

УДК 541.64:539.199:543.422.25

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ И ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В ГЕЛЯХ СШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА¹

© 1996 г. Ю. Я. Готлиб*, И. А. Торчинский**, В. А. Шевелев*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Северо-Западный заочный политехнический институт
191065 Санкт-Петербург, Миллионная ул., 5

Поступила в редакцию 16.02.96 г.

Проведен анализ закономерностей спин-решеточной релаксации протонов в растворах и гелях ПС. Предложена модель, описывающая динамику полимерной цепи посредством суперпозиции двух независимых релаксационных процессов. С помощью этой модели удалось описать температурную зависимость времени спин-решеточной релаксации $T_1(1/T)$ в растворе ПС с концентрацией 20 мол. %. Показано, что для описания изменения формы указанной зависимости и ее температурного сдвига при сшивании ПС необходим учет релаксационного процесса, связанного с подвижностью узла и примыкающих к нему звеньев, т.е. учет динамической гетерогенности сетки. Определены параметры релаксационных процессов и оценено число звеньев, динамически связанных с узлом. Найдено, что увеличение времени корреляции при сшивании для звеньев, удаленных от узла, происходит за счет роста предэкспоненциального фактора, т.е. вследствие изменения энтропии активации.

Метод ЯМР успешно применяется для изучения динамики сетчатых полимерных систем [1–9]. Сшивание полимера приводит прежде всего к появлению крупномасштабных движений и соответствующих релаксационных спектров. Масштаб этих движений имеет порядок расстояния между узлами сетки или более. Образование сетки обусловливает неполное усреднение ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий, которое проявляется в температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 [1]. Кроме того, сшивание непосредственно влияет и на мелкомасштабные быстрые движения с временами корреляции 10^{-8} – 10^{-9} с, вызывающие спин-решеточную релаксацию [3].

В настоящей работе рассмотрена динамическая модель, позволяющая объяснить некоторые закономерности спин-решеточной релаксации в гелях сшитого ПС, установленные нами ранее [3, 10]. Так, для растворов ПС в толуоле- d_8 в интервале концентраций полимера 5–10 мол. % зависимости $\lg T_1$ от $1/T$ представляли собой суперпозицию двух областей релаксации. С увеличением концентрации полимера в растворе наблюдался сдвиг областей релаксации в сторону высоких температур и их слияние. В гелях ПС при концентрации полимера 20% аналогичный сдвиг и совмещение областей минимумов T_1 могут быть также вызваны увеличением содержания сши-

ющего агента. При этом в области низких температур (ниже температуры минимума T_1) установлена практически линейная зависимость $\lg T_1$ от содержания сшивающего агента в интервале концентраций 0.5–2 мол. %. С ростом концентрации полимера в геле зависимость T_1 от числа сшивок ослабевала и при концентрации ПС 40 мол. % практически отсутствовала. Это первоначально объяснялось тем, что влияние физических узлов на локальную динамику сетки “перекрывает” эффекты сшивания. Сдвиг областей спин-решеточной релаксации в растворах и гелях ПС в сторону более высоких температур при увеличении концентрации полимера и(или) сшивающего агента свидетельствует об увеличении времен корреляции мелкомасштабных молекулярных динамических процессов. Заметим, что в работах [1, 3, 6, 10] времена спин-решеточной релаксации протонов T_1 были определены неселективным методом как средние значения по всем протонам повторяющегося звена цепи.

Увеличение времен корреляции в несшитых полимерах происходит не только при росте средней концентрации полимера в растворе, но и при повышении локальной концентрации (числа контактов между звеньями), например вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя [11] при понижении температуры. Это может иметь место и в нашем случае. В работе [3] высказано предположение, что сдвиг релаксационных процессов в ПС-геле в сторону высоких температур при увеличении числа сшивок и неизменной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08233) и фонда INTAS (грант 93-2502).

