

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ, СПЕКТР ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИМЕРЕ

В. М. Чернов, Г. С. Краснополский*

*Челябинский государственный университет
454021, Челябинск, Россия*

Поступила в редакцию 20 августа 2007 г.

В полиизопреновых каучуках различных молекулярных масс импульсным методом ядерного магнитного резонанса на частоте протонов 25 МГц при температурах 22–160 °С снят спад поперечной намагниченности и определено время его затухания T_2 , измерены время спин-решеточной релаксации T_1 и время затухания сигналов солид-эхо T_{2eff} при действии последовательности импульсов MW-4, модифицированной введением 180-градусных импульсов. Полученные для каждой температуры дисперсионные зависимости T_{2eff} объединены в одну с помощью принципа температурно-частотной эквивалентности. На основе объединенной дисперсионной зависимости T_{2eff} и данных по T_2 и T_1 построен спектр времен корреляции молекулярных движений. Анализ формы полученного спектра показал, что динамика полимерных молекул в первом приближении описывается трубно-рептационной моделью Доя–Эдвардса.

PACS: 47.57.Ng, 76.60.-k, 83.10.Kn, 83.80.Va

1. ВВЕДЕНИЕ

Релаксационная спектроскопия ЯМР является одним из наиболее информативных методов исследования молекулярных движений [1]. Несмотря на то что в расплавах линейных полимеров проведено большое количество экспериментальных исследований по магнитной релаксации [2–9] и создан ряд теорий, описывающих движение молекул [5, 10–13] и ЯМР-релаксацию [2–5, 14–16] в таких системах, однозначной интерпретации полученных данных в настоящее время не существует.

Наглядным способом описания результатов эксперимента по ядерной магнитной релаксации в полимерах является представление их в виде спектра времен корреляции [17–19]. Цель данной работы заключается в том, чтобы для линейных полимеров в блоке построить спектр времен корреляции в максимально широком диапазоне времен и по форме и параметрам этого спектра оценить действенность различных теорий динамики макромолекул. Для этого нами проведено комплексное исследование ЯМР-релаксации в полиизопреновом каучуке.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны три образца узких фракций цис-1,4-полиизопренового каучука со средневесовыми молекулярными массами $M_{w1} = 5.76 \cdot 10^5$ (образец 1), $M_{w2} = 7.35 \cdot 10^5$ (образец 2) и $M_{w3} = 9.99 \cdot 10^5$ (образец 3). Показатель полидисперсности был равен 1.09, 1.04 и 1.05 соответственно для образцов 1, 2 и 3. Образцы получены от Polymer Standards Service, Mainz, Germany. Для исключения окислительной деструкции при повышенных температурах перед запаиванием воздух в ампулах с образцами был замещен аргоном.

Измерения проводились на импульсном ЯМР-спектрометре, работающем на резонансной частоте 25 МГц ядер ^1H . Длительность 90-градусного импульса составляла 3 мкс, мертвое время приемника — 7 мкс. В эксперименте регистрировался спад поперечной намагниченности (СПН) и определялось время T_2 его затухания в e раз от начального значения, измерялись время спин-решеточной релаксации T_1 и время релаксации T_{2eff} в отклике на последовательность импульсного спин-локинга MW-4 [20] в широком

