

УДК 541.64:543.422.25

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. К. В. Фенченко

Казанский государственный университет
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступила в редакцию 17.02.2003 г.
Принята в печать 06.07.2003 г.

Построена теория спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров, имеющих M_w выше критической ММ образования зацеплений M_c . Получены аналитические выражения для скорости спин-решеточной релаксации на основе модели рептаций и формализма ренормированных моделей. Оценены вклады от взаимодействий различных групп спинов в скорость спин-решеточной релаксации. Обнаружено, что вклад от взаимодействий спинов, принадлежащих разным сегментам одной и той же макромолекулы, пренебрежимо мал по сравнению с вкладами от внутрисегментальных и межмолекулярных взаимодействий спинов. На примере экспериментальных данных для расплавов ПЭО большой ММ показано, что в области низких частот ЯМР $\omega < 10^4$ Гц доля вклада от межмолекулярных взаимодействий спинов в скорость спин-решеточной релаксации может достигать 75%.

ВВЕДЕНИЕ

Основополагающие экспериментальные исследования магнитной релаксации в расплавах полимеров с M_w , выше критической ММ образования зацеплений M_c , а именно, определение частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации, проведены в работах [1–3]. Было обнаружено, что в диапазоне частот резонанса $10^3 \ll \omega \ll 10^9$ Гц зависимость времени спин-решеточной релаксации от частоты и ММ для ядер водорода описывается соотношениями $T_1 \propto \omega^{0.5 \pm 0.05} M_w^0$, $T_1 \propto \omega^{0.25 \pm 0.02} M_w^0$, $T_1 \propto \omega^{0.45 \pm 0.05} M_w^0$, для области высоких, средних и низких частот соответственно. В указанных работах было показано, что эти соотношения отражают кинетику внутримолекулярных движений в полимерных расплавах при наличии зацеплений ($M_w \gg M_c$) на временах $t \gg \tau_s$, где τ_s – минимальное время релаксации полимерной цепи в модели Рауза (R) [4, 5]. При комнатной температуре типичные значения $\tau_s \approx 10^{-12}\text{--}10^{-9}$ с.

В расплавах макромолекул большой ММ ($M_w \gg M_c$) существует несколько режимов сегментальных движений [4, 5]. Заметим, что выражение для скорости спин-решеточной релаксации содержит три вклада, имеющих разную частот-

E-mail: fenchenco@sibur.ru (Фенченко Константин Васильевич).

ную зависимость: $1/T_1 = (1/T_1)_1 + (1/T_1)_2 + (1/T_1)_3$, где $(1/T_1)_1$ – вклад взаимодействий спинов, принадлежащих одному и тому же сегменту Куна; $(1/T_1)_2$ – вклад взаимодействий спинов, принадлежащих разным сегментам Куна одной и той же макромолекулы; $(1/T_1)_3$ – вклад межмолекулярных взаимодействий спинов в скорость спин-решеточной релаксации [1–3]. Эти обстоятельства обусловливают существование нескольких показателей эмпирической зависимости времени спин-решеточной релаксации от частоты резонанса.

Фундамент теории спин-решеточной релаксации в растворах и расплавах полимеров был заложен в работах [6, 7]. Полученное в указанных работах в рамках модели Рауза [4, 5] соотношение для частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации $T_1^{-1} \propto \ln(1/\omega\tau_s)$ хорошо согласуется с экспериментальными данными в расплавах полимеров без зацеплений ($M_w \ll M_c$) [1].

Спин-решеточную релаксацию в расплавах длинных макромолекул ($M_w \gg M_c$) вначале изучали на основе модели рептаций [4, 5, 8]. Однако применение этой модели для описания времени спин-решеточной релаксации не привело к удовлетворительному согласию теории и эксперимента [1–3, 8]. Выведенные в рамках модели рептаций законы для скорости спин-решеточной релаксации

сации $(1/T_1)_1 \propto \omega^{-3/4}$ и $(1/T_1)_3 \propto \omega^{-5/8}$ при $\tau_R^{-1} \ll \omega \ll \tau_e^{-1}$ [3, 8] (τ_R – максимальное время релаксации полимерной цепи в модели Рауза, τ_e – время образования зацеплений) никогда не наблюдались экспериментально.

Schweizer [9, 10] применил общий статистический метод операторов проектирования Мори, позволивший вывести обобщенное уравнение Ланжевена для одиночной цепи в расплавах и концентрированных растворах полимеров. На основе теории Швейцера были найдены законы частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации $T_1 \propto \omega^{1/2}$ и $T_1 \propto \omega^{1/4}$ соответственно для высоких и низких частот диапазона $\tau_{RR}^{-1} \ll \omega \ll \tau_s^{-1}$, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для многих полимеров [1, 2] (τ_{RR} – максимальное время релаксации полимерной цепи в перенормированной модели Рауза (RR)) [9, 11]. Используя гипотезу о доминировании межмолекулярного вклада в скорость спин-решеточной релаксации, была предсказана частотная зависимость времени спин-решеточной релаксации $T_1 \propto \omega^{2/5}$, где $\tau_{RR}^{-1} \ll \omega \ll \tau_s^{-1}$ [3].

Хотя теория, развитая в работах [1–3, 8, 11], способна объяснить все известные на данное время экспериментальные данные для частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров большой ММ ($M_w \gg M_c$), она все еще остается незавершенной из-за отсутствия количественного анализа экспериментальных данных по спин-решеточной релаксации. В самом деле, полученные в указанных работах результаты, следующие из модели рептаций и дважды ренормированной модели Рауза (TRR) для времени спин-решеточной релаксации, могут быть представлены в виде соотношений $(1/T_1)_1 \approx A_1 \omega^{-3/4}$ и $(1/T_1)_3 \propto B_1 \omega^{-5/8}$ при $\tau_R^{-1} \ll \omega \ll \tau_e^{-1}$ (модель рептаций); $(1/T_1)_1 \approx A_2 \omega^{-1/3}$ и $(1/T_1)_3 \propto B_2 \omega^{-1/2}$ при $\tau_{TRR}^{-1} \ll \omega \ll \tau_s^{-1}$ (дважды ренормированная модель Рауза), где A_1, B_1, A_2 и B_2 – размерные множители, зависящие от деталей модели динамики полимеров и модели магнитной релаксации макромолекул, τ_{TRR} – максимальное время релаксации полимерной цепи в дважды перенормированной модели Рауза. Использованный в цитируемых работах подход не позволяет вычислить

коэффициенты A_1, B_1, A_2, B_2 и исследовать влияние межсегментального вклада $(1/T_1)_2$ на скорость спин-решеточной релаксации.

Основная цель настоящей работы заключается в нахождении неизвестных множителей A_1, B_1, A_2, B_2 , расчете межсегментального вклада $(1/T_1)_2$ и проведении количественной оценки скорости спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров при наличии зацеплений ($M_w \gg M_c$).

Чтобы описать данные спин-решеточной релаксации на основе модели рептаций, нами было выведено дифференциальное уравнение для диполь-дипольной корреляционной функции во временном пределе $\tau_e \ll t \ll \tau_R$. Полученный результат позволил определить неизвестные множители A_1 и B_1 . С помощью уравнения Смолуховского для n -ренормированных моделей Рауза ($n = 1, 2$) определены множители A_2 и B_2 .