средней концентрации полимера также связан с повышением локальной концентрации звеньев. Теоретическая оценка локальной концентрации звеньев в набухших полимерных сетках [12] показала, однако, что для регулярной кубической сетки из гауссовых субцепей при росте числа узлов (но при заданной средней концентрации полимера) происходит уменьшение локальной концентрации, усредненной относительно положения звена в цепи. Увеличение времени корреляции при сшивании также может быть связано с динамической и структурной гетерогенностью сетки [12]. Динамическая гетерогенность может быть обусловлена наличием узлов и других структурных неоднородностей. Подвижность узла и примыкающих к нему звеньев существенно отличается от подвижности звеньев, удаленных от узла. Структурная гетерогенность реальных сеток также может приводить к существованию областей с сильно различающейся локальной концентрацией и подвижностью звеньев.

В связи с изложенным выше экспериментальными данными в настоящей работе будут рассмотрены два вопроса: о происхождении сложной формы кривой $\lg T_1(1/T)$ в области минимума и о природе зависимости времен корреляции мелкомасштабных движений от концентрации сшивющего агента.

В работе [3] сложную форму зависимости $T_1(1/T)$ в несшитом ПС мы объясняли как результат суперпозиции двух конкурирующих эффектов. Первый эффект связан с тем обстоятельством, что в области низких температур (ниже температуры минимума) T_1 растет за счет увеличения времени корреляции при понижении температуры. Второй эффект заключается в уменьшении T_1 вследствие возрастания магнитных диполь-дипольных взаимодействий протонов с повышением локальной концентрации звеньев, обусловленным ухудшением термодинамического качества растворителя по мере понижения температуры. Зависимость T_1 от термодинамического качества растворителя при постоянной температуре наблюдалась нами для растворов ПС и ПММА в работах [10, 13].

Возможны и другие причины, определяющие форму температурной зависимости T_1 в растворах и гелях ПС, наряду с влиянием термодинамического качества растворителя. Сложная форма зависимости может быть связана с наличием нескольких типов релаксационных процессов (например, движение основной цепи и внутреннее вращение фенильных колец). Monnerie с сотр. для анализа молекулярной динамики ПС в растворе на основе данных ЯМР использовали [14] различные модели полимерной цепи, в том числе учитывающие движение основной цепи и внутреннее вращение фенильных групп. Используя селектив-

ные методы измерения ЯМР релаксации на ядрах ^{13}C и ^1H , они пришли к выводу, что конформационное движение в основной цепи ПС менее заторможено, чем вращение фенильных колец. Однако существуют и данные, указывающие на обратное соотношение между временами корреляции, характеризующими движение основной цепи и фенильных групп [15, 16]. Для используемого нами неселективного метода измерения T_1 , определяющий вклад в скорость спин-решеточной релаксации ПС вносят алифатические протоны; согласно данным работы [14], их вклад в ~6 раз превышает вклад ароматических протонов. Поэтому ни одна из двух наблюдавших нами для несшитого или слабо сшитого ПС областей релаксации, имеющих примерно равную интенсивность, не может быть отнесена к внутреннему вращению фенильных колец. Скорее всего перекрывающиеся области релаксации, наблюдавшиеся в ПС, связаны с различными типами движения основной цепи, при которых происходит также переориентация боковых фенильных групп.

Движение основной цепи можно описать с помощью различных динамических моделей. Так, в работах [14, 17] предполагается наличие двух типов движения основной цепи. Один из них может быть объяснен перескоками трехзвенной кинетической единицы на тетраэдрической решетке, а второй не описывается решеточной моделью как, например, движение (подстройка) больших участков цепи. Первый процесс предполагается быстрым и характеризуется временем корреляции ρ , а второй — медленным и характеризуется временем θ . Коррелятор для среднего квадрата косинуса угла поворота межъядерного вектора, определяющий закономерности поведения времени спин-решеточной релаксации T_1 , для модели Monnerie и др. [18] имеет вид [19]

$$P_2(t) = (1/\pi)\exp(-t/\theta) \times \int_0^\pi \exp[-(t/\rho)(1 - \cos \psi)] d\psi \quad (1)$$

