

УДК 541.64:543.422.25

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ С ЗАЦЕПЛЕНИЯМИ¹

© 1997 г. К. В. Фенченко

Казанский государственный университет. Физический факультет

420008 Казань, ул. Ленина, 18

Поступила в редакцию 10.06.96 г.

Принята в печать 21.08.96 г.

На основе перенормированной модели Рауза, предложенной Швейцером, выполнен расчет времени спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров с ММ выше критической, при которой происходит образование зацеплений. Проведено сравнение вычисленных и измеренных значений времен спин-решеточной релаксации в расплавах полиизобутилена и полидиметилсилоксана и показано, что вычисленные и измеренные значения времен спин-решеточной релаксации отличаются в 1.4–3 раза.

ВВЕДЕНИЕ

Методы ЯМР-спектроскопии широко используются в исследованиях динамики полимерных систем. Измерение времен спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации дает возможность получать информацию о молекулярных движениях в полимерных жидкостях. ЯМР-методика с циклическим изменением поля [1, 2] позволяет исследовать частотную зависимость времени спин-решеточной релаксации в широком частотном диапазоне 2×10^2 – 10^8 Гц. Ее удобно использовать при изучении внутримолекулярных движений в растворах и расплавах полимеров. Для этого необходимо наличие подробно разработанной теории спин-решеточной релаксации в полимерных жидкостях.

Теория магнитной релаксации в разбавленных растворах полимеров была развита в работах [3, 4]. В настоящее время не существует общепринятой модели для теоретического описания спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров с M_w выше критической ММ образования зацеплений M_c . Подход, основанный на традиционной модели динамики полимеров с зацеплениями – модели рептаций [5–7], дает зависимость времени спин-решеточной релаксации от частоты $T_1 \propto \omega^{0.75}$ ($N^{-2} \ll \omega \tau_s \ll 1$, где N – число сегментов в полимерной цепи, τ_s – минимальное время релаксации полимерной цепи в модели Рауза), которое не наблюдается в эксперименте.

Недавно [8] была развита микроскопическая модель динамики расплавов полимеров с зацепле-

ниями (перенормированная модель Рауза). На основе этой модели авторы работ [9, 10] вывели выражения для времени спин-решеточной релаксации в расплавах макромолекул с зацеплениями ($M_w \gg M_c$). Эти соотношения дают частотные зависимости для времени спин-решеточной релаксации $T_1 \propto \omega^{0.5}$, $T_1 \propto \omega^{0.25}$, $T_1 \propto \omega^{0.2}$ соответственно для высоких, промежуточных и низких частот диапазона $N^{-2} \ll \omega \tau_s \ll 1$.

В следующей работе [11] были получены выражения для времени спин-решеточной релаксации в расплавах таких полимеров для двух спинов, жестко связанных с сегментом полимерной цепи, в виде

$$\frac{1}{T_1} = k \frac{\tilde{M}_2 \Psi^\alpha \tau_s}{(\omega \tau_s)^\beta} \quad (1)$$

Здесь

$$\tilde{M}_2 \equiv \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6},$$

где k – безразмерный коэффициент, оставшийся неопределенным; Ψ – безразмерный параметр, описывающий взаимодействия сегментов полимерных цепей в расплаве (аналитическое выражение см. ниже); μ_0 – магнитная постоянная; γ – гиромагнитное отношение; \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π ; r – расстояние между спинами. Показатели α , β принимают следующие значения: $\alpha = 0.5$; $\beta = 0.5$; $\alpha = 1$, $\beta = 0.25$; $\alpha = 0.8$, $\beta = 0.2$ соответственно уменьшению частоты [9–11].

В настоящей работе мы определим коэффициент k в выражении (1), выполним численную оцен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09346А).

ку величины времени спин-решеточной релаксации в расплавах зацепленных полимеров и проведем сравнение с экспериментальными данными.

ПЕРЕНОРМИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ РАУЗА

Рассмотрим полимерную цепь из N квазиупругих пружин (сегментов), соединяющих $N + 1$ центров вязкого сопротивления (ЦВС) с коэффициентами трения ζ . Уравнение движения для n -го ЦВС полимерной цепи в системе других полимерных клубков имеет вид [8]

$$\begin{aligned} \zeta \left[\frac{\partial \mathbf{R}_n(t)}{\partial t} + \sum_{m=1}^N \int_0^t d\tau \Gamma_{nm}(t-\tau) \frac{\partial \mathbf{R}_m(\tau)}{\partial \tau} \right] = \\ = \frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n(t)}{\partial n^2} + \mathbf{F}_n(t) \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{R}_n(t)$ – радиус-вектор n -го ЦВС в момент времени t ; b – среднеквадратичная длина сегмента полимерной цепи; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; слагаемое $(3k_B T/b^2)[\partial^2 \mathbf{R}_n(t)/\partial n^2]$ описывает внутримолекулярную энтропийную силу; $\mathbf{F}_n(t)$ – случайная сила, действующая на сегмент номером n в момент времени t . Функция памяти

$$\Gamma_{nm}(t) \equiv \frac{1}{k_B T \zeta} \langle \mathbf{F}_n(0) \mathbf{F}_m(t) \rangle$$

представляет собой корреляционную функцию случайных сил, действующих на сегменты с номерами n и m в моменты времени 0 и t соответственно. Приближенное выражение для функции $\Gamma_{nm}(t)$ во временном пределе $1 \ll t/\tau_s \ll N^2$ можно записать в виде [8]

$$\Gamma_{nm}(t) \approx \frac{8\psi b^{3/2}}{9k_B T} \int_0^{1/b} dk k^4 \omega_{nm}(k) \exp\left(-\frac{k^2 \langle r^2(t) \rangle_R}{3}\right), \quad (3)$$

где $\psi = \rho_m^2 d^3 (d/b)^3 g^2(d) k_T k_B T$ (ρ_m – число сегментов в единице объема, d – “диаметр” сегмента, $g(r)$ – межмолекулярная парная корреляционная функция, k_T – изотермическая сжимаемость), $\omega_{nm}(k) = \exp\{-|m-n|k^2 b^2/6\}$ – внутримолекулярный статический структурный фактор, $\langle r^2(t) \rangle_R = (2/\pi^{3/2}) b^2 (t/\tau_s)^{1/2}$ – среднеквадратичное смещение n -го сегмента в модели Рауза [6, 7].

Введем нормальные координаты

$$\mathbf{r}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{\pi np}{N}\right) \mathbf{R}_n(t) \quad [p = 0, 1, 2 \dots N-1]$$

Можно получить уравнение движения для корреляционной функции нормальных мод $c_p(t) = \langle \mathbf{r}_p(t) \mathbf{r}_p(0) \rangle$ [8–10]

$$\frac{\partial c_p(t)}{\partial t} + \int_0^t d\tau \Gamma_p(t-\tau) \frac{\partial c_p(\tau)}{\partial \tau} = -\frac{p^2}{\tau_s} c_p(t)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_p(t) \approx \frac{8}{27\pi^2 \tau_s b^5} \times \\ \times \int_0^{1/b} dk k^4 \frac{k^2 b^2 / 6}{\left(\frac{k^2 b^2}{6}\right)^2 + \left(\frac{\pi p}{N}\right)^2} \exp\left(-\frac{k^2}{3} \langle r^2(t) \rangle_R\right) \end{aligned}$$

здесь $\tau_s = N^2 \tau_s$ – максимальное время релаксации полимерной цепи в модели Рауза. В дальнейшем будет использоваться выражение для автокорреляционной функции вектора, направленного вдоль сегмента полимерной цепи, $\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle$, где $\mathbf{b}_n(t) = \partial \mathbf{R}_n(t) / \partial n$. Последнее можно вычислить с помощью формулы [6]

$$\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle = \frac{2\pi}{N} Re \sum_{p=1}^{N-1} p^2 \int_{-\infty}^{+\infty} c_p(\omega) \cos \omega t d\omega,$$

где $c_p(\omega) = \int_0^\infty c_p(t) \exp(i\omega t) dt$ – преобразование Фурье-Лапласа функции $c_p(t)$.