ФОРМАЛИЗМ РЕНОРМИРОВАННЫХ МОДЕЛЕЙ

В последнее десятилетие благодаря работам [9–13] получила развитие теория динамики полимерных систем, базирующаяся на формализме проекционных операторов Цванцига–Мори и получаемом на его основе формально точном обобщенном уравнении Ланжевена

$$\xi \left[\frac{\partial \mathbf{R}_n(t)}{\partial t} + \int_0^t d\tau \sum_m \Gamma_{nm}(t-\tau) \frac{\partial \mathbf{R}_m(\tau)}{\partial \tau} \right] = - \frac{\partial W^*[\mathbf{R}_n(t)]}{\partial \mathbf{R}_n(t)} + \mathbf{F}_n(t) \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{R}_n(t)$ – радиус-вектор n -го сегмента Куна пробной полимерной цепи в момент времени t ; ξ – локальный коэффициент трения; $W^*[\mathbf{R}_n(t)]$ – эффективная потенциальная энергия полимерной цепи, описывающая энтропийные квазиупругие взаимодействия и взаимодействия исключенного объема; $\mathbf{F}_n(t)$ – случайная сила, действующая на сегмент Куна с номером n в момент времени t ; $\Gamma_{nm}(t)$ – матрица памяти, представляющая собой корреляционную функцию случайных сил, действующих на сегменты с номерами n и m соответственно в моменты времени 0 и t :

$$\Gamma_{nm}(t) = \frac{\langle \mathbf{F}_n(0) \mathbf{F}_m(t) \rangle}{3kT\xi}, \quad (2)$$

где T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана. Матрица памяти является центральным объектом теории. Ее знание обеспечивает точный учет всех взаимодействий макромолекулы с окружением, т.е. эффектов зацеплений и гидродинамических взаимодействий.

В расплавах полимерные цепи можно считать гауссовыми, и гидродинамическими взаимодействиями можно пренебречь [4]. В этом случае выражение для энергии $W^*[\mathbf{R}_n(t)]$ приобретает простой вид

$$W^*[\mathbf{R}_n(t)] = \frac{3kT}{b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_{n+1}(t) - \mathbf{R}_n(t))^2 \quad (3)$$

(b – длина сегмента Куна, N – число сегментов Куна в макромолекуле). В работе [9] было выведено приближенное выражение для функции памяти $\Gamma_{nm}(t)$ в расплавах полимеров

$$\begin{aligned} \Gamma_{nm}(t) \approx & \frac{8}{27} \rho_m \frac{d^6 g^2(d)}{kT\xi} \times \\ & \times \int_0^{b^{-1}} dk k^4 \omega_{nm}(k) S(k) \exp\left(-\frac{1}{3} k^2 \langle r^2(t) \rangle_Q\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где ρ_m – число сегментов в единице объема, $g(r)$ – межмолекулярная парная корреляционная функция, d – диаметр сегмента Куна, $S(k)$ – статический коллективный структурный фактор, $\omega_{mn}(k) = \exp(-k^2|m-n|b^2/6)$ – внутримолекулярный статический структурный фактор, $\langle r^2(t) \rangle_Q$ – проекционное среднеквадратичное смещение сегмента Куна, отражающее неизвестные черты многочастичной динамики.

При формулировке n -ренормированных моделей Рауза вводится дополнительный постулат, определяющий неизвестную функцию $\langle r^2(t) \rangle_Q$. Так, при формулировке ренормированной модели Рауза [9] проекционное среднеквадратичное смещение $\langle r^2(t) \rangle_Q$ идентифицируется со среднеквадратичным смещением сегмента полимерной цепи в модели Рауза [4, 5], $\langle r^2(t) \rangle_Q \approx \langle r^2(t) \rangle_R$. В случае дважды ренормированной модели Рауза [11] функция $\langle r^2(t) \rangle_Q$ аппроксимируется выражением для среднеквадратичного смещения сегмента макромолекулы для ренормированной модели Рауза $\langle r^2(t) \rangle_Q \approx \langle r^2(t) \rangle_{RR}$.

Используя фурье-преобразование для функции $\mathbf{R}_n(t)$, можно записать уравнение движения для p -й нормальной моды полимерной цепи ($\mathbf{X}_p(t)$) [4, 5, 9–13]. Когда номер нормальной моды p велик ($p \gg 1$), асимптотическое выражение для фурье-образа матрицы памяти имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}(t) = & \delta_{pq} \frac{16}{81\pi^2} \frac{\psi b^5}{\tau_s} \times \\ & \times \int_0^{b^{-1}} dk k^4 \frac{(k^2 b^2/6) \exp(-k^2 \langle r^2(t) \rangle_Q/3)}{(k^2 b^2/6)^2 + (\pi p/N)^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\psi = \rho_m d^3 (d/b)^3 g^2(d) S(0)$ – безразмерный параметр, характеризующий интенсивность межмолекулярных взаимодействий в системе, δ_{pq} – символ Кронекера. Числовой коэффициент в формуле (5) оказался в 2 раза больше множителя, приведенного в работах [9–11]. В указанных работах дана следующая оценка фурье-образа функции памяти $\Gamma_{pq}(t) \approx \delta_{pq} \lim_{N \rightarrow \infty} \int_0^N dm \cos(\pi pm/N) \Gamma_m(t)$. Между тем, посредством несложных алгебраических преобразований можно показать, что корректная оценка

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}(t) \approx & \\ & \approx \frac{2}{N} \int_0^N dk \int_{-k}^{N-k} dm \Gamma_m(t) \cos\left(\frac{\pi pm}{N}\right) \cos\left(\frac{\pi pk}{N}\right) \cos\left(\frac{\pi qk}{N}\right) \approx \\ & \approx 2 \delta_{pq} \lim_{N \rightarrow \infty} \int_0^N dm \cos(\pi pm/N) \Gamma_m(t) \end{aligned}$$

Решая уравнение движения для нормальных мод полимерной цепи в марковском приближении, можно получить выражения для среднеквадратичного смещения сегмента полимерной цепи $\langle r^2(t) \rangle_{TWR}$, автокорреляционной функции тангенциального вектора полимерной цепи $\langle \mathbf{b}_n(0)\mathbf{b}_n(t) \rangle_{TWR}$, коэффициента диффузии D_{TWR} , а также выражение для времени релаксации p -й нормальной моды полимерной цепи τ_p^{TWR} [11]:

$$\langle r^2(t) \rangle_{TWR} \approx 0.097 b^2 \left(\frac{t}{\psi^2 \tau_s} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$\frac{\langle \mathbf{b}_n(0)\mathbf{b}_n(t) \rangle_{\text{TWR}}}{b^2} \approx 2.51 \left(\frac{\psi^2 \tau_s}{t} \right)^{1/3} \quad (7)$$

при $\tau_s \ll t \ll \tau_{\text{TWR}}$

$$D_{\text{TWR}} \approx (0.014/3\pi^2)b^6/(\tau_s \psi^2 R_F^4) \quad (8)$$

$$\tau_p^{\text{TWR}} \approx 22.2 \psi^2 \tau_s N^3 / b^3 \quad (9)$$

ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ

Диполь-дипольная корреляционная функция играет центральную роль в теории магнитной релаксации жидкофазных систем. Она позволяет связать характеристики броуновского движения носителей магнитных моментов с динамическими характеристиками макроскопической системы магнитных ядер. Поэтому ниже будет дан вывод диполь-дипольной корреляционной функции на основе наиболее разработанных моделей динамики полимеров: дважды ренормированной модели Рауза и модели рептаций.