Корреляционная функция P_2 в работах [18, 19] фактически представляет собой произведение корреляционных функций указанных типов движения. Такой вид P_2 приводит к одной области релаксации, хотя и характеризующейся достаточно широким релаксационным спектром. Время $T_1(\omega)$ при равновероятной ориентации межъядерных векторов относительно направления поля определяется выражением [20]

$$1/T_1 = (3/20)(\gamma_H^4 \hbar^2 r^{-6})[I(\omega) + 4I(2\omega)], \quad (2)$$

где γ_H — гиромагнитное отношение для протонов, \hbar — постоянная Планка, $r^{-6} = (1/N) \sum_i^N \sum_{k \neq i} r_{ik}^{-6}$. Здесь N — число протонов в повторяющихся

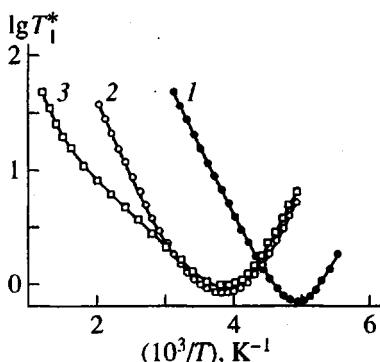


Рис. 1. Зависимости логарифма времени спин-решеточной релаксации T_1^* от обратной температуры для модели Моннери [14], при различных отношениях характерных времен корреляции $\theta/\rho = 0.1$ (1), 10 (2) и 1000 (3).

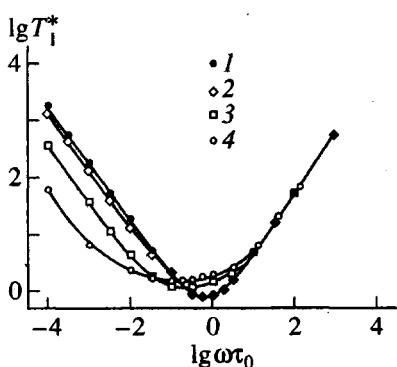


Рис. 2. Зависимости логарифма T_1^* от логарифма ωt_0 для модели Нгай [21] при $n = 0.5$ (1, 3) и 0.7 (2, 4); $t_c = 10^{-9}$ (1, 2) и 10^{-10} с (3, 4).

структурных единицах, а r_{ik} – расстояние между протонами i и k . Мы принимаем, что динамика каждого межъядерного вектора \mathbf{r}_{ik} описывается приведенной выше корреляционной функцией $P_2(t)$, определяющей спектральную плотность $I(\omega)$

$$I(\omega) = 2\operatorname{Re} \int_0^\infty P_2(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

Мы рассчитали температурные зависимости $T_1^* = (3\gamma_H^4 \hbar^2 r^{-6}/10\omega)T_1$ согласно формулам (1), (2) и (3) для различных значений отношения θ/ρ . Как видно из рис. 1, ни при каких значениях θ/ρ не удается описать экспериментальную зависимость $\lg T_1(T)$ для несшитого ПС (при концентрации 20 мол. %) в виде двух перекрывающихся релаксационных процессов близкой интенсивности.

Другой подход, связанный с рассмотрением коллективных взаимодействий в сложных систе-

мах (концентрированные растворы, расплавы, сетки), был развит Ngai и др. [21]. В работе [22] он был применен к анализу динамики узлов, исследованной методами диэлектрической релаксации и ЯМР. В соответствии с этим подходом корреляционная функция $P_2(t)$ имеет две различные области временного поведения

$$P_2 = \exp(-t/\tau_0) \text{ при } t < t_c \quad (4)$$

$$P_2 = \exp((t_c/\tau_0)n/(1-n) - (t/\tau^*)^{1-n}) \text{ при } t > t_c \quad (5)$$

