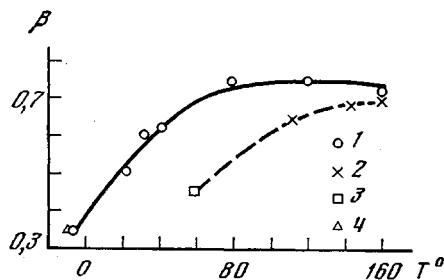
Используем выражения (13) — (15) для анализа эксперимента. Анализ зависимостей T_1 и $T_{1\rho}$ от частоты ω_0 и ω_1 показал, что они являются степенными функциями, показатели которых < 1 при $T > T^{\text{мин}}$ и > 1 при $T < T^{\text{мин}}$, а показатели зависимостей $T_{1,1\rho}^{\text{мин}}$ от $\omega_{0,1}$ близки к 1 ($\sim 0,95$). От-

сюда следует, что распределение Фуосса — Кирквуда описывает (по крайней мере качественно) полевые зависимости, и следовательно, из них можно попытаться оценить параметр β_f . Из таблицы видно, что отношение E_a/E_a^0 всегда <1 , что не противоречит выражению (15) и тоже дает возможность оценить параметр β_f .

На рис. 4 приведены значения β_f , определенные при разных температурах из различных экспериментов. Видно, что хотя абсолютные значения β_f , полученные различными способами, не совпадают друг с другом, имеются общие тенденции температурного поведения величин β_f . Так, во всех случаях наблюдается рост β_f с увеличением температуры, причем β_f стремится к одной и той же величине 0,75—0,8.

Количественное несовпадение величин β_f , полученных из данных по T_1 и T_{10} , может быть обусловлено как различным вкладом во времена ре-

Рис. 4. Температурные зависимости параметра β_f , полученные из полевых зависимостей T_{10} (1), T_1 (2) и из температурных зависимостей T_1 (3) и T_{10} (4)



лаксации низкотемпературного механизма релаксации, так и возможной неадекватностью описания истинного спектра времен корреляции функцией Фуосса — Кирквуда. Но так как мы в данной работе не можем корректно различить эти две причины, то будем считать, что функция Фуосса — Кирквуда с точностью эксперимента описывает спектр времен корреляции быстрых сегментальных движений в ПИБ.

Правильность этого вывода подтверждает приблизительное совпадение экспериментальных величин T_1^{max} и T_{10}^{max} с теоретическими (таблица), вычисленными из выражения (13) при значениях величин β_f , взятых из таблицы (отношение E_a/E_a^0). Как видно, наилучшее согласие теории с экспериментом наблюдается для времен релаксаций, измеренных при более низких полях. При росте поля теоретические значения становятся выше экспериментальных, что связано с увеличением влияния низкотемпературного механизма релаксации. Действительно, с ростом температуры частоты движения двух переходов сближаются и увеличивается их взаимный вклад в магнитную релаксацию. Очевидно, с этим же эффектом связан и рост отношения E_a/E_a^0 по мере уменьшения поля H_0 или H_1 .

Теперь рассмотрим полевые зависимости T_{10} при высоких температурах. Как видно из рис. 2, при температурах $>100^\circ$ эти зависимости не являются степенными функциями и, следовательно, не могут быть описаны простым выражением (14). Из работ [6, 16] известно, что при этих температурах появляется влияние медленных движений, и поэтому для описания поведения T_{10} необходимо использовать полное выражение (10). Допустив, что спектр медленных движений также описывается функцией Фуосса — Кирквуда с параметрами τ_{so} и β_s , из выражения (10) получим

$$1/T_{10} = \frac{\beta_f \sigma_2 (1-q^2)}{2\omega_1} \cdot \frac{(2\omega_1 \tau_{so})^{\beta_f}}{1+(2\omega_1 \tau_{so})^{2\beta_f}} + \frac{\beta_s \sigma_2 q^2}{2\omega_1} \cdot \frac{(2\omega_1 \tau_{so})^{\beta_s}}{1+(2\omega_1 \tau_{so})^{2\beta_s}} \quad (16)$$

Подставив в выражение (16) известные из предыдущего анализа параметры быстрого движения, подберем величины σ_2 , τ_{so} и β_s таким образом, чтобы теоретические кривые $T_{10}(H_1)$ наилучшим образом совпали с экспе-

риментальными. Результаты расчетов представлены на рис. 2, из которого видно, что при определенных значениях параметров удается получить хорошее согласие. Следует отметить, что однозначный выбор тройки параметров осуществляется только с привлечением данных по затуханию поперечной намагниченности. Грубая оценка энергий активации медленного движения дает величину $3,5 \pm 1,5$ ккал/моль.

