

УДК 541.64:539.199:543.422.2

КООПЕРАТИВНАЯ ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ И СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ¹

© 1999 г. В. А. Шевелев, И. А. Торчинский, Ю. Я. Готлиб

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

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Принята в печать 02.03.99 г.

Модель кооперативной динамики Нгай применена для описания спин-решеточной релаксации в сетчатом полимере. Предложено модифицированное выражение для корреляционной функции ориентации межъядерного вектора. Проведен расчет частотных и температурных зависимостей величины обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$. При увеличении параметра кооперативности динамики макромолекул n ширина релаксационного спектра увеличивается с одновременным смещением положения максимума. Теория сопоставлена с экспериментальными данными по температурной зависимости времени $1/T_1$ для ядер фтора в смеси полигентафторбутилакрилате при разном содержании сшивющего агента.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении релаксационных свойств полимерных систем возникает необходимость учета внутри- и межцепных взаимодействий, приводящих к кооперативной динамике макромолекул, на основе различных молекулярных и полуфеноменологических моделей.

В работах Ngai с сотр. [1–6] был предложен достаточно общий феноменологический подход к описанию релаксационных явлений в системах с кооперативной динамикой. Теория Нгай была применена к широкому классу систем (полимеры в массе, стекла, концентрированные полимерные растворы и полимерные сетки [6]). В динамической модели (coupling model relaxation) Нгай предполагается, что процесс релаксации в полимерной системе происходит в две стадии. Скорость изменения физической величины $\phi(t)$ описывается уравнением

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -w(t)\phi(t) \quad (1)$$

На первой стадии релаксационного процесса, когда релаксация обусловлена только локальными взаимодействиями, эффективная константа скорости релаксации не зависит от времени $w(t) =$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33850 и 96-03-33833).

$= w_0$. Релаксация происходит с характерным временем

$$\tau_0 = 1/w_0 = \tau_\infty \exp(E_a/kT) \quad (2)$$

до некоторого момента $t \leq t_c$, длительность которого определяется характером взаимодействий. Здесь τ_∞ – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации локальной динамики изолированных цепей. При $t > t_c$ кооперативные межцепные взаимодействия начинают влиять на эффективную константу скорости релаксации, замедляя ее (вторая стадия). Эффективная константа скорости релаксации становится функцией времени

$$w(t) = w_0(t/t_c)^{-n} \quad (3)$$

Эта зависимость определяется величиной параметра n (coupling parameter), изменяющегося в пределах $0 \leq n < 1$ и характеризующего степень коррелированности сегментальных движений. Значение $n = 0$ отвечает отсутствию кооперативных межмолекулярных взаимодействий, $n = 1$ – наибольшей кооперативности. Тогда, согласно Нгай, релаксация физической величины ϕ происходит по закону

$$\phi(t) = \begin{cases} \exp(-t/\tau_0) & \text{при } t < t_c, \tau_0 = 1/w_0 \\ \exp[-(t/\tau^*)^{1-n}] & \text{при } t > t_c \end{cases} \quad (4)$$

$$\tau^* = [(1-n)t_c^{-n}\tau_0]^{1/(1-n)} \quad (5)$$

Параметр τ^* находится из условия непрерывности логарифмической производной ϕ в точке $t = t_c$.

Как следует из экспериментальных данных, обобщенных Нгай [6] для широкого класса полимерных систем, величина t_c практически не зависит от температуры. Существование зависимости вида (4)–(5) с характерным временем t_c подтверждается экспериментами по квазиупругому рассеянию нейтронов, позволяющими исследовать релаксационные явления в полимерах при очень коротких временах [7, 8], а также численными экспериментами с помощью метода молекулярной динамики [9–12]. Применение модели Нгай для описания многочисленных релаксационных экспериментов в низкомолекулярных стеклах и полимерах [13–19] указывает также на слабую зависимость от температуры другого параметра модели – n . Однако параметр n оказывается зависимым от химического строения и агрегатного состояния полимерных систем.