Диполь-дипольная корреляционная функция определяется выражением

$$G(t) = \frac{1}{5N} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \left\langle \sum_{i < j} \frac{Y_2^{-m}[\mathbf{e}_{ij}(0)] Y_2^m[\mathbf{e}_{ij}(t)]}{r_{ij}^3(0)} \right\rangle \quad (10)$$

(N – суммарное число спинов в системе). Здесь $Y_2^m(\mathbf{e}_{ij})$ – нормированные сферические функции, зависящие от углов между осями лабораторной системы координат и единичным вектором $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$, \mathbf{r}_{ij} – вектор, соединяющий i - и j -й спины.

Диполь-дипольную корреляционную функцию $G(t)$ можно представить так: $G(t) = G_1(t) + G_2(t) + G_3(t)$, где $G_1(t)$ – вклад взаимодействий ядер, принадлежащих одному и тому же сегменту макромолекулы, $G_2(t)$ – вклад взаимодействий спинов, принадлежащих разным сегментам одной и той же макромолекулы, $G_3(t)$ – вклад взаимодействий спинов, принадлежащих разным макромолекулам.

Чтобы описать поведение диполь-дипольной корреляционной функции в длинновременном пределе ($t \gg \tau_s$), воспользуемся концепцией субцепи.

Концепция субцепи

Полное микроскопическое описание состояния статистического ансамбля полимерных цепей требует введения распределения для радиус-векторов и импульсов всех атомов макромолекулы. Однако в ряде случаев необходимо использовать неполное, “крупнозернистое”, описание конформационных свойств макромолекулы и ее динамического поведения. При таком описании полимерная цепь разбивается на сегменты (субцепи), каждый из которых содержит большое число атомов. Субцепи рассматривают как макроскопические системы, состояния которых определяются надлежащими макроскопическими параметрами (например, вектором, соединяющим концы субцепи \mathbf{r} , дипольным моментом субцепи \mathbf{M}).

Среднеквадратичная длина вектора, соединяющего концы субцепи, отражает “крупнозернистость” модели динамики полимеров, ее минимальный пространственный масштаб. Так, в случае модели рептаций среднеквадратичная длина вектора субцепи (сегмента примитивной цепи) равна величине диаметра рептационной трубы a . В дважды ренормированной модели Рауза среднеквадратичная длина вектора субцепи равна величине сегмента Куна макромолекулы b .

Концепция субцепи была использована для описания ЯМР-свойств макромолекул [14]. Процедура огрубления сводится к замене точной диполь-дипольной корреляционной функции $G(t)$ функцией $\tilde{G}(t)$. Чтобы построить выражения для функции $\tilde{G}(t)$, используют правило пошагового усреднения [14]. Вначале предполагается, что низкочастотные/длинновременные ($t \gg \tau_s$) флюктуации векторов, соединяющих концы субцепей \mathbf{r}_n^α ($n = 1 \dots N$, $\alpha = 1 \dots M$) и радиус-векторов центров масс макромолекул, заморожены. Тогда, усреднив энергию магнитных диполь-дипольных взаимодействий по конформациям субцепей, получим выражения для остаточной, неусредненной энергии магнитных диполь-дипольных взаимодействий в виде функции от векторов \mathbf{r}_n^α и радиус-векторов центров масс полимерных цепей. В следующем шаге считается, что “низкочастотные” флюктуации векторов \mathbf{r}_n^α и радиус-векторов центров масс макромолекул более не заморожены и могут трактоваться с точки зрения моделей круп-

номасштабных движений макромолекул, например, модели рептаций [4, 5] или дважды ренормированной модели Рауза [11].

Пусть каждая субцепь макромолекул в распластке содержит пару магнитных ядер, жестко связанных с f мономерным звеном. В этом случае единственными “локальными” параметрами будут расстояние между спинами r_0 и углы ϕ_f и θ_f , образуемые вектором f , соединяющим концы мономера, с направлениями осей лабораторной системы координат.

Внутрисегментальный вклад $\tilde{G}_1(t)$ представляет собой функцию корреляции величин, пропорциональных остаточной энергии внутрисегментальных диполь-дипольных взаимодействий спинов $\langle Y_2^{+m}(\mathbf{f})/r_0^3 \rangle_r$, взятых соответственно в моменты времени 0 и t , где символ “угловые скобки” означает усреднение по ориентациям вектора f , при условии, что вектор рассматриваемой субцепи \mathbf{r}_n^α фиксирован. Имеем

$$\tilde{G}_1(t) \approx \frac{1}{5r_0^6} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \langle\langle Y_2^{-m}[\mathbf{f}(0)]\rangle_r \langle Y_2^{-m}[\mathbf{f}(t)]\rangle_r \rangle \quad (11)$$

$t \gg \tau_s$

(угловые скобки – усреднение по начальным ($t = 0$) состояниям флюктуирующей величины \mathbf{r}_n^α).

Основным допущением теории, представленной в работе [14], является аппроксимация сегмента макромолекулы свободно-сочлененной цепью. В этом случае среднее значение сферической гармоники $Y_2^m(\theta_f, \phi_f)$ принимает вид [14]

$$\langle Y_2^m(\theta_f, \phi_f)\rangle_r \approx \frac{3f^2}{5r^2} Y_2^m(\theta_n^\alpha, \phi_n^\alpha), \quad (12)$$

где $\theta_n^\alpha, \phi_n^\alpha$ – угловые координаты вектора \mathbf{r}_n^α , f – длина вектора f , r – среднеквадратичная длина вектора, соединяющего концы субцепи.

Кинетика переориентаций сегмента полимерной цепи в модели рептаций

Выражение для компоненты $\tilde{G}_1(t)$ с учетом соотношений (11)–(12) запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_1(t) &\approx \frac{1}{5r_0^6} \left(\frac{3b^2}{5N_0a^2} \right)^2 \sum_{m=-2}^2 \langle\langle Y_2^{-m}[\mathbf{u}(s, 0)] Y_2^m[\mathbf{u}(s, t)] \rangle\rangle = \\ &= \frac{3}{8\pi r_0^6} \left(\frac{3b^2}{5N_0a^2} \right)^2 \left\{ \langle\langle (\mathbf{u}(s, t)\mathbf{u}(s, 0))^2 \rangle\rangle - \frac{1}{3} \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

в котором $\mathbf{u}(s) \equiv \partial\mathbf{R}(s)/\partial s$ – единичный тангенциальный вектор примитивной цепи, N_0 – число мономерных единиц в сегменте Куна макромолекулы. Точку на примитивной цепи обычно задают с помощью контурной длины s , измеряемой от начала цепи и называют ее s -м сегментом примитивной цепи. Черта в выражении (13) означает усреднение по положению сегмента вдоль полимерной цепочки.