Воспроизведем выражения для функции $\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle$, полученные в работе [10]

$$\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle \approx b^2 \left(\frac{\tau_s \Psi}{t} \right)^{1/4} \quad (4)$$

$$\frac{1}{1.9\Psi} \ll \frac{t}{\tau_s} \ll (6\pi)^4 1.9\Psi \quad (\text{режим I})$$

$$\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle \approx 2.8 b^2 \Psi^{1/2} \left(\frac{\tau_s}{t} \right)^{3/8} \quad (5)$$

$$(6\pi)^4 1.9\Psi \ll \frac{t}{\tau_s} \ll \frac{\pi N^2}{16p^2} \quad (\text{режим II})$$

$$\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle \approx 1.2 b^2 \left(\frac{\tau_s \Psi}{t} \right)^{2/5} \quad (6)$$

$$\frac{\pi N^2}{16p^2} \ll \frac{t}{\tau_s} \ll N^2 \quad (\text{режим II'})$$

Здесь использованы обозначения динамических режимов перенормированной модели Рауза, принятые в работе [10]. Заметим, что в соотношении (5) вместо коэффициента 3.6 получен коэффици-

ент 2.8, так как, на наш взгляд, при отыскании функции $\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle$ следует учитывать как вещественную, так и мнимую части преобразования Фурье-Лапласа функции $\Gamma_p(t)$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Выражение для времени спин-решеточной релаксации для пары одинаковых спинов, жестко связанных с сегментом полимерной цепи, можно представить в виде [12]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{5} \tilde{M}_2 \sum_{m=-2}^2 m^2 \int_{-\infty}^{+\infty} L_m(t) \exp(-im\omega t) dt \quad (7)$$

$$L_m(t) = (-1)^m \langle Y_2^{-m}(\Omega_0) \Psi_2^m(\Omega_t) \rangle, \quad (8)$$

где Y_2^m – нормированные сферические функции, зависящие от углов, образуемых с осями лабораторной системы координат радиус-вектором \mathbf{r} , соединяющим спины. Согласно работам [13, 14], в изотропном расплаве функции $L_m(t)$ не зависят от индекса m . Получим соотношения для функции $L_1(t)$.

Выпишем необходимые функции $Y_2^{\pm 1}$

$$Y_2^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} n_z (n_x \pm in_y) \quad (9)$$

Здесь n_x, n_y, n_z – компоненты единичного вектора в направлении вектора \mathbf{r} . Из уравнения (2) следует, что различные компоненты вектора \mathbf{r} не коррелируют друг с другом. Подставив соотношение (9) в выражение (8), имеем

$$L_1(t) = \frac{15}{8\pi} \langle n_z(t) n_z(0) \rangle \times \times (\langle n_x(t) n_x(0) \rangle + \langle n_y(t) n_y(0) \rangle) \quad (10)$$

Для $N \gg 1$ можно записать

$$\langle n_\sigma(t) n_\sigma(0) \rangle = \frac{\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle}{3b^2}, \quad (11)$$

где σ равняется x, y, z . Подставляя соотношение (11) в выражение (10), получим

$$L_1(t) = L_2(t) = \frac{5}{12\pi} \frac{\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle^2}{b^4} \quad (12)$$