*E-mail: chernov@csu.ru

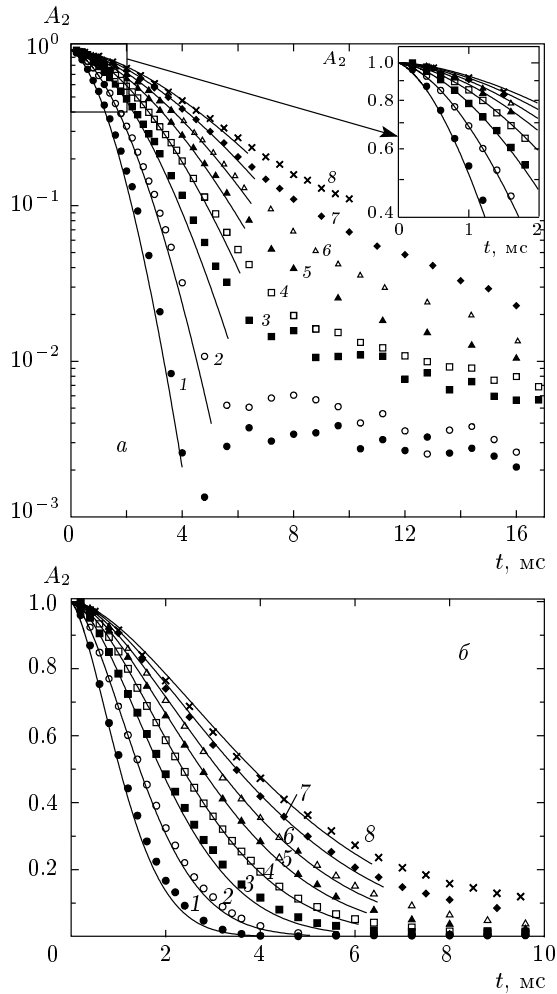


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) кривые спада поперечной намагниченности в образце 3 при $T = 22$ (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 120 (6), 140 (7), 160 (8) °C в полупологарифмических (а) и линейных (б) координатах

τ_c — время корреляции, τ_{c0} — наимвероятнейшее время корреляции. Функции $F(S)$ и $G(\tau_c)$ связаны соотношением

$$F(S) dS = G(\tau_c) d\tau_c$$

и, согласно выражению (1), $F(S) = \tau_c G(\tau_c)$. Нормированная на единицу автокорреляционная функция (далее корреляционная функция) $C(t)$ имеет вид

$$C(t) = \int_0^\infty G(\tau_c) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) d\tau_c. \quad (2)$$

Кроме того, предполагается, что распределение локальных магнитных полей является гауссовым. Для

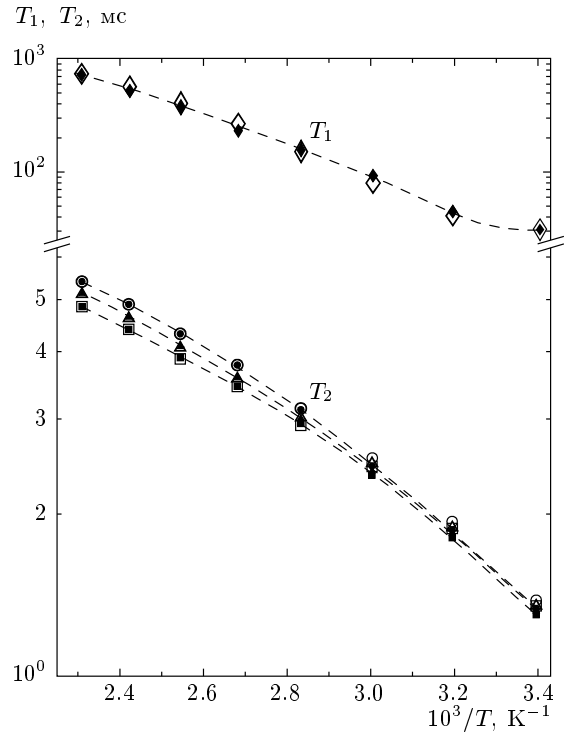


Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (\diamond — экспериментальные данные; \blacklozenge — рассчитанные значения) и T_2 (\circ , \triangle , \square — экспериментальные данные для образцов соответственно 1, 2, 3); (\bullet , \blacktriangle , \blacksquare — рассчитанные значения для тех же образцов). Штриховые линии нанесены для удобства визуального наблюдения

этого случая модифицированные с учетом спектра времен корреляции выражения для нормированного на единицу СПН, $A_2(t)$, и времен релаксации T_{2eff} и T_1 [23–26] имеют вид

$$A_2(t) = \exp\left[-\int_0^\infty G(\tau_c) \sigma^2 \tau_c^2 \times \left[\frac{t}{\tau_c} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\right] d\tau_c\right], \quad (3)$$

$$T_{2eff}^{-1} = (T'_{2eff})^{-1} + T_n^{-1}, \quad (4)$$

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \sigma^2 \times \int_0^\infty \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2}\right) G(\tau_c) d\tau_c, \quad (5)$$