Характерное время t_c в соотношении (5) – это среднее время между столкновениями, определяющими коллективные взаимодействия. При $t < t_c$ столкновениями пренебрегают и корреляционная функция спадает по экспоненциальному закону с постоянной времени τ_0 , а при $t > t_c$ коррелятор P_2 убывает по более сложному закону (подобно известной функции релаксации Кольрауша), учитывающему коллективные взаимодействия. Эти взаимодействия характеризуются параметрами t_c и n . Величина $\tau_0 = \tau_\infty \exp(U/RT)$ имеет смысл времени мелкомасштабной локальной подвижности, связанной с переходом через потенциальный барьер внутреннего вращения U . Физический смысл времени τ_0 тот же, что и времени ρ в модели Моннери. Величина $\tau^* = t_c[(1-n)(\tau_0/t_c)]^{1/(1-n)}$ характеризует более крупномасштабные кооперативные процессы, обусловленные с межцепными взаимодействиями, которые для сшитого полимера зависят от числа узлов сетки. Так, в работе [22] для полипропиленгликольуретановых сеток показано, что параметр n и величина τ^* распределяются при увеличении числа узлов.

Мы использовали модель Нгай для расчета частотных и температурных зависимостей времени спин-решеточной релаксации T_1^* , результаты которого для разных значений n и t_c (согласно работе [20], t_c не зависит от T) представлены на рис. 2 и 3. Для расчета величины $I(\omega)$ мы применили метод конечно-разностного фурье-преобразования. Значения $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $\tau_\infty = 10^{-13}$ с и $U = 20.9$ кДж/моль были оценены из экспериментальных зависимостей $\lg T_1(1/T)$ и по положению минимума T_1 для ПС на шкале обратных температур. Анализ зависимостей T_1^* показывает, что их характер определяется соотношением τ_0/t_c . При $\tau_0/t_c \geq 1$ функция $T_1^*(\omega)$ зависит от n (рис. 2), и увеличение параметра n (т.е. рост числа сшивок) ведет к уширению и сдвигу области минимума как по частоте, так и по величине $\lg(T_1^*)_{\min}$. Однако в области высоких частот кривые с разными n сливаются. При $\tau_0/t_c \leq 1$ зависимость $T_1^*(\omega)$ от n пропадает, что показывает совпадение кривых. При $\tau_0 \leq t_c$ корреляционная функция $P_2(t)$ быстро экспоненциально спадает до значения $1/e$, а вклад

оставшейся неэкспоненциальной части корреляционной функции, который зависит от n , оказывается невелик. Сопоставление экспериментальных зависимостей $T_1(1/T)$ для растворов и гелей ПС с рассчитанными по теории Нгаи выявляет существенные расхождения между ними прежде всего по форме кривых. Из эксперимента следует, что при сшивании происходит сдвиг всей зависимости, а не только низкотемпературной ветви $\lg T_1(1/T)$. Кроме того, изменение глубины минимума при сшивании, наблюдаемое на опыте, существенно меньше, чем это следует из расчетов. Теория Нгаи, как и теория Моннери, не объясняет наличие двух минимумов на зависимости $\lg T_1(1/T)$.

При описанных выше типах корреляции двух стадий релаксационного процесса, как видно из изложенного выше, не удается получить удовлетворительного описания экспериментальных данных по спин-решеточной релаксации в растворах и гелях ПС.

Как будет показано ниже, можно получить достаточно хорошее описание экспериментальных зависимостей $\lg T_1(1/T)$, если рассмотреть такую двухвременную динамическую модель, в которой имеет место суперпозиция релаксационных процессов с временами корреляции, отличающимися не менее чем на порядок. Существует ряд факторов, приводящих к таким динамическим свойствам. Например, возможна ситуация, когда локальное движение участка цепи (кинетической единицы), характеризующееся как правило меньшим временем, не приводит к полному усреднению P_2 . Полное же усреднение осуществляется за счет более медленного крупномасштабного движения участка цепи. В этом случае $P_2(t)$ представляется в виде суммы вкладов [23, 24]

$$\begin{aligned} P_2(t) &= [f_1 + (1 - f_1)G_1(t)]G_2(t) = \\ &= f_1 G_2(t) + (1 - f_1)G_1(t)G_2(t), \end{aligned} \quad (6)$$