Из проведенного выше анализа следует, что форма спектра времен корреляции молекулярного движения в ПИБ выше температуры стеклования может быть представлена суммой двух функций распределения Фуосса — Киркуда, центры которых отстоят друг от друга на несколько порядков, а интенсивность низкочастотной части на четыре порядка выше высоко-

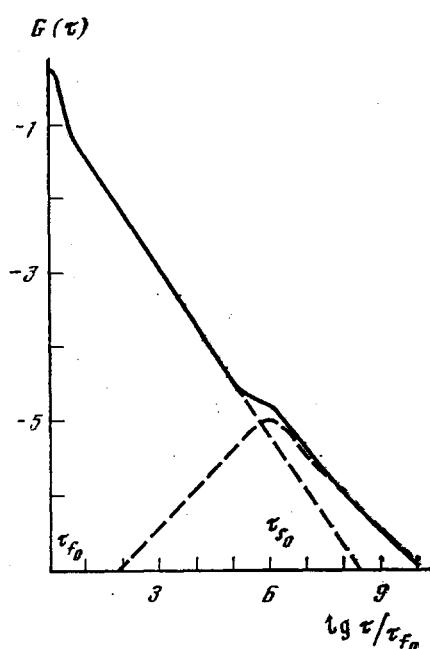


Рис. 5

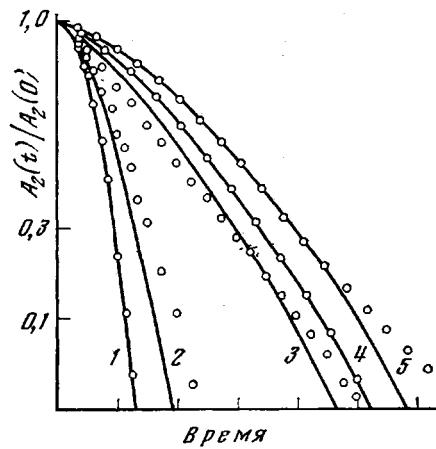


Рис. 6

Рис. 5. Схема спектра времен корреляции для молекулярного движения в ПИБ выше T_c , представленного суммой двух функций Фуосса — Киркуда при 160°

Рис. 6. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые затухания поперечной намагниченности в ПИБ. Теоретические кривые рассчитаны по формуле (9) при допущении, что параметры спектра соответствуют данным, полученным из анализа полевых и температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации; 1 — масштаб времени 20 мкс, 50° ; 2 — 20 мкс, 17° ; 3 — 70 мкс, 17° ; 4 — 580 мкс, 80° ; 5 — 1450 мкс, 140°

частотной. Схема такого спектра приведена на рис. 5. Видно, что полученный спектр качественно подобен спектру времен релаксаций, полученных при изучении вязкоупругих свойств ПИБ (например, в работе [17]).

В завершение анализа посмотрим, может ли спектр, полученный из анализа спин-решеточной релаксации, количественно описать температурное поведение формы затухания поперечной намагниченности. Для этого рассчитаем форму затухания поперечной намагниченности по формуле (9), задавая для каждой температуры параметры спектра, полученные из предыдущего анализа. Результаты расчета представлены на рис. 6 совместно с экспериментальными данными по затуханию поперечной намагниченности, взятыми из работы [6]. Можно видеть, что теоретические кривые хорошо описывают эксперимент практически во всем интервале температур. Исключение составляет узкий интервал в районе комнатной температуры, в котором экспериментальные кривые имеют форму, близкую к экспоненциальному, тогда как теоретические при всех температурах имеют признаки «гауссовости». Согласно выражению (2), форма затухания по-

перечной намагниченности при развитом движении может превратиться в экспоненциальную при $G(\tau)$, описываемую функцией Фуосса — Кирквуда только при $\beta=1$, иначе спектр должен описываться другой функцией, например гауссовой или прямоугольной. Но это противоречит всему выше-проведенному анализу.

