

УДК 541.64:539.199

## ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ ПРИ НАБУХАНИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1998 г. Б. А. Шумм, Н. Н. Волкова, А. К. Хитрин, Л. Н. Ерофеев

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.12.97 г.  
Принята в печать 05.03.98 г.

По температурной зависимости времени спин-решеточной ЯМР-релаксации в условиях многоимпульсного спин-локинга исследовали влияние набухания линейного ПБ в  $\text{CCl}_4$  на характер движения макромолекул. При небольших степенях набухания температурные зависимости времени релаксации состоят из трех участков, соответствующих трем модам движения. При переходе к высоким степеням набухания увеличиваются длина зацеплений  $N_e$  и число сегментов макромолекулы, принимающих участие в мелкомасштабном движении.

### ВВЕДЕНИЕ

В расплавах и растворах линейных полимеров с большой ММ наблюдаются молекулярные движения в сильно различающихся временных масштабах. Удобным способом их изучения является измерение времен продольной спин-решеточной релаксации в ЯМР-экспериментах. Времена релаксации  $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_{2e}$  дают возможность измерить спектральные плотности движений на соответствующих частотах переходов. Здесь  $T_1$  – время продольной релаксации в лабораторной системе координат,  $T_{1\rho}$  – время релаксации во вращающейся системе координат (при спин-локинге) и  $T_{2e}$  – близкое к нему время продольной релаксации при использовании последовательности многоимпульсного спин-локинга. Скорость релаксации  $T_i^{-1}$  пропорциональна спектральной плотности движений  $J(\omega)$  на соответствующей частоте перехода

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle H_d(t) H_d(0) \rangle, \quad (1)$$

где зависимость от времени дипольных взаимодействий  $H_d(t)$  обусловлена молекулярными движениями, а угловые скобки обозначают усреднение по различным реализациям этих движений. Входящая сюда временная корреляционная функция

$$G(t) = \langle H_d(t) H_d(0) \rangle \quad (2)$$

полностью определяется характером молекулярной подвижности и содержит практически исчерпывающую информацию о всех модах движения макромолекул.

Частотную зависимость спектральной плотности (1) можно получать, непосредственно измеряя  $T_1$  в экспериментах с циклированием поля [1]. Однако перекрываемый диапазон частот  $\sim 10^3$  оказывается слишком узким, чтобы охватить все моды движения макромолекул. Для расплавов линейных полимеров применим принцип температурно-временной суперпозиции, когда изменения с температурой временных корреляционных функций (2) могут быть представлены как  $G(t) \equiv G(t/\tau_c(T))$ . При этом удобно считать, что зависящее от температуры характерное время  $\tau_c(T)$  отвечает времени корреляции самого быстрого мелкомасштабного движения, а все более медленные движения “составлены” из определенного числа таких элементарных шагов. Пользуясь этим принципом, можно по измеренным температурным зависимостям времен релаксации восстановить вид временных корреляционных функций [2]. При этом охватываемый диапазон частот молекулярных движений оказывается порядка  $10^5$ .

Вместе с тем часто можно сделать определенные выводы о характере молекулярных движений (особенно если речь идет о качественных изменениях) непосредственно из температурных зависимостей времен релаксации, не прибегая к сложной процедуре восстановления, описанной в работе [2]. Для этого нужно выбрать качественно правильный вид временной корреляционной функции и ее температурной зависимости. Тогда, сравнив получающиеся с ее помощью температурные зависимости времен релаксации с измеренными, можно определить некоторые параметры, характеризующие молекулярные движения.

Временная корреляционная функция (2) описывает процесс усреднения межъядерных диполь-дипольных взаимодействий молекулярными

движениями. В области малых времен движения макромолекул похожи на движения низкомолекулярных веществ, и корреляционная функция близка к экспоненциальному с характерным временем затухания  $\tau_c$  – временем корреляции мелкомасштабного движения. Связанность сегментов полимера не дает возможности полностью усреднить дипольные взаимодействия на этом первом участке, и дальнейшее более медленное усреднение продолжается на больших временах. На этом втором участке движение цепи может быть описано моделью Рауза [3], что дает затухание корреляционной функции, пропорциональное  $t^{-1/2}$ . Когда движение цепи охватит фрагменты цепи с длиной порядка длины зацепления  $N_e \sim 10^2$ , начнут сказываться ограничения на движение от соседних цепей. Это может быть качественно учтено моделью рептаций [4, 5] в трубке диаметром  $N_e^{1/2}$ . Такая модель дает затухание корреляционной функции на третьем участке, пропорциональное  $t^{-1/4}$ . Качественно поведение корреляционной функции в широком временном диапазоне, включающем все три участка, может быть описано как [6–8]