Температурная зависимость времени релаксации $\tau^*(T)$, характеризующего кооперативную динамику, сводится, в основном, как следует из уравнения (5), к зависимости $\tau_0(T)^{1/(1-n)}$. Параметр τ_0 определяется локальной структурой релаксирующей системы, а параметр n зависит как от структуры системы, так и от характера кооперативности. Для частично кристаллических полимеров было показано [20], что увеличение τ^* при фиксированной температуре с повышением степени кристалличности обусловлено возрастанием τ_0 , тогда как параметр кооперативности n изменялся незначительно. Другая ситуация имеет место в сшитых полимерах [4, 21, 22], в которых при увеличении числа сшивок локальная структура и, следовательно, τ_0 не меняются. В этом случае поведение τ^* должно отражать степень кооперативности сегментальной динамики, связанной с густотой сетки, что проявляется в изменении параметра n . Этот вывод подтверждается результатами работы [22], где проведен анализ процессов диэлектрической релаксации в сшитом 1,2-полибутадиене и показано, что τ_0 слабо зависит от плотности сшивки. Таким образом, зависимость $\tau^*(T)$ определяется величиной параметра n , зависящей от числа сшивок.

Цель настоящей работы – применение модели Нгай для описания температурных и частотных зависимостей времени спин-решеточной релаксации T_1 в сшитых полимерах. Будет рассмотрена зависимость T_1 от параметров модели Нгай и показана необходимость уточнения выражения для релаксационной (корреляционной) функции по сравнению с функцией (5), которая была предложена в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Корреляционная функция

Как отмечено выше, функция $\phi(t)$, отвечающая формулам (4) и (5), получена из условия непрерывности логарифмической производной (1) в точке $t = t_c$. Однако в этой точке сама функция $\phi(t)$ в форме, предложененной в работе [6], имеет разрыв. Из физических соображений естественно полагать, что функция $\phi(t)$ тоже должна быть непрерывной. Корреляционную функцию, соответствующую формулам (4) и (5), можно представить в виде

$$C(t) = \exp \left\{ - \int_0^t w(t') dt' \right\}, \quad (6)$$

где $w(t)$ определена уравнениями (2), (3). При $t \leq t_c$ (w постоянная и равна w_0)

$$C(t) = \exp \left\{ - \int_0^t w_0 dt' \right\} = \exp(-t/\tau_0) \quad (7)$$

При $t > t_c$ ($w(t) = w_0(t/t_c)^{-n}$)

$$C(t) = \exp \left\{ - \int_0^{t_c} w_0 dt' - \int_{t_c}^t w_0 (t'/t_c)^{-n} dt' \right\} = \quad (8)$$

$$= \exp \{ (t_c/\tau_0)n/(1-n) - (t_c/\tau_0)^n (t/\tau_0)^{1-n} (1-n) \}.$$

При $t = t_c$ оба выражения совпадают и равны величине $C(t_c) = \exp(-t_c/\tau_0)$. Выражения (5) и (8) имеют сходный вид по зависимости от времени, но последнее содержит дополнительный множитель $\exp((t_c/\tau_0)n/(1-n))$. На рис. 1 представлены кривые $\lg C(t/\tau_0)$ при характерных для полимерных систем значениях параметров $t_c = 10^{-11}$ с, $\tau_\infty = 10^{-14}$ с и $n = 0.4-0.7$ [6]. Этот же рисунок показывает поведение корреляционной функции при малых временах в районе t_c .

В модели Нгай временем корреляции, характеризующим кооперативную динамику, является величина τ^* , определяемая выражениями (4), (5). Температурная зависимость данной величины может быть представлена в виде

$$\tau^* = \tau_\infty^* \exp(E_a^*/RT), \quad (9)$$

где $\tau_\infty^* = \tau_\infty [(1-n)(\tau_\infty/\tau_c)^n]^{1/(1-n)}$, а $E_a^* = E_a/(1-n)$. Для модифицированной функции $\phi(t)$ (см. выражение (8)) естественным релаксационным параметром является время убыли $\phi(t)$ в e раз – τ_e^* ,

которое учитывает различие во временной зависимости $\phi(t)$ при $t < t_c$ и $t > t_c$. На рис. 2 приведены зависимости $\lg \tau_e^*$ от $1/T$, рассчитанные при разных значениях параметров E_a и n . Как видно, приведенные зависимости криволинейны в области времен $\tau_e^* < 10^{-9}$ с – 10^{-11} с (при $t_c = 10^{-11}$ с и $\tau_\infty = 10^{-14}$ с) и выходят на продолжение прямых зависимостей $\lg \tau_0$ от $1/T$, которым отвечают энергии активации E_a для локального процесса. Это соответствует тому, что в полимерной системе с кооперативной динамикой, обусловленной межмолекулярными взаимодействиями при малых временах (и высоких температурах) основной вклад дает локальный процесс с временем τ_0 и энергией активации $E = E_a$. Если в области времен $t < t_c$ зависимости $\lg \tau_e^*(T)$ фактически совпадают с $\lg \tau_0(T)$, то в области времен $t > t_c$ величина τ_e^* соответствует τ^* , определенной согласно выражению (9).