Вычислим корреляционную функцию

$$\phi(s, s', t) = \langle\langle (\mathbf{u}(s, t)\mathbf{u}(s', 0))^2 \rangle\rangle \quad (14)$$

Уравнение для изменения $\phi(s, s', t)$ во времени имеет вид [4]

$$\phi(s, s', t + \Delta t) = \langle\phi(s + \Delta\xi(t), s', t)\rangle \quad (15)$$

Здесь $\Delta\xi(t)$ – расстояние, на которое смещается примитивная цепь вдоль самой себя за время Δt . Угловые скобки обозначают среднее по случайному процессу $\Delta\xi(t)$. Переходя к пределу $\Delta\xi$, $\Delta t \rightarrow 0$ и используя выражения $\langle\Delta\xi(t)\rangle = 0$, $\langle\Delta\xi^2(t)\rangle = [2/3\pi^{3/2}]b^2(t/\tau_e)^{1/2}$ при $\tau_e \ll t \ll \tau_R$ [4, 5], получим дифференциальное уравнение для функции $\phi(s, s', t)$:

$$\frac{\partial\phi(s, s', t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2}{\partial s^2} \phi(s, s', t) \quad (16)$$

$\tau_e \ll t \ll \tau_R$,

где $D(t) \equiv (1/2!)d\langle\Delta\xi^2(t)\rangle/dt$.

С помощью соотношения (14) найдем начальное условие

$$\phi(s, s', 0) = \begin{cases} 1, & s = s' \\ \frac{1}{3}, & s \neq s' \end{cases} \quad (17)$$

Для получения граничного условия запишем $\partial\phi/\partial s$ в точке $s = L$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial s} \phi(s, s', t) \Big|_{s=L} &= \\ &= 2 \langle [\mathbf{w}(L, t)\mathbf{u}(s', 0)][\mathbf{u}(L, t)\mathbf{u}(s', 0)] \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

$(\mathbf{w}(s, t) \equiv \partial\mathbf{u}(s, t)/\partial s)$. Поскольку время корреляции вектора $\mathbf{w}(s, t)$ бесконечно мало по сравнению с временем корреляции вектора $\mathbf{u}(s, t)$ (см. работу [4]), весь коррелятор равен нулю

$$\begin{aligned} \langle [\mathbf{w}(L, t)\mathbf{u}(s', 0)][\mathbf{u}(L, t)\mathbf{u}(s', 0)] \rangle &= \\ &= \sum_{\alpha=x, y, z} \langle w^\alpha(L, t) \rangle \langle u^\alpha(s', 0) [\mathbf{u}(L, t)\mathbf{u}(s', 0)] \rangle = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial s} \phi(s, s', t) \Big|_{s=0, L} = 0 \quad (20)$$

Решение уравнения (16) с граничными условиями (20) и начальным условием (17) имеет вид

$$\begin{aligned} \phi(s, s', t) &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{2a}{L} \cos\left(\frac{\pi ps}{L}\right) \cos\left(\frac{\pi ps'}{L}\right) \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\pi^2 p^2}{L^2} \int_0^t d\tau D(\tau)\right] \quad (21) \\ &\tau_e \ll t \ll \tau_R \end{aligned}$$

Подставив выражение (21) в соотношение (13), найдем

$$\begin{aligned} \tilde{G}_1(t) &\approx \frac{1}{8\pi r_0^6 L} \left(\frac{3b^2}{5N_0 a^2} \right)^2 \sum_{p=0}^{\infty} \overline{\cos^2\left(\frac{\pi ps}{L}\right)} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\pi^2 p^2}{L^2} \int_0^t d\tau D(\tau)\right] \quad (22) \\ &\tau_e \ll t \ll \tau_R \end{aligned}$$

Множитель $(3b^2/(5N_0 a^2))^2$ характеризует затухание функции $G_1(t)$ на временах $t \leq \tau_e$. Заменив в выражении (22) суммирование на интегрирование, получим

$$\begin{aligned} \tilde{G}_1(t) &\approx \frac{9\sqrt{3}}{200\pi^{3/4}} \frac{b^3}{a^3 N_0^2 r_0^6} \left(\frac{\tau_s}{t} \right)^{1/4} \\ &\tau_e \ll t \ll \tau_R \end{aligned} \quad (23)$$

Кинетика переориентаций сегмента полимерной цепи в дважды ренормированной модели Рауда

Используя фурье-преобразование для функции $\mathbf{R}_n(t)$ и марковское приближение, уравнение (1) можно переписать в виде [9, 11]

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\mathbf{X}_p(t)}{dt} + \int_0^t d\tau \Gamma_p(t-\tau) \frac{d\mathbf{X}_p(\tau)}{dt} \right] &\approx \\ &\approx \left[1 + \int_0^\infty d\tau \Gamma_p(\tau) \right] \frac{d\mathbf{X}_p(t)}{dt} = -\frac{p^2}{\tau_R} \mathbf{X}_p(t) + \mathbf{F}_p(t)/\xi, \end{aligned} \quad (24)$$

где \mathbf{X}_p – p -тая нормальная мода полимерной цепи. В данном приближении распределение фурье-компонент случайных сил $\mathbf{F}_p(t)$ гауссово и характеризуется моментами

$$\langle \mathbf{F}_p(t) \rangle = 0 \quad (25)$$

$$\langle \mathbf{F}_p(t_1) \mathbf{F}_q(t_2) \rangle = 6\xi_p kT \delta(t_1 - t_2) \delta_{pq} \quad (26)$$

Здесь $\xi_p = 2N\xi(1 + \tilde{\Gamma}_p(0))$ при $p \neq 0$ и $\xi_0 = N\xi(1 + \tilde{\Gamma}_0(0))$, $\tilde{\Gamma}_p(0) = \int_0^\infty d\tau \Gamma_p(t)$.

Запишем уравнение Смолуховского для плотности вероятности распределения нормальных координат полимерной цепи $W(\{\mathbf{X}_p\}, t)$. Формально искомое уравнение может быть представлено в виде разложения Крамерса–Мойала [15]

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(\{\mathbf{X}_p\}, t)}{\partial t} &= \\ &= \sum_p \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-\partial)^v}{\partial X_p^\alpha \dots \partial X_p^\gamma} D_{\alpha \dots \gamma}^v(\{\mathbf{X}_p\}, t) W(\{\mathbf{X}_p\}, t), \end{aligned} \quad (27)$$

где $D_{\alpha \dots \gamma}^v(\{\mathbf{X}_p\}, t)$ – коэффициенты Крамерса–Мойала (подробнее см. монографию [15]), $\alpha, \gamma = x, y, z$,

y, z, X_p^α – α -я декартовая координата вектора \mathbf{X}_p . Для случайного процесса, описываемого уравнением (24), все коэффициенты $D^\alpha (\nu \geq 3)$ равны нулю. Используя выражения $D_\alpha^1 = -X_p^\alpha (p^2/\tau_R(1 + \tilde{\Gamma}_p(0)))$ и $D_{\alpha,\beta}^2 = (kT/\xi_p)\delta_{\alpha\beta}$ [15], получим

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_p \frac{kT}{\xi_p} \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{X}_p^2} + \frac{1}{\tau_p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_p} (\mathbf{X}_p W) \quad (28)$$

($\tau_p = \tau_s N^2 (1 + \tilde{\Gamma}_p(0))/p^2$ – время релаксации p -й нормальной моды полимерной цепи). Решение уравнения (28) с начальными условиями $W(\{\mathbf{X}_p\}, 0) = \prod_p \delta(\mathbf{X}_p - \mathbf{X}_p^0)$ запишется следующим образом:

$$W(\{\mathbf{X}_p\}, t) = \prod_p \left(\frac{A_p}{\pi} \right)^{3/2} \exp \left\{ -A_p \left| \mathbf{X}_p - \mathbf{X}_p^0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_p} \right\} \right|^2 \right\} \quad (29)$$

$$A_p = \frac{\xi_p}{2kT\tau_p \left[1 - \exp \left(-\frac{2t}{\tau_p} \right) \right]}$$

Выражение для функции $\tilde{G}_1(t)$ с учетом соотношения (12) может быть представлено в виде

$$\tilde{G}_1(t) \approx \frac{1}{5r_0^6} \left(\frac{3}{5N_0} \right)^2 \times \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \langle Y_2^{-m}(x_n^0, y_n^0, z_n^0) Y_2^m(x_n, y_n, z_n, t) \rangle_{t, \Omega}, \quad (30)$$

где x_n, y_n, z_n и x_n^0, y_n^0, z_n^0 – декартовы координаты тангенциального вектора макромолекулы в момент времени t и начальный момент времени соответственно, скобки $\langle \dots \rangle$, означают усреднение с плотностью вероятности $W(\{\mathbf{X}_p\}, t)$, символ Ω обозначает усреднение по начальным ориентациям тангенциального вектора полимерной цепи, черта – усреднение по положению сегмента вдоль полимерной цепи.