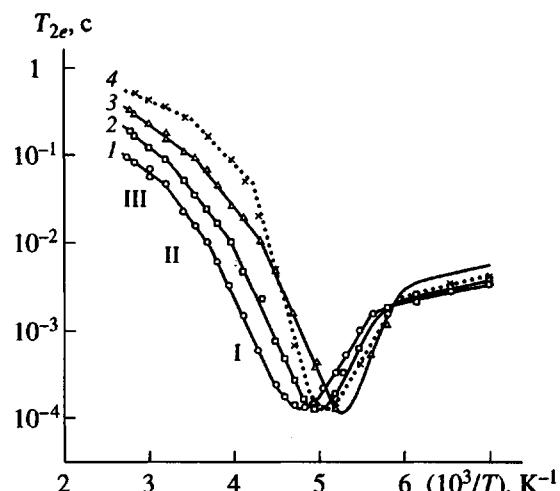
$$G(t) = (1 - a - b)\exp(-t/\tau_c) + \\ + a[1 + (t/\tau_c)^{1/2}]^{-1} + bN_e^{1/2}[N_e^{1/2} + (t/\tau_c)^{1/4}]^{-1}, \quad (3)$$

где  $a \sim 10^{-2}$  определяет степень усреднения диполь-дипольного взаимодействия элементарными мелкомасштабными движениями,  $b \sim 10^{-4}$ .

Спектральная плотность (1) представляет собой фурье-преобразование от такой корреляционной функции. Видно, что спектральная плотность состоит из последовательных (начиная с низких частот) участков:  $\omega^{-3/4}$ ,  $\omega^{-1/2}$ ,  $\omega^0$ ,  $\omega^{-2}$ . Кроме того, она удовлетворяет принципу температурно-временной суперпозиции, так как является функцией  $\omega\tau_c(T)$ , т.е. при изменении температуры она однородно растягивается или сжимается вдоль оси  $\omega$ , при этом площадь под кривой сохраняется. Поскольку обратное время релаксации пропорционально спектральной плотности на частоте перехода  $\omega_0$ , можно сделать вывод о том, что арениусовская температурная зависимость времени корреляции

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (4)$$

состоит из следующих линейных участков:  $E$  (низкотемпературная область справа от минимума) и высокотемпературная ветвь со значениями энергии активации (последовательно, с повышением температуры)  $-E$ ,  $-E/2$ ,  $-E/4$ .



Зависимость времени релаксации  $T_{2e}$  от температуры для образцов ПБ с  $\alpha = 0$  (1), 0.5 (2), 1.5 (3) и 5 (4). Пояснения в тексте.

Для времени  $T_1$  соответствующая частота перехода  $\omega_0 \sim 10^8$  Гц оказывается слишком высокой для изучения медленных мод движений. В связи с этим лучше проводить измерения времен релаксации во вращающейся системе координат на частоте перехода  $\omega_e \sim 10^4$  Гц. Наиболее удобным практически методом оказывается многоимпульсный вариант спин-локинга [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения проводили на ЯМР-спектрометре РИ-2303 [10], работающем на частоте для протонов 57 МГц. Для определения времени продольной релаксации  $T_{2e}$  в многоимпульсном варианте спин-локинга использовали последовательность  $(\pi/2)_y - (\tau - \phi_x - \tau)_n$  с  $\tau = 5$  мкс и  $\phi = 45^\circ$ . Блок терmostатирования радиоспектрометра позволял поддерживать температуру образцов с точностью  $\pm 1$  К.

Исследовали образцы линейного *цис-транс*-1,4-ПБ, содержащего 8% виниловых групп, 46% *транс*- и 46% *цис*-звеньев.  $M_w = 18 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ . Набухшие в  $CCl_4$  образцы находились в герметично запаянной ампуле с минимальным свободным объемом.

На рис. 1 приведены температурные зависимости  $\lg T_{2e}$  для образцов с различной степенью набухания  $\alpha$  в  $CCl_4$  ( $\alpha$  определяется отношением массы поглощенной полимером жидкости к массе исходного образца). Видно, что высокотемпературные

## Значения параметров кривых I–IV на рис. 1

$\alpha$	$\tau_0, \text{с}^{-1}$	$E_I$	$E_{II}$	$E_{III}$
		кДж/моль		
0	$2 \times 10^{-15}$	39	27	13
0.5	$4 \times 10^{-16}$	41	24	15
1.5	$2 \times 10^{-17}$	44	24	14
5.0	$5 \times 10^{-22}$	62	28	11

ветви всех кривых имеют три хорошо различимых линейных участка с разными наклонами, которые соответствуют трем модам движения с сильно различающимися временными масштабами.