где

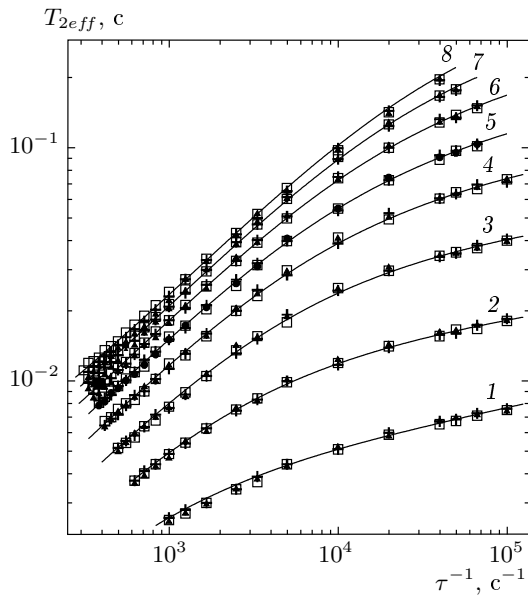


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) дисперсионные кривые при $T = 22$ (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 120 (6), 140 (7), 160 (8) °C: квадраты — образец 1; крестики — образец 2; треугольники — образец 3

$$T'_{2eff} = \left[\sigma^2 \int_0^\infty G(\tau_c) \tau_c \left(1 - \frac{\text{th}(\tau/\tau_c)}{\tau/\tau_c} \right) d\tau_c \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$T_n^{-1} = \frac{1}{3} \sigma^2 \int_0^\infty \left(\frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) G(\tau_c) d\tau_c,$$

σ^2 — второй момент жесткой решетки, ω_0 — циклическая резонансная частота, T_n^{-1} — вклад, обусловленный спин-решеточной релаксацией в лабораторной системе координат (несекулярный вклад).

В эластомерах высокочастотные движения, управляющие временем релаксации T_1 в области его температурного минимума [19, 22, 27], хорошо описываются спектром времен корреляции Фуюсса–Кирквуда. Поэтому в качестве основы для построения спектра времен корреляции мы приняли спектр в форме спектра Фуюсса–Кирквуда. При наличии спектра такой формы время T_1 выражается соотношением [18]

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \sigma^2 \frac{\beta}{\omega_0} \times \left[\frac{(\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (2\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} \right], \quad (7)$$

а несекулярный вклад имеет вид

$$T_n^{-1} = \frac{1}{3} \sigma^2 \frac{\beta}{\omega_0} \times \left[5 \frac{(\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} + \frac{(2\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (2\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} \right], \quad (8)$$

где β — параметр ширины и формы спектра Фуюсса–Кирквуда ($0 < \beta \leq 1$). Характерной особенностью спектра Фуюсса–Кирквуда является то, что его низкочастотное (высоковременное) крыло затухает по закону $F(S) \propto e^{-\beta S}$, а соответствующее этому крылу время $T_1 \propto \omega_0^{1-\beta}$. Спектр с таким крылом в координатах $\ln F(S)$ – S представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $-\beta$.

Рассчитанное время T_1 в минимуме при значениях $\beta = 0.8$ и $\sigma^2 = 10^{10} \text{ с}^{-2}$, найденных для натурального каучука [27] (на 94 % состоящего из цис-1,4-полиизопрена) соответственно из полевых зависимостей T_1 и данных для T_2 , меньше, чем измеренное в эксперименте. Это обусловлено тем, что в высокочастотной части реального спектра времен корреляции, расположенной на большом удалении от наивероятнейшего времени корреляции τ_{c0} , имеются компоненты с более высокими интенсивностями, чем в спектре Фуюсса–Кирквуда с данными параметрами. Для того чтобы учесть эту асимметрию в спектре времен корреляции, перед функцией $G(\tau_c)$ (или перед σ^2) мы ввели (полученный из решения задачи на минимум T_1 в выражении (7)) поправочный множитель

$$k = 1.03 \frac{\omega_0}{T_{1min} \beta \sigma^2}, \quad (9)$$

где T_{1min} — измеренное в эксперименте минимальное значение времени T_1 . Как покажут последующие расчеты, в наших образцах значение β практически совпадает с указанным выше. Поэтому возможные незначительные различия между σ^2 в данных образцах и в натуральном каучуке скажутся только на величине k и не повлияют на основные результаты расчетов.