Наконец, подставив последовательно соотношения (4)–(6) в выражения (12), (7) и выполнив алгебраические действия, будем иметь следующее:

$$\frac{1}{T_1} = 3.2 \frac{\tilde{M}_2 \psi^{1/2} \tau_s}{(\omega \tau_s)^{1/2}} \quad (13)$$

$$\frac{1}{(6\pi)^4 1.9 \psi} \ll \omega \tau_s \ll 1.9 \psi \quad (\text{режим I})$$

$$\frac{1}{T_1} = 80 \frac{\tilde{M}_2 \psi \tau_s}{(\omega \tau_s)^{1/4}} \quad (14)$$

$$\frac{16p^2}{\pi N^2} \ll \omega \tau_s \ll \frac{1}{(6\pi)^4 1.9 \psi} \quad (\text{режим II})$$

$$\frac{1}{T_1} = 19 \frac{\tilde{M}_2 \psi^{4/5} \tau_s}{(\omega \tau_s)^{1/5}} \quad (15)$$

$$N^{-2} \ll \omega \tau_s \ll \frac{16p^2}{\pi N^2} \quad (\text{режим II'})$$

Для сравнения приведем выражение для времени спин-решеточной релаксации для разновидных цепей [4]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{12}{5} \tilde{M}_2 v^{-1} \ln \frac{v}{\omega} \quad (16)$$

$$\tau_s = 1.27 v^{-1}$$

Для вычисления времени спин-решеточной релаксации необходимо знание значений параметров ψ, \tilde{M}_2 и τ_s . Согласно работе [15], параметр ψ может изменяться в пределах 0.06–0.2. При вычислении времени T_1 используем среднее значение $\psi = 0.13$.

В полимерных цепях существуют быстрые движения, такие как вращения боковых групп, крутильные колебания, локальные конформационные перестройки, которые частично усредняют диполь-дипольные взаимодействия. С другой стороны, во многих случаях диполь-дипольные взаимодействия магнитных ядер не сводятся к взаимодействию изолированных пар. Поэтому в дальнейшем \tilde{M}_2 будет считаться эффективным параметром диполь-дипольного взаимодействия, который для достаточно длинных полимерных цепей не зависит от их ММ. Это обстоятельство позволяет определить параметр \tilde{M}_2 из экспериментальных данных в расплавах без зацеплений с $M_w < M_c$ и использовать его затем для расчета времени спин-решеточной релаксации в расплавах с зацеплениями. Точно также граничное время τ_s

Теоретические и экспериментальные значения времен спин-решеточной релаксации в расплавах ПИБ (364 К) и ПДМС (293 К)

Режим	ω , МГц		T_1^{\exp} , с		T_1^{th} , с		$T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp}$	
	ПИБ	ПДМС	ПИБ	ПДМС	ПИБ	ПДМС	ПИБ	ПДМС
I, $T_1 \propto \omega^{0.5}$	125.6	—	3.3×10^{-2}	—	6.6×10^{-2}	—	2.0	—
II, $T_1 \propto \omega^{0.25}$	125.6×10^{-3}	62.8×10^{-3}	3.0×10^{-3}	6×10^{-2}	2.08×10^{-3}	2.05×10^{-2}	0.7	0.34
II', $T_1 \propto \omega^{0.2}$	125.6×10^{-3}	62.8×10^{-3}	3.0×10^{-3}	6×10^{-2}	9.03×10^{-3}	0.1	3.0	1.70

можно определить из экспериментальных данных для расплавов без зацеплений.

Авторы работ [9, 10] на основе экспериментальных данных времени спин-решеточной релаксации в расплавах полизобутилена (ПИБ) ($M_w = 4.7 \times 10^3$, $M_c = 15.0 \times 10^3$, $T = 357$ К) и ПДМС ($M_w = 5.2 \times 10^3$, $M_c = 19.0 \times 10^3$, $T = 293$ К), подгонкой определили значения параметров в соотношении (16):

$$\tilde{M}_2 = 0.42 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}, \quad \tau_s = 1.78 \times 10^{-9} \text{ с} \text{ (ПИБ)}$$

$$\tilde{M}_2 = 0.2 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}, \quad \tau_s = 1.24 \times 10^{-10} \text{ с} \text{ (ПДМС)}$$