где первое слагаемое характеризует более медленный релаксационный процесс, а второе – преимущественно определяется более быстрым релаксационным процессом. Функции G_1 и G_2 могут в свою очередь определяться дискретными временами или спектрами времен корреляции. Подобный подход был использован в Моннере с сотр. [17] для интерпретации экспериментальных данных по T_1 ядер ^{13}C для полиметилвинилового эфира, полипропиленоксида и полиэтиленоксида. Предположение о существовании более быстрого (в 200 раз) процесса, связанного с высокочастотными крутильными колебаниями межъядерного вектора CH, было необходимо этим авторам для объяснения малой глубины минимума на зависимостях T_1 от $1/T$, наблюдавшихся на опыте. Однако они не наблюдали температурные зависимо-

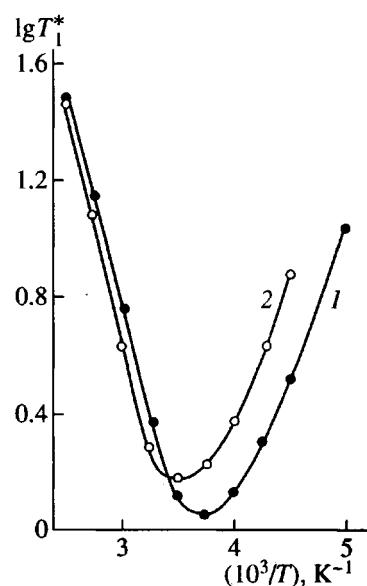


Рис. 3. Зависимость логарифма T_1^* от обратной температуры для модели Нгаи [21] при $n = 0.5$ (1) и 0.7 (2); $t_c = 10^{-10}$.

сти T_1 с двумя минимумами, характерная форма которых явно указывала бы на наличие второго процесса.

Другая причина возникновения двухкомпонентной корреляционной функции может быть связана с тем, что более медленный релаксационный процесс, сам по себе малоактивный в отношении переориентации данной кинетической единицы (например, диффузия дефекта вдоль цепи или накопление крутильных колебаний), приводит в данном участке цепи к активированному состоянию, при котором происходит конформационный перескок. Такой механизм был рассмотрен одним из нас ранее [25] в связи с теорией взаимосвязи релаксационных α - и β -процессов в полимерах и также приводит к суперпозиции вкладов в корреляционную функцию. В настоящей работе предполагается, что релаксационные процессы, наблюдавшиеся в растворах ПС, связаны с движением алифатических протонов основной цепи. Однако в этом полимере движение основной цепи может сильно зависеть от переориентации достаточно массивных и сильно взаимодействующих фенильных циклов (даже если их собственное движение не проявляется в ядерной релаксации при неселективном методе наблюдения). В этом случае движение с участием фенильных групп может играть роль процесса, облегчающего последующую перестройку алифатических участков. Подобная кооперативность может быть одной из причин, приводящих к появлению двух компонент в функции корреляции.

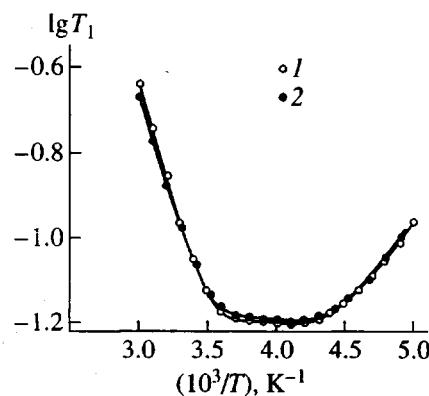


Рис. 4. Зависимость логарифма T_1 от обратной температуры: 1 – экспериментальная зависимость для раствора ПС в толуоле- d_8 (концентрация полимера 20 мол. %), 2 – теоретическая зависимость, отвечающая функции корреляции (7).