Вклад T_n^{-1} , необходимый для вычисления T'_{2eff} , рассчитывался из найденных в эксперименте значений T_1 по формуле

$$T_n^{-1} = \varepsilon(T_1) T_1^{-1},$$

в которой использовалась вспомогательная зависимость

$$\varepsilon(T_1) = \frac{T_1(\tau_{c0}, \beta)}{T_n(\tau_{c0}, \beta)} = f \left(\frac{T_1(\tau_{c0}, \beta)}{T_{1min}(\beta)} \right),$$

полученная варьированием τ_{c0} в соотношениях (7) для T_1 и (8) для T_n с параметром $\beta = 0.8$. Входными данными для $\varepsilon(T_1)$ служило отношение экспериментальных значений T_1 и T_{1min} .

В соответствии с принципом температурно-частотной суперпозиции [28] зависимости $T'_{2eff}(\tau^{-1})$ были сведены в одну объединенную дисперсионную кривую. При низких температурах совпадение кривых было лишь частичным, а при высоких (начиная со 100°C) — полным. В связи с этим объединенная дисперсионная кривая для каждого из образцов была разделена на высокотемпературные (для диапазона $100\text{--}160^\circ\text{C}$) и ряд низкотемпературных для температур $22, 40, 60, 80^\circ\text{C}$. При высоких температурах в дисперсионных кривых имеются различия, обусловленные разницей в молекулярных массах. Для последующей обработки из высокотемпературной дисперсионной кривой были удалены все «провисающие» низкочастотные участки. При построении объединенной дисперсионной кривой были определены коэффициенты k_i относительного сдвига дисперсионных кривых по осям частот, равные отношениям наивероятнейших времен корреляции τ_{c0} .

После этого проводились коррекция объединенной дисперсионной кривой и подбор спектра времен корреляции с помощью подгонок функции (6) для $T'_{2eff}(\tau^{-1})$, т. е. теоретической дисперсионной кривой, к объединенной кривой и теоретических значений T_2 и T_1 к измеренным в эксперименте. Подгонка проводилась методом наименьших квадратов — отысканием минимума среднеквадратичного относительного отклонения δ . Теоретические значения T_2 определялись по уменьшению в e раз величин $A_2(t)$, рассчитанных согласно соотношению (3), а значения T_1 вычислялись по уравнению (5). В высокочастотной части спектр времен корреляции представлял собой спектр Фуосса–Кирквуда, затухающий на крыле по закону $F(S) \propto \exp(-\beta S)$. При определенных значениях S закон затухания крыла изменялся на $F(S) \propto \exp(-\alpha_i S)$. Спектр претерпевал изломы в точках S_1, S_2 и S_3 . При некотором значении $S = S_f$ спектр обрывался.

Подгонка осуществлялась в несколько этапов.

Этап I — а) подгонка теоретической дисперсионной кривой к объединенной при $\beta = 0.8$ для температуры 160°C и получение спектра времен корреляции и τ_{c0} . При этом параметры спектра $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 0.25$ и $\alpha_3 = 0.5$ были заданными, а S_1, S_2, S_3 и S_f — подгоночными; б) расчет τ_{c0} по коэффициентам k_i для всех температур проведения эксперимента.

Этап II — уточнение β и τ_{c0} для всех температур по минимуму среднеквадратичного отклонения для T_1 и T_{2eff} и новая подгонка теоретической кривой к объединенной дисперсионной кривой для температуры 160°C с параметрами подгонки S_1, S_2, S_3, S_f

и α_1 .

Этап III — коррекция объединенной дисперсионной кривой, т. е. уточнение k_i по отысканию минимума отклонения теоретической дисперсионной кривой от объединенной.

Этап IV — повторение этапов II и III до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение не достигнет минимума.

Этап V — коррекция и последующая фиксация на одном уровне параметров наклона α_1, α_2 и α_3 для высоких температур и для всех образцов.

Этап VI — построение окончательных вариантов спектра и теоретических дисперсионных кривых для высоких и низких температур для всех образцов. При обработке низкотемпературных объединенных дисперсионных кривых в качестве S_1, S_3 , и S_f были взяты средние значения S_1, S_3 , и S_f , полученные для высоких температур, а подгоняемым параметром служила величина S_2 .

В результате подгонки было получено близкое к стартовому (0.80) значение $\beta = 0.7905 \pm 0.0002$. Параметры α_1 и α_2 для всех образцов были найдены соответственно равными 0.48 и 0.25. Наклон α_3 был задан равным 0.50. Чтобы оценить ошибки — стандартные отклонения подгоночных параметров — для каждого образца в отдельности, нами была проведена процедура подгонки на искусственно сгенерированных значениях T_2, T_1 и объединенной дисперсионной кривой с гауссовым разбросом точек и дисперсией, равной дисперсии, полученной при подгонке данных к экспериментальным. Ошибки величин, полученных в результате вычислений, рассчитывались как ошибки косвенных измерений по общепринятым правилам.