Самому быстрому мелкомасштабному движению отвечают минимумы “правильной” формы с примерно равными наклонами правых и левых ветвей. Это свидетельствует о том, что для данного движения корреляционная функция близка к экспоненте, а температурная зависимость времени корреляции – к аррениусовой зависимости (4). При степенях набухания  $\alpha = 0.5$  и  $1.5$  качественных изменений в характере мелкомасштабного движения не происходит. Пластифицирующее действие растворителя проявляется в сдвиге минимумов к более низким температурам, которому отвечает уменьшение предэкспоненциального множителя  $\tau_0$  в аррениусовой зависимости (4). Значения  $\tau_0$ , полученные из положений минимумов, а также кажущиеся энергии активации  $E$  линейных участков высокотемпературных ветвей приведены в таблице. Аномально короткие значения  $\tau_0$  свидетельствуют о сложном характере движения. “Нормальные” значения  $\tau_0 \sim 10^{-12}$  с характерны для термически активированного перехода через жесткий барьер. Для сложного движения, сопровождающегося изменением окружения, вероятность перейти через барьер есть произведение вероятности попасть на его вершину и вероятности для окружения создать благоприятную конфигурацию. Грубо говоря, при этом предэкспоненты для этих двух событий перемножаются, а энергии активации складываются.

Таким образом, можно сделать вывод, что при добавлении растворителя барьер для мелкомасштабного движения становится более “мягким”, т.е., в движении, приводящем к переходу через барьер, участвует большее число степеней свободы.

При переходе к степени набухания  $\alpha = 5$  происходит качественное изменение характера движения макромолекул. Значительно увеличивается длина первого линейного участка на высокотемпературной ветви (это свидетельствует о том, что возросла степень усреднения дипольного взаимодействия мелкомасштабным движением), повышается видимая энергия активации и уменьшается  $\tau_0$ . Вероятно, все это указывает на то, что изменился тип мелкомасштабного движения – в движении стало принимать участие большее число сегментов макромолекулы.

При переходе от степени набухания  $\alpha = 0.5$  к  $\alpha = 1.5$  хорошо заметно удлинение второго линейного участка на высокотемпературной ветви. Оно связано с увеличением длины зацепления  $N_c$  при набухании. Существование третьих линейных участков на высокотемпературной ветви, хотя и не может служить доказательством присутствия именно рептационного движения, но однозначно показывает, что на больших временах раузовский тип движения сменяется более медленным (функционально) видом движения.

Авторы признательны Т.Н. Хазановичу за высказанные советы и пожелания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimmich R., Bachus R. // Colloid Polym. Sci. 1982. V. 260. № 10. P. 911.
2. Шумм Б.А., Хитрин А.К., Ерофеев Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 657.
3. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1273.
4. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
5. Hirsh A.K. // Phys. Lett. A. 1985. V. 109. № 4. P. 167.
6. Ерофеев Л.Н., Марченков В.В., Тарасов В.П., Хитрин А.К. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по магнитному резонансу. Казань, 1984. Ч. I. С. 92.
7. Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. Статистическая теория ЯМР-спектров аморфных гибкоцепных полимеров. Препринт. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1987.
8. Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
9. Ерофеев Л.Н., Шумм Б.А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 3. С. 161.
10. Ерофеев Л.Н., Ветров О.Д., Шумм Б.А., Манелис Г.Б. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 2. С. 145.

## Variation in the Character of Molecular Motions during the Swelling of a Linear Polymer

B. A. Shumm, N. N. Volkova, A. K. Khitrin, and L. N. Erofeev

*Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The effect of swelling of a linear PB in  $\text{CCl}_4$  on the character of macromolecular motions was studied by measuring the temperature dependence of the spin-lattice nuclear magnetic relaxation measured under the multipulse spin-lock conditions. In the case of small degrees of swelling, the temperature dependence of the relaxation time comprises three portions corresponding to three modes of the macromolecular motion. The passage to high degrees of swelling is accompanied by increasing the entanglement length  $N_e$  and the number of macromolecular segments participating in the small-scale motions.