В работах [16, 17] показано, что в изотропных жидкостях значение коррелятора $(-1)^m \langle Y_2^{-m}(0) Y_2^m(t) \rangle r_0^{-6}$

не зависит от индекса m . Поэтому расчет данного коррелятора можно провести, например для $m = 1$. Далее, расписывая функцию Y_2^1 через нормальные координаты полимерной цепи, проведя усреднение с функцией распределения $W(\{\mathbf{X}_p\}, t)$ и выполнив усреднение по начальным ориентациям тангенциального вектора полимерной цепи, получим

$$\tilde{G}_1(t) \approx \frac{1}{4\pi} \frac{1}{r_0^6} \left(\frac{3}{5N_0} \right)^2 \frac{1}{N^2} \sum_{p,q} \exp \left(-\frac{t}{\tau_p} - \frac{t}{\tau_q} \right) \quad (31)$$

при $t \gg \tau_s$

Отметим, что фактор $(3/(5N_0))^2$ характеризует спад функции $G_1(t)$ на временах $t \leq \tau_s$. Заменяя в формуле (31) суммирование на интегрирование, имеем

$$\tilde{G}_1(t) \approx \frac{0.57}{\pi r_0^6 N_0^2} \left(\frac{\tau_s \psi^2}{t} \right)^{2/3} \quad (32)$$

$$\tau_s \ll t \ll 22.2 \psi^2 N^3 \tau_s$$

Динамика относительных движений сегментов одной и той же макромолекулы

Выражение для межсегментального вклада в диполь-дипольную корреляционную функцию $\tilde{G}_2(t)$ запишется в виде

$$\tilde{G}_2(t) \approx \frac{N_s}{N} \sum_{n \neq k}^N G_{nk}(t), \quad (33)$$

где диполь-дипольная корреляционная функция для спинов, принадлежащих n - и k -му сегментам макромолекулы

$$G_{nk}(t) = \frac{1}{(2\pi)^6} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \int d\mathbf{k}_1 \times \\ \times \int d\mathbf{k}_2 \langle \exp[-i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_{nk}(0) - i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_{nk}(t)] \rangle \times \\ \times \int d\mathbf{r}_1 \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1) \frac{Y_2^m(\mathbf{r}_1)}{r_1^3} \int d\mathbf{r}_2 \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2) \frac{Y_2^{-m}(\mathbf{r}_2)}{r_2^3}$$

Здесь $\mathbf{r}_{nk}(t)$ – вектор, соединяющий сегменты с номерами n и k в момент времени t , N_s – число спинов в сегменте Куна.

В дальнейшем будет показано, что межсегментальные взаимодействия спинов вносят весьма малый вклад в диполь-дипольную корреляционную функцию в расплавах полимеров большой ММ. Поэтому здесь дадим грубую оценку компоненты $\tilde{G}_2(t)$ и ограничимся рассмотрением только случая дважды ренормированной модели Рауза. Из соотношения (33) в пределе $t \gg \tau_s$, $k_1, k_2 \ll d^{-1}$ ($d \approx 0.3$ нм – наименьшее расстояние, на которое сближаются сегменты полимерных цепочек) можно получить следующее выражение для функции $G_{nk}(t)$:

$$G_{nk}(t) = \frac{9}{2\pi^2 \langle r_{nk}^2 \rangle^3} \left\{ \frac{1}{\alpha_{nk}^2(t)} \arcsin[\alpha_{nk}(t)] - \right. \\ \left. - \frac{1}{\alpha_{nk}^2(t)} \frac{1}{[1 - \alpha_{nk}^2(t)]^{1/2}} + \frac{1}{3} \frac{1}{[1 - \alpha_{nk}^2(t)]^{3/2}} \right\} \quad (34)$$

$$\alpha_{nk}(t) \equiv \frac{\langle \mathbf{r}_{nk}(0) \mathbf{r}_{nk}(t) \rangle}{\langle r_{nk}^2 \rangle},$$

где $\langle r_{nk}^2 \rangle = b^2 |n - k|$ – квадрат среднеквадратичной длины вектора, соединяющего сегменты с номерами n и k .

Рассмотрим предельные случаи:

$$G_{nk}(t) = \frac{9}{2\pi^2 b^6 |n - k|^3} \begin{cases} \frac{1}{5\pi^2} \frac{|n - k|^2 b^4}{\langle r^2(t) \rangle_{TWR}^2} & \langle r^2(t) \rangle_{TWR} \gg |n - k| b^2 \\ \frac{1}{3} \left[\frac{|n - k| b^2}{2 \langle r^2(t) \rangle_{TWR}} \right]^{3/2} & \langle r^2(t) \rangle_{TWR} \ll |n - k| b^2 \end{cases} \quad (35)$$

$$(36)$$

Каждое из соотношений (35) и (36) дает точное описание функции $G_{nk}(t)$ в своей области изменения переменной $\langle r^2(t) \rangle_{TWR} / |n - k| b^2$. Следующее приближенное выражение дает неплохое описание функции $G_{nk}(t)$ на всей области изменения переменной $\langle r^2(t) \rangle_{TWR} / |n - k| b^2$:

$$G_{nk}(t) \approx \frac{3}{4\sqrt{2}\pi^2} \left[\frac{|n - k| b^2}{\langle r^2(t) \rangle_{TWR}} \right]^{3/2} \frac{1}{b^6 |n - k|^3} \times \\ \times \frac{1}{\left[1 + \frac{25\pi^4}{72} \frac{\langle r^2(t) \rangle_{TWR}}{b^2 |n - k|} \right]^{1/2}} \quad (37)$$

Действительно, формула (37) содержит все предельные случаи. Путем численных расчетов было показано, что точное выражение для функции $G_{nk}(t)$ отличается в переходной области от соотношения (37) не более, чем на 20%.

Сумма по k и n оценивается следующим образом:

$$\frac{1}{N} \sum_{n \neq k} \approx 2 \int_1^N d(n - k)$$

Подставив соотношение (37) в выражение (33), получим

$$\tilde{G}_2(t) \approx \frac{3}{2\sqrt{2}\pi^2} \frac{N_s}{b^3 \langle r^2(t) \rangle^{3/2}} \times \\ \times \lim_{N \rightarrow \infty} \int_1^N \frac{d|n - k|}{\sqrt{|n - k| + \frac{25\pi^4}{72} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{b^2}}} = \\ = \frac{9}{5\pi^4 b^2 \langle r^2(t) \rangle^2} \ln \left(135 \frac{\langle r^2(t) \rangle}{b^2} \right) \quad (38)$$

при $t \gg \tau_s$

Рассматривая совместно формулы (6), (7), (32) и (38), видно, что функция $\tilde{G}_1(t)$ затухает быстрее, чем функция $\tilde{G}_2(t)$. Несмотря на это, в расплавах полимеров функция $\tilde{G}_1(t)$ оказывается много больше, чем функция $\tilde{G}_2(t)$. Такое поведение имеет свое физическое объяснение.