Спин-решеточная релаксация

Полученные выше выражения для релаксационной (корреляционной) функции $C(t)$ при различных значениях параметра n применены для расчета частотных и температурных зависимостей времени спин-решеточной релаксации T_1 . Расчеты были проведены при двух значениях энергии активации $E_a = 20.9$ и 41.8 кДж/моль, которые характерны для полимерных систем [6]. Предполагается, что динамика межъядерного вектора пары ядер, взаимодействующих между собой по диполь-дипольному механизму, жестко связанных с сегментом и участвующих в кооперативном сегментальном движении, описывается корреляционной функцией, определяемой уравнением (8). Выражение для времени спин-решеточной релаксации ядер со спином 1/2 будет иметь вид [23]

$$1/T_1 = (3/20)\gamma^4\hbar^2r^{-6}[J(\omega) + 4J(2\omega)], \quad (10)$$

где γ – гиromагнитное отношение для данных ядер; \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π ; r – расстояние между ядрами; $J(\omega)$ и $J(2\omega)$ – спектральные плотности на частотах ω и 2ω , определяемые выражением

$$J(\omega) = 2\text{Re} \int_0^\infty C(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (11)$$

С помощью численного преобразования Фурье [24, 25] рассчитаны частотные (при фиксированном τ_0) и температурные (при фиксированной частоте ω) зависимости для безразмерного

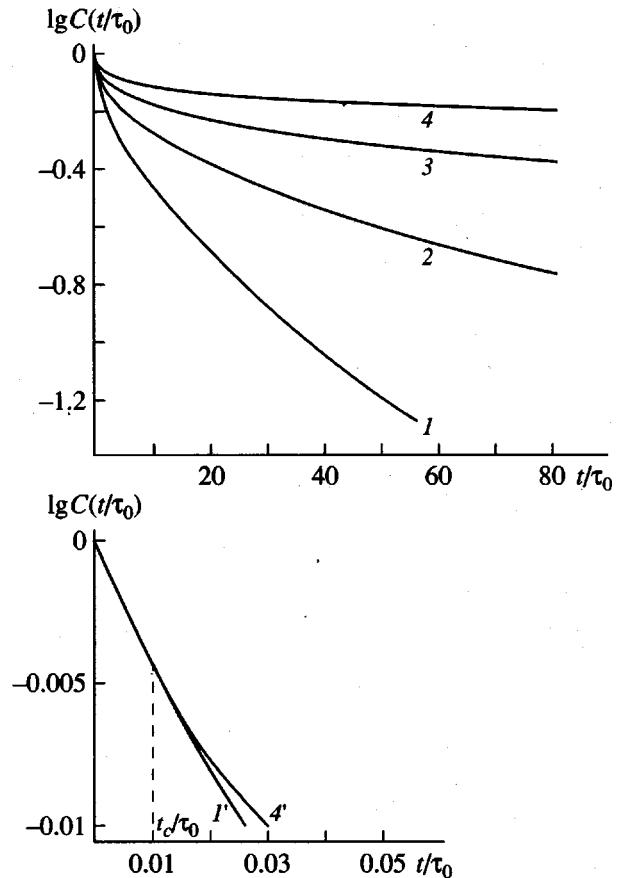


Рис. 1. Зависимости $\lg C(t/t_0)$ при различных значениях параметра кооперативности n в широком интервале t/t_0 (1–4) и в области $t \leq t_c$ ($1', 2'$); $n = 0.4$ (1, $1'$), 0.5 (2), 0.6 (3) и 0.7 (4, $4'$).

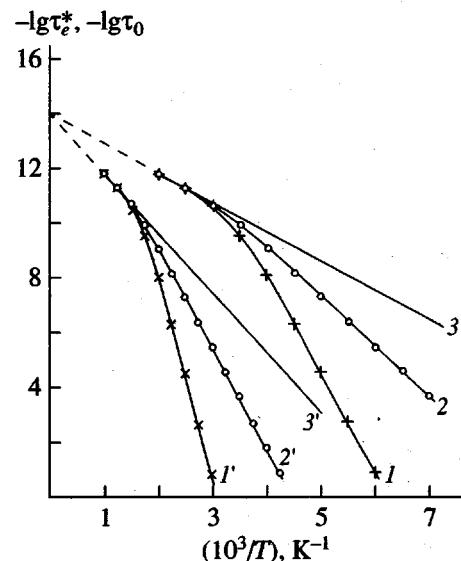


Рис. 2. Зависимости $\lg \tau_e^*$ (1, $1'$, 2, $2'$) и $\lg \tau_0$ (3, $3'$) от $10^3/T$ при $n = 0.7$ (1, $1'$) и 0.4 (2, $2'$); $E_a = 20.9$ (1–3) и 41.8 кДж/моль ($1'-3'$).