Для описания зависимости $\lg T_1(1/T)$, наблюдаемой в случае раствора ПС, мы применили двухвременную динамическую модель, в которой корреляционная функция имеет вид

$$P_2(t) = f_1 \exp(-t/\tau_1) + (1-f_1) \exp(-t/\tau_2), \quad (7)$$

где $\tau_1 = (a_1/T) \exp(U_1/RT)$, $\tau_2 = (a_2/T) \exp(U_2/RT)$. При сопоставлении теоретических и экспериментальных зависимостей $T_1(1/T)$ варьировали значения энергий активации U_1 , U_2 и весового множителя f_1 . Значения a_1 и a_2 были определены по положению минимумов в шкале $10^3/T$. Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что экспериментальная зависимость $\lg T_1(1/T)$ для раствора ПС (с концентрацией 20 мол. %) удовлетворительно описывается двумя процессами с временем корреляции τ_1 и τ_2 и следующими значениями параметров: $U_1 = 12.5$, $U_2 = 29.2$ кДж/моль, $a_1 = 1.84 \times 10^{-9}$, $a_2 = 0.54 \times 10^{-11}$ с град и $f_1 = 0.7$. Отметим, что введение спектра времен корреляции для процесса с меньшим временем корреляции не приводит к существенному отличию параметров, при которых получается хорошее согласие теоретической и экспериментальной зависимостей $T_1(1/T)$. Например, если более быстрый процесс описывается “зеркально-обращенным” распределением времен корреляции Коула–Девидсона [26]

$$L(\tau) = \sin(\pi\gamma)(\tau/\tau_{\min} - 1)^{-\gamma}/\pi \quad (8)$$

с параметром ширины спектра $\gamma = 0.9$, то наилучшее согласие достигается при значении $U_1 = 10.9$ кДж/моль, соответствующем минимальному времени корреляции спектра τ_{\min} , $U_2 = 37.6$ кДж/моль и $f_1 = 0.8$.

Из приведенных выше экспериментальных данных по зависимостям $T_1(1/T)$ для растворов и

набухших гелей ПС следует, что сшивание приводит к сближению двух наблюдаемых областей релаксации, сдвигу кривых $\lg T_1(1/T)$ в сторону высоких температур и заметному изменению их формы. На первый взгляд, сближение областей релаксации при сшивании свидетельствует о сужении релаксационного спектра и могло бы быть объяснено на основе той же двухвременной модели с модифицированными значениями параметров. Однако численный анализ показывает, что эта модель не позволяет согласованным образом описать всю совокупность наблюдаемых изменений, в особенности изменение формы зависимости $\lg T_1(1/T)$, выражющееся в уменьшении наклона ее высокотемпературной ветви по мере роста плотности сшивания. Естественно предположить, что сшивание должно приводить к динамической гетерогенности сеток, обусловленной тормозящим влиянием узлов на подвижность примыкающих к ним звеньев. Поэтому мы рассмотрели для сшитого ПС динамическую модель, отвечающую суперпозиции трех релаксационных процессов; два из которых выше, а третий связан с подвижностью узла.

В этом случае скорость спин-решеточной релаксации $1/T_{1c}$ в геле ПС есть суперпозиция скорости спин-решеточной релаксации $1/T_{1u}$ протонов, принадлежащих удаленным от узла звеньям цепи, и скорости релаксации $1/T_{1y}$ протонов узла с соответствующими весовыми факторами (долями протонов) Φ_1 и Φ_2

$$1/T_{1c} = \Phi_1/T_{1u} + \Phi_2/T_{1y} \quad (9)$$

При наличии быстрого спин-диффузионного обмена между указанными группами протонов, т.е. при наличии единой спиновой системы, корреляционная функция, соответствующая выражению (9), приводится к виду

$$\begin{aligned} P_2(t) = & f_1 \exp(-t/\tau'_1) + \\ & + f_2 \exp(-t/\tau'_2) + f_3 \exp(-t/\tau'_3) \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь τ'_1 , τ'_2 относятся соответственно к двум релаксационным процессам в участках цепей, удаленных от узлов, а $\tau'_3 = (a_3/T) \exp(U_3/RT)$ – к процессу, связанному с подвижностью узла и примыкающими к нему звеньями. Сумма f_1 , f_2 и f_3 равна единице. Модель, включающая три процесса, может быть обобщена на случай, когда каждый из этих процессов характеризуется соответствующим спектром времен корреляции. На основе соотношений (9) и (10) был проведен детальный анализ и сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей $T_1(1/T)$ для набухших сшитых полимеров при учете вклада дополнительного процесса в узлах сетки.