Чтобы выйти из указанного противоречия, необходимо при анализе формы затухания поперечной намагниченности учесть структуру спин-системы. Это легко сделать, объединив выражения (8) и (9). В результате получим

$$A_2(t) = \sum_{i=1}^n p_i \exp \left\{ -\sigma_2 \int_0^\infty \tau^2 f\left(\frac{t}{\tau}\right) [q^2 G_e^i(\tau) + (1-q^2) G_f^i(\tau)] d\tau \right\} \quad (17)$$

При низких температурах, когда влияние медленных движений пренебрежимо мало, выражение (17) переходит в

$$A_2(t) = \sum_{i=1}^n p_i \exp \left\{ -\sigma_2 \int_0^\infty \tau^2 f\left(\frac{t}{\tau}\right) G_f^i(\tau) d\tau \right\} \quad (18)$$

Из соотношения (18) видно, что, допустив некоторое распределение по $G_f^i(\tau)$, можно получить более эффективное превращение гауссовой формы затухания поперечной намагниченности в экспоненциальную или даже в сверхэкспоненциальную, что наблюдается в термопластах (см., например, работы [14, 18]).

В области высоких температур (выше 140°) затухание поперечной намагниченности можно описать выражением, состоящим из двух компонент, в котором быстроспадающая компонента описывается выражением (17), а медленноспадающая — (18). Последнее отражает не учитываемую нами ранее [6] неэкспоненциальность медленноспадающей компоненты.

Анализ импульсного эксперимента ЯМР в каучуках, проведенного на примере ПИБ, позволяет сделать вывод о том, что наличие и форма спектра времен корреляции сегментального движения в полимерах в основном определяется особенностями строения полимерной цепи, а гетерогенность образца, выражаясь в особенностях структуры спин-системы, отражает эффект второго порядка — распределение спектров времен корреляции.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую признательность Т. Н. Хазановичу и А. И. Маклакову за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, B. M. Purcell, R. W. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
2. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574, 1964.
3. A. Miyake, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
4. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., А15, 2576, 1973.
5. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Высокомолек. соед., Б16, 737, 1974.
6. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., А20, 919, 1978.
7. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агашев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, КГПИ, 1974, вып. 5, стр. 73.
8. В. П. Сликтер, В сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 42.
9. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов, Высокомолек. соед., А18, 1528, 1976.
10. Н. Н. Корст, Т. Н. Хазанович, Ж. эксперим. и теорет. физики, 45, 1523, 1963.
11. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
12. H. R. Resing, J. Chem. Phys., 43, 669, 1965; D. E. Woessner, J. Phys. Chem., 70, 1217, 1966.
13. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Высокомолек. соед., Б21, 216, 1979.

14. D. Doskočilova, B. Schneider, J. Jakes, J. Magn. Resonance, 29, 79, 1978.
15. B. R. Fuoss, J. C. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
16. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Докл. АН СССР, 224, 891, 1975.
17. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975, гл. 7.
18. В. Д. Скирда, А. И. Маклаков, Х. Шнайдер, Высокомолек. соед., A20, 1442, 1978.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
26 II 1980

THE NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION AND THE NATURE
OF THE DISTRIBUTION OF CORRELATION TIMES
FOR SEGMENTAL MOTION IN RUBBERS

Tchernov V. M., Fedotov V. D.

Summary

The analysis of the pulse NMR-experiment including the study of the shape of longitudinal and transverse magnetization decays and of temperature dependences of times of spin-spin (T_2) and spin-lattice (T_1) relaxations in rubbers (polyisobutylene) has been accomplished for the elucidation of the shape and nature of appearance of correlation times spectra for the segmental motion. The possibility to describe the spectrum of correlation times for molecular motion in polyisobutylene above T_g by the superposition of two distribution functions of Fuoss-Kirkwood of different intensity with centers being some orders apart one from another is shown. The high-frequency part of the total spectrum describes the small-scale segmental motion, while the low-frequency part corresponds to the large-scale motion related with fluctuations of entanglements network. It is found that this spectrum is determined by the features of the structure of the macromolecular chain, while the heterogeneity of the sample displayed in the features of the structure of the spin-system determines the effect of the second order — the distribution of spectra of correlation times.