На рис. 4 представлена температурная зависимость τ_{c0} в аррениусовых координатах. На рис. 5 приведены высокотемпературные объединенные дисперсионные кривые, общие для температур $100, 120, 140$ и 160°C . На рис. 5 и 6 представлены соответственно высокотемпературные теоретические дисперсионные кривые и спектр времен корреляции. В табл. 1 приведены усредненные по температурам параметры S_1, S_2, S_3 и S_f , среднеквадратичное относительное отклонение δ и q — относительная доля спектра, заключенного между первым изломом S_1 и границей спектра S_f для высоких температур. На рис. 5 даны общие для всех образцов низкотемпературные объединенные дисперсионные кривые для различных температур, а в табл. 2 — усредненные по образцам параметры S_2, δ и q для низких температур. На рис. 7 представлены низкотемпературные и высокотемпе-

Таблица 1. Средние по температурам значения параметров S_1 – S_3 , S_f , δ высокотемпературного спектра времен корреляции и рассчитанные из них величины q , Z , M_e , N_e , s и Δ

	Образец		
	1	2	3
$M_{wi} \cdot 10^{-5}$	5.76	7.35	9.99
S_1	9.37 ± 0.01	9.37 ± 0.02	9.39 ± 0.02
S_2	12.77 ± 0.02	12.78 ± 0.02	12.73 ± 0.02
S_3	17.39 ± 0.05	17.83 ± 0.08	18.3 ± 0.2
S_f	22.8 ± 0.4	24.0 ± 0.5	25.0 ± 0.8
δ , %	1.64	1.74	1.76
$q \cdot 10^4$	1.52 ± 0.01	1.53 ± 0.02	1.52 ± 0.02
Z	55 ± 2	69 ± 3	86 ± 6
$M_e \cdot 10^{-2}$	104 ± 3	107 ± 5	116 ± 8
N_e	48.6 ± 0.2	48.5 ± 0.2	48.6 ± 0.2
s	3.16 ± 0.07	3.2 ± 0.2	3.5 ± 0.3
Δ	3.1 ± 0.1	3.2 ± 0.2	3.2 ± 0.2

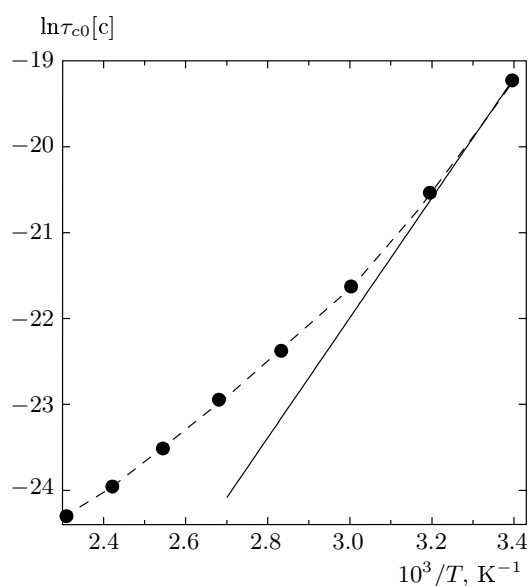


Рис. 4. Температурная зависимость τ_{c0} в арениусовых координатах (точки, штриховая линия проведена для удобства визуального наблюдения). Сплошная прямая проведена через точку $\tau_{c0} = 4.47 \cdot 10^{-9}$ с (22°C) с наклоном 58 кДж/моль [5]

ратурный спектры времен корреляции для образца 3. Ясно, что изменения величин S_2 , q и формы спектров с температурой обусловлены частичным нарушением принципа температурно-частотной эквивалентности.

Результаты подгонки представлены на рис. 1–3 и 5: рассчитанные согласно выражению (3) кривые СПН для образца 3 (рис. 1), температурные зависимости T_2 и T_1 (рис. 2), рассчитанные дисперсионные зависимости T_{2eff} (рис. 3), а также высокотемпературные и низкотемпературные теоретические дисперсионные кривые (рис. 5).