В длинновременном пределе $\langle r^2(t) \rangle \gg |n - k| b^2$ зависимость функции $G_{nk}(t)$ от $|n - k|$ имеет вид (см. выражение (35)):

$$G_{nk}(t) \propto \frac{1}{|n - k|}$$

Поскольку $G_{nk}(t)$ затухает весьма медленно, то основной вклад в сумму по n и k дают спины, удаленные друг от друга по цепи на расстояние порядка $|n - k| \approx \langle r^2(t) \rangle / b^2$. Это обстоятельство позволяет оценить $\tilde{G}_2(t)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_2(t) &\approx \frac{1}{b^2 \langle r^2(t) \rangle^2} \sum_{|n - k| = 1}^{\langle r^2(t) \rangle / b^2} \frac{1}{|n - k|} \approx \\ &\approx \tilde{G}_1(t) \left(\frac{r_0}{b} \right)^6 \ln \frac{\langle r^2(t) \rangle}{b^2} \end{aligned} \quad (39)$$

Последнее с точностью до числовых коэффициентов совпадает с соотношением (38).

Поскольку внутригрупповое межъядерное расстояние $r_0 \approx 0.2$ нм, длина сегмента Куна для гибкоцепных полимеров $b \approx 1-1.5$ нм, а величина $\ln(\langle r^2(t) \rangle / b^2)$ (при $t \gg \tau_s$) – порядка 10, из формулы (39) следует неравенство $\tilde{G}_1(t) \gg \tilde{G}_2(t)$.

Кинетика относительных движений сегментов разных макромолекул

Выражение для вклада межмолекулярных взаимодействий спинов $\tilde{G}_3(t)$ имеет вид [18]

$$\begin{aligned} \tilde{G}_3(t) &\approx \frac{\rho_s}{5} \sum_{m=-2}^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_0 g(r_0) \frac{Y_2^m(\mathbf{r}_1)}{r_1^3} \frac{Y_2^{-m}(\mathbf{r}_0)}{r_0^3} \times \\ &\times W(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_0, 0), \end{aligned} \quad (40)$$

где $W(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_0, 0)$ – плотность вероятности, что сегменты на различных полимерных цепях в момент времени t разделены радиус-вектором \mathbf{r}_1 при условии, что в момент времени 0 те же сегменты были разделены радиус-вектором \mathbf{r}_0 ; ρ_s – спиновая плотность. Межмолекулярная парная корреляционная функция $g(r)$ может быть аппроксимирована выражением

$$g(r) \approx \begin{cases} 0 & r \leq d \\ 1 & r > d \end{cases}$$

Рассмотрим гауссову аппроксимацию для функции $W(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_0, 0)$:

$$W(\mathbf{r}_1, t; \mathbf{r}_0, 0) \approx \left(\frac{3}{2\sigma \pi \langle r^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)^2}{2\sigma \langle r^2(t) \rangle} \right) \quad (41)$$

Здесь σ – параметр, связывающий относительное среднеквадратичное смещение двух сегментов на разных макромолекулах $\langle r_{nk}(t) \rangle$ с их абсолютным среднеквадратичным смещением $\langle r_{nk}^2(t) \rangle = \sigma \langle r^2(t) \rangle$. Для полностью некоррелированного движения имеем $\sigma = 2$. В случае коррелированного движения получим $\sigma \ll 2$.

Используя фурье-преобразование для функции $W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0)$, можно показать, что в пределе $kd \gg 1$ и $t \gg \tau_s$ выражение для функции $\tilde{G}_3(t)$ запишется следующим образом:

$$\tilde{G}_3(t) \approx \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{\rho_s}{\sigma^{3/2} \langle r^2(t) \rangle^{3/2}} \quad (42)$$

Выражение (42) для компоненты $\tilde{G}_3(t)$ справедливо для любых моделей динамики полимеров. Специфика модели маскируется величиной $\langle r^2(t) \rangle$. Например, среднеквадратичное смещение полимерной цепи для модели рептаций имеет вид [4, 5]

$$\langle r^2(t) \rangle_{\text{Rep}} \approx \left(\frac{2}{3\pi^{3/2}} \right)^{1/2} ab \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/4} \quad (43)$$

при $\tau_e \ll t \ll \tau_R$

ВРЕМЯ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Время спин-решеточной релаксации определяется выражением [18]

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2\pi}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \times \\ &\times \sum_{-2 \leq m \leq 2}^{\infty} m^2 \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp(-im\omega t) dt, \end{aligned} \quad (44)$$

где γ – гиromагнитное отношение, \hbar – постоянная Планка, μ_0 – магнитная постоянная.

Аппроксимируя одноцепочечную полимерную динамику сначала моделью рептаций, а затем дважды

ды ренормированной моделью Рауза и используя соотношения (23), (32), (38) и (42), получим выражение для времени спин-решеточной релаксации. Модель рептаций дает

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\approx \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 + \left(\frac{1}{T_1}\right)_3 \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 &\approx 0.72 \frac{\tilde{M}_2 b^3 \tau_s^{1/4}}{a^3 \omega^{3/4}} \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_3 &\approx 32.7 \frac{\chi \rho_s \tau_s^{3/8}}{\sigma^{3/2} (ab)^{3/2} \omega^{5/8}} \\ \tau_{\text{R}}^{-1} &\ll \omega \ll \tau_s^{-1} \end{aligned} \quad (45)$$

Для дважды ренормированной модели Рауза получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 + \left(\frac{1}{T_1}\right)_2 + \left(\frac{1}{T_1}\right)_3 \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_1 &\approx 24 \frac{\tilde{M}_2 (\psi^2 \tau_s)^{2/3}}{\omega^{1/3}} \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_2 &\approx 95.7 \frac{N_s \chi (\psi^2 \tau_s)^{2/3}}{b^6 \omega^{1/3}} \ln \left(2.91 \left(\frac{1}{\omega \tau_s \psi^2} \right)^{1/3} \right) \quad (46) \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_3 &\approx 367 \frac{\rho_s \chi (\psi^2 \tau_s)^{1/2}}{b^3 \sigma^{3/2} \omega^{1/2}} \\ \tau_{\text{TWR}}^{-1} &\ll \omega \ll \tau_s^{-1}, \end{aligned}$$

где $\tilde{M}_2 = (\mu_0/4\pi)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) r_0^{-6} \alpha$, $\alpha = 1$ относится к случаю замороженных внутрисегментальных флюктуаций, $\alpha = 9/(25 N_0^2)$ – к модели свободно-сочлененной субцепи [14]; $\chi = (\mu_0/4\pi)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)$. Здесь $(1/T_1)_1$ – вклад в скорость спин-решеточной релаксации взаимодействий спинов, принадлежащих одному и тому же сегменту макромолекулы, $(1/T_1)_2$ – вклад взаимодействий спинов, принадлежащих разным сегментам одной и той же макромолекулы, $(1/T_1)_3$ – вклад межмолекулярных взаимодействия спинов.