Оказалось, что наилучшее согласие экспериментальных и теоретических зависимостей получается, если предположить, что вклад в $1/T_{1c}$, связанный с подвижностью узлов, существен лишь в области высоких температур, а подвижность удаленных от узлов звеньев при этих температурах близка к подвижности звеньев несшитого полимера. В области же низких температур влияние узлов на подвижность удаленных от них звеньев происходит за счет накладываемых узлами ограничений. Применяя соотношение (9) к экспериментальным данным в высокотемпературной области и полагая, что $1/T_{1c} \approx 1/T_{1nc}$ ($1/T_{1nc}$ относится к несшитому полимеру), можно оценить положение и форму области минимума $T_{1y}(1/T)$. При указанном способе оценки положение минимума $\lg T_{1y}(1/T)$ для протонов узла соответствует значению $10^3/T = 3.2$, а форма зависимости $\lg T_{1y}(1/T)$ удовлетворительно описывается распределением (8) с параметром ширины спектра $\gamma = 0.4$, величиной энергии активации $U_3 = 33.4$ кДж/моль для минимального времени корреляции спектра $\tau_{min} = (a_3/T)\exp(U_3/RT)$ и значением предэкспоненциального фактора $a_3 = 0.41 \times 10^{-11}$ с град (рис. 5).

На рис. 6 сопоставлены экспериментальная зависимость $\lg T_1(1/T)$ для ПС-геля (концентрация полимера 20 мол. %, концентрация сшивающего агента 2 мол. %) и теоретическая кривая, построенная согласно соотношению (10) при оптимальных значениях параметров: $f_1 = 0.63$, $f_2 = 0.27$, $f_3 = 0.1$. Значение f_3 соответствует оценке доли протонов в узле и звеньях, непосредственно примыкающих к узлу. При этом третий член выражения (10) описывается не одним временем корреляции τ_3 , а распределением (8) с приведенными выше параметрами для узла. Значения энергий активации U_1 и U_2 оказались теми же, что и для несшитого ПС. Величины предэкспоненциальных факторов a'_1 и a'_2 , соответствующих временам корреляции τ'_1 и τ'_2 , равны 4.14×10^{-9} и 1.21×10^{-11} с град.

Таким образом, сшивание приводит к увеличению предэкспоненциальных факторов для обоих времен корреляции в ~2 раза. Однократное увеличение предэкспоненциальных факторов вызывает, однако, большее смещение в сторону высоких температур области минимума низкотемпературного релаксационного процесса. При этом области минимумов двух рассматриваемых процессов сближаются, что и наблюдается на опыте. Одной из причин увеличения предэкспоненциальных факторов может быть уменьшение энтропии ак-

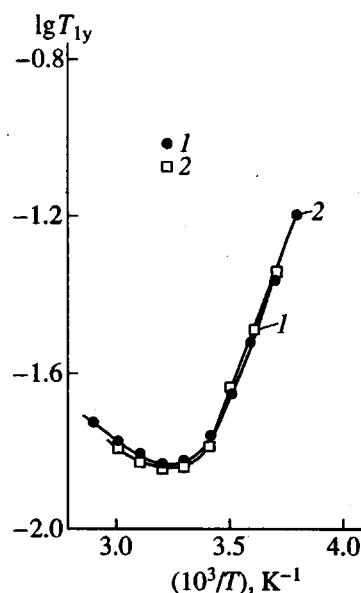


Рис. 5. Зависимость логарифма T_{1y} от обратной температуры для узлов: 1 – экспериментальная зависимость $T_{1c}(1/T)$ для набухшего сшитого ПС и $T_{1u}(1/T) \approx T_{1nc}(1/T)$ для несшитого ПС в растворе, построенная по соотношению (9); концентрация полимера 20 мол.%; 2 – аппроксимирующая теоретическая зависимость, построенная с учетом соотношения (8).