Как видно из рис. 4, наклон зависимости $\ln \tau_{c0}(1/T)$ с повышением температуры постоянно уменьшается, что находится в качественном согласии с уравнением Вильямса–Лэнделла–Ферри [28]. На этом же рисунке через начальную точку с временем корреляции $\tau_{c0} = 4.47 \cdot 10^{-9}$ с ($T = 22^\circ\text{C}$) проведена прямая с наклоном, соответствующим энергии активации 58 кДж/моль, найденной в работе [5] по температурному ходу минимумов времени T_1 . Эта линия является касательной к полученной зависимости $\ln \tau_{c0}(1/T)$, что свидетельствует о соответствии наших данных результатам работы [5].

Спад спектра времен корреляций по закону $F(S) \propto e^{-\alpha S}$ соответствует дисперсиям $T_{2eff} \propto$

Таблица 2. Средние по образцам значения параметров S_2 , δ , q , N_e и s при низких температурах

	$T, ^\circ\text{C}$			
	22	40	60	80
S_2	11.34 ± 0.01	11.57 ± 0.01	11.91 ± 0.01	12.44 ± 0.01
$\delta, \%$	2.62	2.12	3.07	1.94
$q \cdot 10^4$	1.738 ± 0.007	1.692 ± 0.007	1.634 ± 0.007	1.561 ± 0.007
N_e	45.52 ± 0.09	46.13 ± 0.09	46.9 ± 0.1	48.0 ± 0.1
s	3.5 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.4 ± 0.1	3.3 ± 0.1

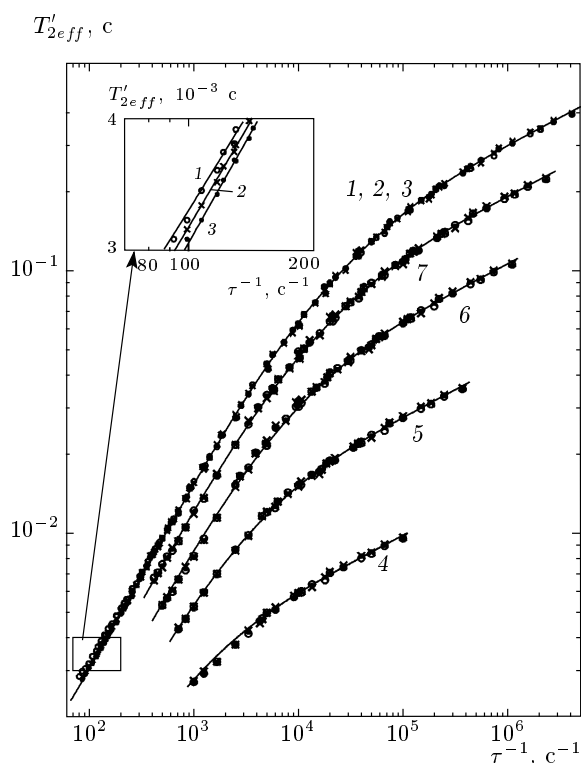


Рис. 5. Высокотемпературные (кривые 1–3, приведенные к $T = 100^\circ\text{C}$) и низкотемпературные (4–7 при $T = 22$ (4), 40 (5), 60 (6), 80 (7) $^\circ\text{C}$) объединенные дисперсионные кривые для образцов 1 (o), 2 (x), 3 (•). Линии — теоретические дисперсионные зависимости $T'_{2eff}(\tau^{-1})$

$\propto (\tau^{-1})^\gamma$, $T_{1\rho} \propto \omega_1^\gamma$ и $T_1 \propto \omega_0^\gamma$, где $\gamma = 1 - \alpha$ (или $\gamma = 1 - \beta$). В табл. 3 приведены значения параметров β , α_1 , α_2 и α_3 затухания спектра и соответствующие им значения параметра γ ($\gamma_\beta, \gamma_{\alpha_1}, \gamma_{\alpha_2}, \gamma_{\alpha_3}$).