Используя соотношения (45) и (46), оценим величину времени спин-решеточной релаксации в расплавах ПЭО для ядер водорода. Чтобы дать такую оценку, необходимо знание значений параметров $\psi^2 \tau_s$, \tilde{M}_2 , b , ρ_s , N_s , N_0 , τ_s , a , и σ .

Авторы работы [19] нашли эмпирическое соотношение для величины радиуса Флори макромолекул ПЭО при 351 К, $R_F^2/M_w = 1 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ моль/г. Отсюда можно получить значение длины сегмента Куна макромолекулы ПЭО $b \approx 12.3 \times 10^{-10} \text{ м}$, число протонов в сегменте Куна цепочки ПЭО $N_s \approx 13$ и число мономерных групп в сегменте Куна $N_0 \approx 3$. Значение спиновой плотности $\rho_s = 6 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ рассчитано по плотности ПЭО $\rho = 920 \text{ кг/м}^3$.

Время релаксации $\tau_s \psi^2$ может быть вычислено на основе экспериментальных значений коэффициентов диффузии макромолекул в расплавах ПЭО с зацеплениями $M_w \gg M_c$. Используя взятое из работы [20] значение коэффициента диффузии D макромолекулы ПЭО с $M_w = 1.23 \times 10^4$, равное $\approx 3.1 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, при $T = 351 \text{ К}$, по формуле (8) было найдено значение параметра $\psi^2 \tau_s$ ($T = 351 \text{ К}$) $\approx 0.35 \times 10^{-12} \text{ с}$.

По экспериментальному значению коэффициента диффузии в расплавах ПЭО без зацеплений $D(M_w = 330, T = 378 \text{ К}) \approx 2.1 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [20] и зная энергию активации ПЭО $E_a \approx 26 \text{ кДж/К}$ моль [20], с помощью формулы Аррениуса нашли значение параметра $\tau_s \approx 2.1 \times 10^{-10} \text{ с}$ при 351 К. Значение диаметра рептационной трубы $a = 4.2 \text{ нм}$ для расплавов ПЭО взято из работы [21]. В дальнейших расчетах будем полагать, что относительные движения разных макромолекул некоррелированы, т.е. параметр $\sigma = 2$.

Межъядерное расстояние r_0 положим равным расстоянию между протонами метильной группы $r_0 \approx 1.78 \text{ \AA}$. Отсюда можно найти $\chi/r_0^6 = 1.34 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены расчетные частотные зависимости времени спин-решеточной релаксации, полученные как для дважды ренормированной модели Рауза (они обозначены $T_{1,\text{TWR}}^{(1)}(\nu)$, $T_{1,\text{TWR}}^{(2)}(\nu)$), так и для модели рептаций ($T_{1,\text{Rep}}^{(1)}(\nu)$, $T_{1,\text{Rep}}^{(2)}(\nu)$). Обозначим времена спин-решеточной релаксации для случая свободносочлененной субцепи ($\alpha = 9/(25 N_0^2)$) $T_{1,\text{TWR}}^{(2)}(\nu)$ и $T_{1,\text{Rep}}^{(2)}(\nu)$. Пусть времена релаксации для случая “замороженных”

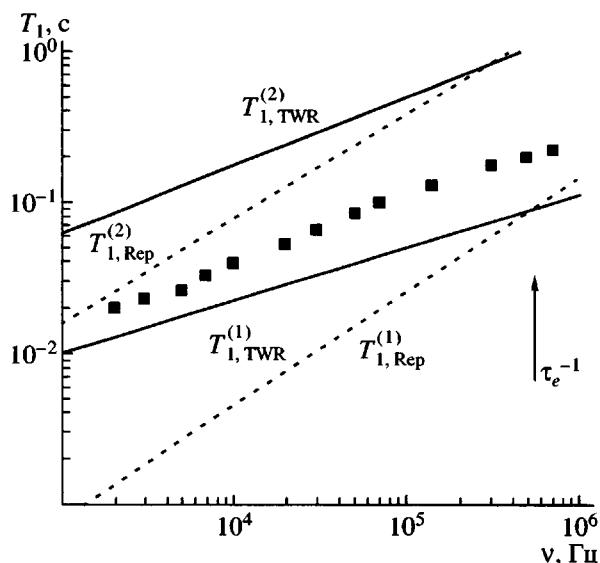


Рис. 1. Расчетная и экспериментальная частотные зависимости времени спин-решеточной релаксации в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ при 351 К. Сплошными и штриховыми линиями изображены графики функций $T_{1, \text{TWR}}^{(1)}(v)$, $T_{1, \text{TWR}}^{(2)}(v)$ и $T_{1, \text{Rep}}^{(2)}(v)$, $T_{1, \text{Rep}}^{(1)}(v)$, полученные с помощью соотношений (45), (46) и указанных значений параметров $\psi^2 \tau_s$, \tilde{M}_2 , b , ρ_s , N_s , N_0 , τ_s , a и σ . Экспериментальные данные воспроизведены по работе [3]. Стрелка указывает граничную частоту, связанную с временем образования зацеплений $\tau_e \approx 2 \times 10^{-6}$ с.

внутрисегментальных флюктуаций ($\alpha = 1$) обозначаются $T_{1, \text{TWR}}^{(1)}(v)$, $T_{1, \text{Rep}}^{(1)}(v)$. Из рис. 1 видно, что экспериментальные значения времени спин-решеточной релаксации ($T_1^{\exp}(v)$) в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ при 351 К оказались $T_{1, \text{TWR}}^{(1)}(v) < T_1^{\exp}(v) < T_{1, \text{TWR}}^{(2)}(v)$ и $T_{1, \text{Rep}}^{(1)}(v) < T_1^{\exp}(v) < T_{1, \text{Rep}}^{(2)}(v)$. Отношение $T_{1, \text{TWR}}^{(2)}/T_{1, \text{TWR}}^{(1)} \approx 9$ и

Экспериментальные и теоретические значения времени спин-решеточной релаксации в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ ($T = 351$ К)

Модель	$T_1^{\exp}, \text{с} [3]$	$T_1^{\text{th}}, \text{с}$		Межмолекулярный вклад, %	
		$T_1^{(2)}$	$T_1^{(1)}$	$T_1^{(2)}$	$T_1^{(1)}$
TWR	0.02/0.13	0.086/0.6	0.013/0.06	81/67	12/6.4
Рептация	0.02/0.13	0.026/0.5	0.0014/0.033	39/52	2/3

Примечание. В числителе – при частоте 2 кГц, в знаменателе – 140 кГц.

$T_{1, \text{Rep}}^{(2)}/T_{1, \text{Rep}}^{(1)} \approx 15$ при $v = 4 \times 10^4$ Гц. Отсюда можно заключить, что в случае замороженных внутрисегментальных флюктуаций обе модели динамики полимеров дают оценку верхней границы для скорости спин-решеточной релаксации. При использовании модели свободносочлененной субцепи получаем оценку нижней границы для скорости спин-решеточной релаксации в расплавах полимеров при наличии зацеплений ($M_w \gg M_c$).