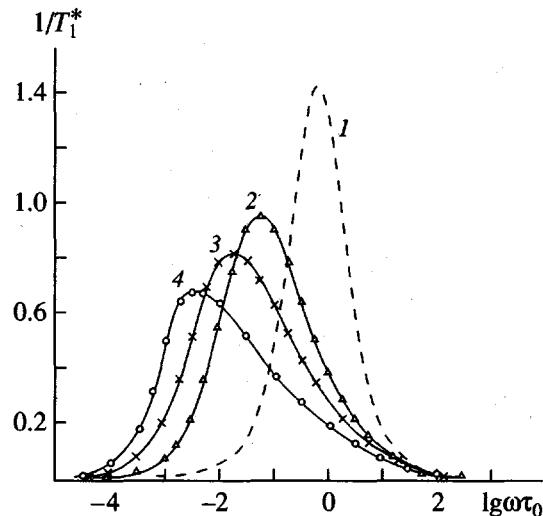


Рис. 3. Зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1^*$ от $\lg(\omega\tau_0)$ при $t_c = 10^{-11}$ с, $\tau_0 = 10^{-9}$ с и $n = 0$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3) и 0.6 (4).

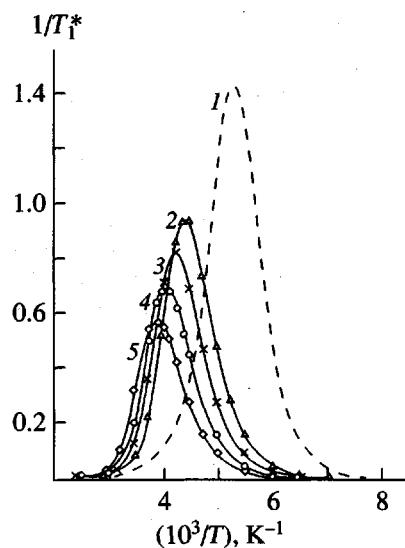


Рис. 4. Зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1^*$ от $10^3/T$ при $n = 0$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4) и 0.7 (5). $\tau_\infty = 10^{-14}$ с, $t_c = 10^{-11}$ с, $E_a = 20.9$ кДж/моль, $\omega = 10^9$ с $^{-1}$.

параметра $1/T_1^* = 1/[T_1(3/10)\gamma^4 \hbar^2 r^6 \omega^{-1}]$ при различных значениях параметра n .

Как известно, форма кривой $1/T_1^*(\omega)$ и положение максимума определяются формой и шириной спектра времен корреляции [26]. Результаты расчета представлены на рис. 3 и 4. Для сравнения на тех же рисунках приведены зависимости

$1/T_1^*(\omega)$, $1/T_1^*(T)$ для одного времени корреляции. Из рис. 3 видно, что максимум на зависимости $1/T_1^*$ от $\lg(\omega\tau_0)$ при увеличении параметра кооперативности n (и фиксированных значениях других параметров) смещается в сторону низких частот. Кривые становятся асимметричными, а область релаксации расширяется, что приводит к снижению максимальных значений $1/T_1^*$. Смещение максимума в сторону низких частот означает увеличение характерного времени τ_{max}^* , которое определяется из условия $\omega_{max} \tau_{max}^* = 0.616$, где ω_{max} – частота, соответствующая максимуму $1/T_1^*$. Уширение и асимметрия кривых связаны также с изменением формы спектра времен корреляции с ростом параметра n . Как показывают расчеты, значения времен τ_{max}^* и τ_e^* практически совпадают. Зависимости $1/T_1^*$ от $10^3/T$ также проходят через максимум при некоторой температуре T_{max} , а при увеличении параметра n наблюдается смещение максимумов (рис. 4) в сторону высоких температур и уменьшение величины пиков. Однако оказывается, что ширина областей релаксации (в температурной шкале) на полувысоте кривых практически не изменяется. Этот результат может быть объяснен компенсацией уширения областей релаксации с ростом n соответствующим сужением кривых в шкале обратных температур вследствие увеличения эффективной энергии активации $E_a^* = E_a/(1-n)$.