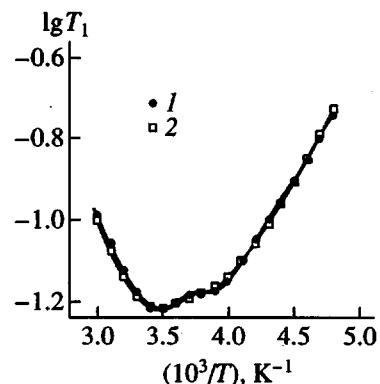


Рис. 6. Зависимость логарифма T_1 от обратной температуры: 1 – экспериментальная зависимость для геля сшитого ПС в толуоле- d_8 (концентрация полимера 20 мол.%, сшивающего агента 2 мол.%) и 2 – теоретическая зависимость, построенная с учетом соотношений (9) и (10).

тивации за счет уменьшения конформационного набора кинетических единиц вследствие возникновения дополнительных ограничений при сшивании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Готлиб Ю.Я., Лишинец М.И., Шевелев В.А., Лишинский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.

2. Rowland T.J., Labun L.C. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 466.
3. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Литшанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 413.
4. Ford W.T., Balakrishnan T. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 284.
5. Dickinson L.C., Chien J.C.W., MacKnight W.J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 2959.
6. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1534.
7. Gasilova E.R., Shevelev V.A., Budovskaya L.D., Ivanova V.N. // Intern. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1/2. P. 41.
8. Folland R., Charlesby A. // Polymer. 1979. V. 20. № 2. P. 207.
9. Doskočilova D., Schneider B., Jakeš J. // J. Magnet. Reson. 1978. V. 29. № 1. P. 79.
10. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 27. № 6. С. 1360.
11. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Краковъяк М.Г., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. № 2. С. 358.
12. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1830.
13. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.И., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 27. № 8. С. 1850.
14. Lauprêtre F., Noël C., Monnerie L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 2127.
15. Jones A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 863.
16. Matsuo K., Kuhlmann K.F., Yang W.-H., Geny F., Stockmayer W.H., Jones A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 8. P. 1347.
17. Dejean de la Batie R., Lauprêtre F., Monnerie L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2045.
18. Valeur B., Jarry J.P., Geny F., Monnerie L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 667, 2251.
19. Gotlib Yu.Ya., Torchinsky I.A., Shevelev V.A. // Acta Polymerica. 1990. В. 41. № 3. S. 145.
20. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. Bendler J.R., Ngai K.L. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1174.
22. Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2454.
23. Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
24. Fedotov V.D., Schneider H. // Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-Methods. NMR Basic Principles and Progress. Berlin: Springer-Verlag, 1989. V. 21.
25. Gotlib Yu.Ya. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 16. P. 3365.
26. Gotlib Yu.Ya., Neelov I.M., Torchinsky I.A., Shevelev V.A. // Acta Polymerica. 1989. В. 40. № 10. S. 643.

Spin-Lattice Proton Relaxation and the Dynamics of Polymer Chains in the Gels of Cross-Linked Polystyrene

Yu. Ya. Gotlib*, I. A. Torchinskii**, and V. A. Shevelev*

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**North-West Polytechnical Correspondence Institute, Millionnaya ul. 5, St. Petersburg, 191065 Russia

Abstract—Spin-lattice proton relaxation in PS solutions and gels was analyzed. A model was suggested that describes the dynamics of polymer chain as a superposition of two independent relaxation processes. Using this model, we described the dependence of spin-lattice relaxation $T_1(1/T)$ in a 20-vol-% PS solution on the temperature. It was found that the relaxation process associated with the mobility of a junction and the neighboring units must be taken into account to describe the variation of the pattern of this dependence and its shift on the temperature scale with cross-linking (i.e., dynamic heterogeneity of the network must be taken into account). Relaxation parameters and the number of units dynamically linked to the junction were evaluated. It was found that for remote units, an increase in correlation time concomitant with the cross-linking takes place as a result of the growth of preexponential factor, that is, as a result of the changes in the entropy of activation.