В таблице приведены вычисленные значения времени спин-решеточной релаксации T_1^{th} для модели рептаций и для дважды ренормированной модели Рауза, а также измеренные значения времени спин-решеточной релаксации (T_1^{\exp}) в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ ($M_c = 3.8 \times 10^3$) при 351 К [3]. Теоретические значения времени спин-решеточной релаксации получены с помощью соотношений (45), (46) и указанных значений параметров $\psi^2 \tau_s$, \tilde{M}_2 , b , ρ_s , N_s , N_0 , τ_s , a и σ .

Из таблицы видно, что модель рептаций и дважды ренормированная модель Рауза предсказывают значение времени спин-решеточной релаксации, совпадающее по порядку величины с экспериментальным значением. Это согласуется с результатом численной оценки времени спин-решеточной релаксации, выполненной в рамках ренормированной модели Рауза [22].

Сравнение с экспериментом показало, что среднее значение доли межмолекулярного вклада в скорость спин-решеточной релаксации в случае замороженных внутрисегментальных движений равно ~9% (дважды ренормированная модель Рауза) и 3% (модель рептаций). Учет внутрисегментальных флюктуаций спинов может привести к увеличению среднего значения доли межмолекулярного вклада в скорость релаксации до 75%

(дважды ренормированная модель Рауза) или 45% (модель рептаций) (таблица).

В дальнейшем, говоря о внутримолекулярном вкладе, будем подразумевать главным образом вклад от взаимодействий спинов, принадлежащих одному и тому же сегменту макромолекулы. Анализ межсегментального вклада в скорость спин-решеточной релаксации, выполненный с помощью соотношения (46), показал, что величина доли этого вклада в области частот $10^3 < v < 10^6$ Гц не превышает 1%, т.е. может считаться пренебрежимо малой величиной по сравнению с величинами внутрисегментального и межмолекулярного вкладов. Этот вывод согласуется с оценкой межсегментального вклада, выполненной в работе [5].

Традиционная модель магнитной релаксации в расплавах полимеров при наличии зацеплений ($M_w \gg M_c$) основывается на концепции о доминирующей роли вклада от внутримолекулярных взаимодействий спинов в величины, характеризующие магнитную релаксацию [23–27]. В этих работах приводятся следующие аргументы. Поскольку энергия межмолекулярных взаимодействий спинов зависит от расстояния между спинами как $1/r_{12}^3(t)$, т.е. является быстроизменяющейся функцией времени, ее среднее по времени в пределе $\tau_s \ll t \ll \tau_R$ равно нулю. Между тем энергия внутрисегментальных взаимодействий спинов не испытывает столь сильных изменений, так как $r_{12} \approx \text{const}$. Поэтому в длинновременном пределе $\tau_s \ll t \ll \tau_R$ существует неусредненная за счет внутримолекулярных движений энергия диполь-дипольных взаимодействий спинов, зависящая от деталей динамики переориентаций сегмента макромолекулы. Отсюда делается вывод о том, что магнитная релаксация полимерных расплавов определяется ориентационной динамикой макромолекул.

Тем не менее, благодаря аномальному характеру временной зависимости среднеквадратичных смещений сегментов полимерных цепей в широком временном интервале, $\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ при $\tau_s \ll t \ll \tau_R$, где $0 < \alpha < 1$, межмолекулярный вклад в скорость релаксации в области достаточно низких частот может оказаться не только сопоставимым по абсолютному значению с внутримолекулярным вкладом, но даже и превышать его. Результаты формализма ренормированных мо-

делей указывают на такую возможность. Действительно, из соотношения (46) видно, что внутримолекулярный вклад в скорость спин-решеточной релаксации пропорционален $v^{-1/3}$, а межмолекулярный вклад — $v^{-1/2}$. Рассматривая этот факт совместно с тем обстоятельством, что при частоте $v = 2$ кГц доля межмолекулярного вклада в скорость релаксации изменяется в пределах 12–82% (таблица), приходим к заключению о возможности доминирования вклада от межмолекулярных взаимодействий в скорость спин-решеточной релаксации при частотах $v < 10^3$ Гц.

Выводы настоящей работы подразумевают невозможность трактовки магнитной релаксации в расплавах полимеров как чисто одноцепного эффекта. При ее рассмотрении необходимо учитывать как одноцепные, так двухцепные динамические характеристики. В работах [28, 29] показано, что существование вязкоупругого плато в расплавах полимеров также обязано межмолекулярным вкладам в тензор напряжений. Следовательно, дальнейшее теоретическое исследование межмолекулярных корреляций может пролить свет на природу как спин-решеточной релаксации в области низких частот $v < 10^3$ Гц, так и вязкоупругости расплавов полимеров большой ММ.

Автор благодарит С.И. Белова, В.Д. Скирду за стимулирующие обсуждения и Н.Ф. Фаткуллина за постановку задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fatkullin N., Kimmich R., Weber W.H. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 4600.
2. Fatkullin N., Kimmich R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 1. P. 822.
3. Kimmich R., Fatkullin N., Seitter R.-O., Gille K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 5. P. 2173.
4. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статическая физика макромолекул. М.: Наука, 1986.
6. Хазанович Т. Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
7. Ullman R. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 9. P. 3161.
8. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.

9. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5802.
10. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5822.
11. Фаткуллин Н.Ф., Киммих Р., Крутъева М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 118. № 1 С. 170.
12. Funch M., Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 347.
13. Guenza M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 5. P. 7574.
14. Cohen-Addad J.P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 8. P. 3438.
15. Risken M. The Fokker-Plank Equation: Methods of Solution and Applications. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
16. Скроцкий Г.В., Кокин А. А. // Журнал. эксперим. и теорет. физики. 1959. Т. 36. № 1. С. 169.
17. Hubbard P.S. // Phys. Rev. 1969. V. 180. № 1. P. 319.
18. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит. 1963.
19. Kugler J., Fischer E.W. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 2325.
20. Appel M., Fleischer G. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5520.
21. Kimmich R., Seiter R.-O., Begin U., Moller M., Fatkulin N. // J. Chem. Phys. Lett. 1999. V. 307. P. 147.
22. Фенченко К.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 739.
23. Brereton M.G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 22. P. 3667.
24. Brereton M.G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 23. P. 1119.
25. Cohen-Addad J. P., Dupeyre R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1101.
26. Cohen-Addad J.P., Domard M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4107.
27. Ball R.C., Callaghan P.T., Samulski E.T. // J. Chem. Phys. 1997. № 17. V. 106. P. 7352.
28. Фаткуллин Н.Ф., Киммих Р. // Письма в журн. теорет. и эксперим. физики. 1999. Т. 69. С. 711.
29. Fatkullin N. // J. Non-Crystal Solids. 2002. V. 307–310. P. 824.

Spin-Lattice Relaxation in Polymer Melts

K. V. Fenchenco

Kazan State University,
ul. Kremlevskaya 18, Kazan', 420008 Russia

Abstract—The theory of spin-lattice relaxation is constructed for melts of polymers with M_w values that exceed the critical molecular mass corresponding to the development of entanglements M_c . Analytical expressions for the spin-lattice relaxation rates are derived in terms of the reptation model and within the formalism of renormalized models. The contributions from interactions of various spin groups to the spin-lattice relaxation rate are estimated. The contribution from the interaction of spins involved in the different segments of the same macromolecule is found to be negligibly small compared to contributions from the intrasegmental and intermolecular spin interactions. The experimental data obtained for the melts of PEO with a high molecular mass attest that, in the low-frequency NMR region $P \omega < 10^4$ Hz, the contribution from intermolecular spin interactions to the spin-lattice relaxation rate may be as high as 75%.