Для расчета времени спин-решеточной релаксации потребуется значение τ_s при 364 К. Используя соотношение Аррениуса

$$\tau_s = \tau_a \exp(E_a/RT)$$

(энергия активации для ПИБ $E_a = 56$ кДж/моль [16], мольная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/К моль) и значения τ_s для ПИБ, получим $\tau_s = 1.24 \times 10^{-9}$ с для ПИБ при 364 К.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены вычисленные по формулам (13)–(15) и измеренные значения времени спин-решеточной релаксации в расплавах ПИБ с $M = 39.3 \times 10^4$ и 111.0×10^4 при 364 К [10]. Видно, что $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 2$ (режим I), $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 0.7$ (режим II),

$T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 3$ (режим II'). Несовпадение вычисленных и измеренных значений времени спин-решеточной релаксации можно объяснить следующим: 1) в работе [8] при выводе соотношения (3) не учитывались притягивающие взаимодействия между звеньями; 2) параметр ψ оценивался грубо.

Например, при $\psi = 0.2$ получим: $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 1.8$ (режим I), $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 0.45$ (режим II), $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 2.1$ (режим II').

Согласно работе [10], режимы II и II' дают сходные выражения для автокорреляционной функции тангенциального вектора полимерной цепи (см. выражения (5), (6)) и похожие соотношения для среднеквадратичного смещения звена: $\langle r^2(t) \rangle \propto t^{3/8}$ (режим II), $\langle r^2(t) \rangle \propto t^{2/5}$ (режим II'). Результаты расчетов, выполненных в настоящей работе, показывают, что режимы II и II' представляют собой один динамический режим перенормированной модели Рауда. При этом режим II дает численную оценку величины времени спин-решеточной релаксации снизу, а режим II' – сверху.

В таблице приведены также результаты вычисления времени спин-решеточной релаксации в расплавах ПДМС с $M = 25.0 \times 10^4$ при 293 К [9]. Видно, что $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 0.34$ (режим II), $T_1^{\text{th}}/T_1^{\exp} \approx 1.7$ (режим II'). Сходство полученных данных для ПИБ и ПДМС можно объяснить слабой зависимостью параметра ψ от ρ_m [8].

Таким образом, в настоящей работе выведены соотношения, позволяющие выполнить численную оценку величины времени спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров с зацеплениями. Сравнение с экспериментом показало, что модель Швейцера дает не только согласующиеся с экспериментом скейлинговые зависимости скоростей спин-решеточной релаксации от частоты, но дает абсолютные значения скоростей релаксации, совпадающие по порядку величины с экспериментальными, что следует считать большим успехом модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimmich R. // Bull. Magn. Reson. 1980. V. 1. P. 195.
2. Noak F. // Progr. NMR Spectros. 1986. V. 18. P. 171.
3. Ullman R. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 3161.
4. Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
5. De Gennes D.G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.
6. Doi M., Edwards S. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Oxford Univ. Press, 1986.

7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.В. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1987.
8. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5802.
9. Fatkullin N., Kimmich R., Weber W.H. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 4600.
10. Fatkullin N., Kimmich R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 822.
11. Фаткуллин Н.Ф. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1995.
12. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и неметаллических paramagnетиках. М.: Наука, 1975.
13. Скроцкий Г.В., Кокин А.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1959. Т. 36. С. 169.
14. Hubbard P.S. // Phys. Rev. 1969. V. 180. P. 319.
15. Schweizer K.S. // Physica Scripta. 1993. V. T49. P. 99.
16. Poster R.S., Johnson J.F. // J. Polymer. Sci. C. 1966. № 15. P. 365.

Calculation of the Spin-Lattice Relaxation Time in Melts of Entangled Polymers

K. V. Fenchenko

*Department of Physics, Kazan' State University,
ul. Lenina 18, Kazan' Tatarstan, 420008 Russia*

Abstract—The spin-lattice relaxation times in polymer melts with the molecular weight above the critical value for the entanglement formation are calculated on the basis of the renormalized Rouse model developed by Schweizer, using an approach to theoretical description of the spin-lattice relaxation in entangled polymers based on the memory function formalism. A comparison of theoretical and experimental data on the spin-lattice relaxation in polyisobutylene and polydimethylsiloxane melts shows that the theoretical and experimental values of the spin-lattice relaxation time differ 1.4–3 times.