

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ ЗАТУХАНИЯ ПОПЕРЕЧНОЙ ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СПИТОГО КАУЧУКА

Григорьев В. П.

Результаты экспериментов по изучению влияния деформации полизопренового каучука на форму затухания поперечной ядерной намагниченности показывают [1], что по мере увеличения деформации эволюция спада намагниченности имеет следующий характер: 1) огибающая сигнала $A(t)$ от недеформированного образца описывается квадратичной экспонентой

$$A(t) = A(0) \exp\left(-\frac{t^2}{T_2^2}\right) \quad (1)$$

с эффективным временем спин-спиновой релаксации $T_2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ с; 2) при шестикратном растяжении сигнал затухания превращается в экспоненциальный (прямая в координатах $\ln A - t$).

Нуждается в объяснении факт появления экспоненциальной формы спада поперечной намагниченности (СПН) в твердом теле.

В настоящей работе рассматривается простая модель, используя которую можно получить количественное описание трансформации формы СПН.

В работе [2] показано, что особенности поведения времени спин-спиновой релаксации в спищих полимерных системах хорошо объясняются в рамках представлений о частичном усреднении диполь-дипольного взаимодействия сегментальным движением. Полному усреднению препятствуют имеющиеся межцепные физические и химические связи. Эти представления будут использованы и в рассматриваемой ниже модели. Предположим, что сегментальное движение создает флуктуирующее магнитное поле $H(t)$, характеризуемое единственным временем корреляции τ . Кроме того, будем считать, что флуктуирующая величина соответствует нормальному случайному процессу. Допустим также, что движениям, способным усреднить диполь-дипольное взаимодействие, соответствуют очень длинные времена корреляции. Тогда выражение для огибающей СПН, следуя работе [3], можно записать в виде

$$A(t) = A(0) \exp\left\{-\sigma^2 \tau^2 \left[\exp\left(-\frac{|t|}{\tau}\right) - 1 + \frac{|t|}{\tau} \right]\right\} \exp\left(-\frac{t^2}{T_2^2}\right), \quad (2)$$

где σ^2 — величина второго момента, которая усредняется движением.

Для описания влияния деформации на форму $A(t)$ воспользуемся идеей работы [4], согласно которой время корреляции сегмента изменяется при деформации как

$$\tau = \tau' \exp\left(\frac{s}{b} \int_0^p L^{-1}(p) dp\right), \quad (3)$$

где τ' — время корреляции недеформированного сегмента; s — длина свободносочлененной цепи, эквивалентной сегменту; b — длина звена этой цепи; $p = h/s$ — распрямленность сегмента; h — расстояние между концами цепи; $L^{-1}(p)$ — обратная функция Ланжевена.

При больших деформациях ($p \rightarrow 1$) можно положить $L^{-1}(p) = 1/(1-p)$ и, следовательно,

$$\tau = \frac{\tau'}{(1-p)^{s/b}} \quad (4)$$

Учитывая, что $(s/b) \gg 1$, на основе соотношения (4) можно сделать вывод о быстром возрастании τ при увеличении p .

Обращаясь к выражению (2) и принимая для недеформированного образца в случае развитого сегментального движения следующие соотношения

$$\tau' \ll \sigma^{-1}, \quad \sigma^2 \tau' t \ll t^2/T_2^2 \text{ или } \sigma^2 \tau' T_2 \ll 1,$$

можно видеть, что $A(t)$ хорошо описывается квадратичной экспонентой.

Согласно соотношению (4), при растяжении каучука τ возрастает и при выполнении неравенств $\tau \ll \sigma^{-1}$, $\sigma^2 \tau T_2 \gg 1$ форма огибающей СПН хорошо представляется экспонентой. Так как $\sigma^{-1} \approx 10^{-5}$ с, $T_2 \approx 10^{-3}$ с, то граничное время корреляции τ_1 , соответствующее началу перехода от квадратичной кривой до экспоненты, составляет $\tau_1 = \frac{1}{\sigma^2 T_2} = 10^{-7}$ с.

Обсуждая модель, можно предположить, что при деформации каучука, кроме возрастания τ наблюдается уменьшение T_2 . Однако результаты измерений температурных зависимостей времени спин-спиновой релаксации в деформированных каучуках, представленные в работе [5], показывают, что эти изменения незначительны. Этот вывод подтверждается также температурными зависимостями ширины линии в каучуках, приведенными там же. Следует заметить, что при растяжении слабосшитых каучуков возможно протекание процессов упорядочения в расположении цепей, которые могут привести к кристаллизации полимера. Так как подвижность спинов в кристаллических частях образца сильно ограничена, СПН аморфно-кристаллических полимеров приобретает двухкомпонентную структуру. В работе [1] такой формы СПН не наблюдали, что свидетельствует о малоинтенсивном протекании таких процессов в изученных образцах.

В пользу предлагаемой модели можно привести еще следующие соображения. Увеличение времени корреляции сегментального движения происходит не только при растяжении, но и при понижении температуры. Такое увеличение, согласно модели, должно также привести к изменению формы СПН от квадратичной экспоненты до экспоненциальной зависимости. В работе [6] указано, что температурное изменение формы СПН в спицом полизопреновом каучуке подобно изменению в чистом каучуке. Это сходство можно объяснить наличием физических связей между цепями в чистом каучуке. Предполагаемое же поведение СПН при понижении температуры установлено в области перехода стеклования в работе [7], в которой изучали температурную эволюцию СПН каучуков высокой ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов В. Д., Чернов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 216.
2. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
3. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975, с. 341.
4. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
5. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 187.
6. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
7. Федотов В. Д., Чернов В. М. Хазанович Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 919.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
18.IV.1984

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПВХ НА ИХ СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРА С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Ежов В. С., Юшкова С. М., Гузев В. В.,
Мозжухин В. Б., Малышева Г. П., Тагер А. А.

Свойства любого полимерного материала зависят не только от его химического строения, молекулярной массы, количества и типа вводимых добавок, но также от предыстории образца, в частности, от условий пере-