Результаты расчета были сопоставлены с экспериментальными зависимостями времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$ от $10^3/T$ для ядер ^{19}F в полигептрафторбутилакрилате, сшитом аллилметакрилатом при содержании последнего от 1 до 5 мас. % [27]. В этом полимере ядра фтора находятся в боковых цепях. Однако, как показано в работе [28], при наличии *транс*-конформации боковых цепей имеет место преимущественная ориентация межъядерных векторов во фторметиленовых группах вдоль контура основной цепи, и их движение коррелировано с движением звеньев основной цепи. На рис. 5 приведены экспериментальные результаты, полученные в работе [27]. Видно, что смещение максимума и уменьшение высоты пика происходит в соответствии с рассмотренной теорией. При этом наблюдаемая закономерность находится в согласии с предположением о взаимосвязи параметра n и степени сшивки, как это следует из результатов работы [22]. Использование метода ЯМР с циклированием поля [29], позволяющего получать частотные зависимости

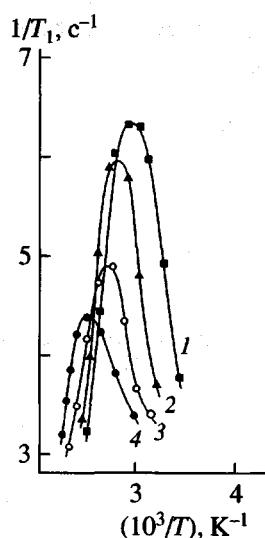


Рис. 5. Экспериментальная зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации $1/T_1$ от $10^3/T$ для сшитого полигептакроторбутилакрилата при содержании сивающего агента 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5 мол. % (4).

времени спин-решеточной релаксации $T_1(\omega)$, на наш взгляд, дает возможность более детального сопоставления результатов теории с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ngai K.L., White C.T. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 2475.
2. Bendler J.R., Ngai K.L. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1174.
3. Kenna G.B., Ngai K.L., Plazek D.J. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1651.
4. Ngai K.L., Rendell R.W. // J. Non-Cristall. Solids. 1991. V. 131/133. P. 2, 942.
5. Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2454.
6. Ngai K.L. // Disorder Effects on Relaxation Processes: Glasses, Polymers, Proteins / Ed. by Richert A., Blumen A. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 1994. P. 89.
7. Colmenero J., Alegria A., Arbe A., Frick B. // Phys. Rev. Letters. 1992. V. 69. № 3. P. 229.
8. Colmenero J., Arbe A., Ngai K.L. // J. Non-Cristall. Solids. 1994. V. 172/174. P. 1, 229.
9. Ngai K.L., Skolnick J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1561.
10. Roe R.-J., Rigby D., Furuya H., Takeuchi H. // Comput. Polym. Sci. 1992. V. 2. P. 32.
11. Roe R.-J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1610.
12. Ngai K.L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 9. P. 7588.
13. Ngai K.L., Rendell R.W., Plazek D.J. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 4. P. 3018.
14. Plazek D.J., Ngai K.L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 5. P. 1222.
15. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5315.
16. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5765.
17. Roland C.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 25. P. 7038.
18. Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6824.
19. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 5747.
20. Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2688.
21. Ngai K.L., Roland C.M., Yee A.F. // Rubber Chem. Technol. 1993. V. 66. P. 817.
22. Roland C.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4242.
23. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
24. Dev S.B., North A.M., Petrich A. // Adv. Molec. Relax. Processes. 1972. V. 4. № 2. P. 159.
25. Gestblom B., Noreland E. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 14. P. 1631.
26. Connor T.M. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 9. P. 1574.
27. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.Н., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 621.
28. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 2005.
29. Kimmich R. // Bull. Magn. Reson. 1980. V. 1. P. 195.

Cooperative Dynamics of Macromolecules in Polymer Networks and Spin-Lattice Relaxation

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

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

Abstract—The Ngai model of cooperative dynamics is employed to describe the spin-lattice relaxation in a network polymer. A modified equation for the orientational correlation function of the vector connecting nuclei is proposed. The frequency and temperature dependences of the inverse spin-lattice relaxation time $1/T_1$ are calculated. As the coupling parameter n (i.e., the parameter characterizing the cooperativity of macromolecular dynamics) increases, the spectrum of relaxation times widens and its maximum shifts. The theory is compared with experimental data on the temperature dependence of $1/T_1$ for fluorine nuclei in a cross-linked poly(heptafluorobutyl acrylate) with different content of the cross-linking agent.