Строго говоря, теория Грюндера [24] и, следовательно, соотношение (6) для расчета T'_{2eff} справед-

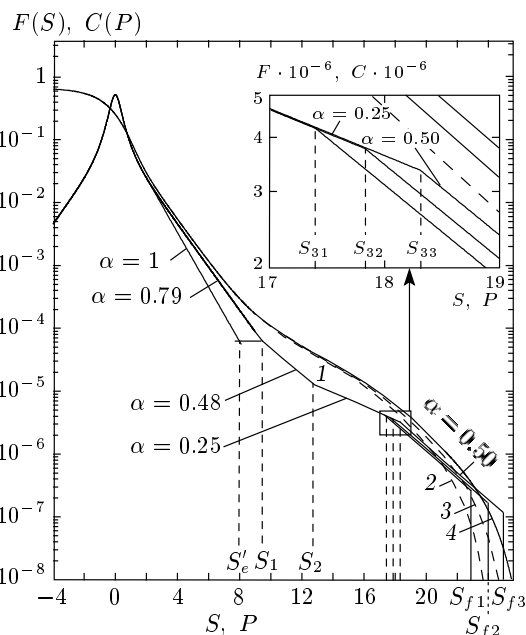


Рис. 6. Высокотемпературный спектр времен корреляции $F(S)$, полученный подгонкой теоретических T_2 , T_1 и дисперсионных $T'_{2eff}(\tau^{-1})$ зависимостей к экспериментальным (1) и корреляционная функция $C(P)$, рассчитанная из спектра согласно выражению (2), для образцов 1 (2), 2 (3) и 3 (4). Величины S_{31} , S_{32} , S_{33} и S_{f1} , S_{f2} , S_{f3} — значения S_3 и S_f для образцов 1, 2, 3

ливы при условии $\tau \ll T_2$. При ослаблении этого неравенства и движении к большим τ в дисперсионной зависимости T'_{2eff} должен произойти переход к сильной зависимости T'_{2eff} от τ [30, 31], определяемой вкладом

$$T''_{2eff} = \frac{9}{\sqrt{2}} T_{2rl}^5 \tau^{-4}, \quad (10)$$

где T_{2rl} — время релаксации T_2 для жесткой решет-

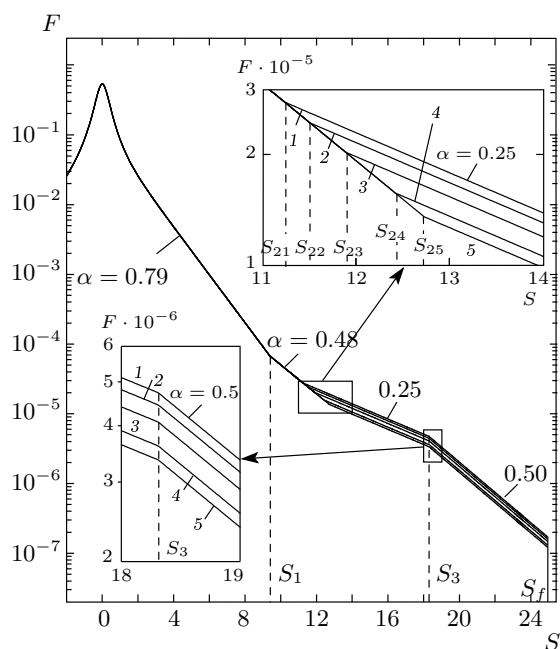


Рис. 7. Спектры времен корреляции, полученные подгонкой теоретических T_2 , T_1 и дисперсионных $T_{2eff}'(\tau^{-1})$ зависимостей к экспериментальным в образце 3 для температур $T = 22$ (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), $100-160$ (5) °C

Таблица 3. Параметры затухания спектра β , α_1 , α_2 и α_3 и соответствующие им величины γ_β , γ_{α_1} , γ_{α_2} и γ_{α_3}

β	α_1	α_2	α_3
0.79	0.48	0.25	0.50
γ_β	γ_{α_1}	γ_{α_2}	γ_{α_3}
0.21	0.52	0.75	0.50

ки. Зависимость (10) обусловлена спиновой динамикой твердого тела и не подчиняется принципу температурно-частотной эквивалентности. Поэтому этот переход должен привести к нестыковке дисперсионных кривых при построении объединенной дисперсионной кривой. Наличие вклада T_{2eff}'' должно проявиться еще и в рассогласовании данных для T_{2eff}' и T_2 : рассчитанное из данных для T_{2eff}' значение T_2 должно быть меньше экспериментального. Оба эти фактора должны привести к большим среднеквадратичным ошибкам. Однако близость теоретических кривых для T_{2eff}' и значений T_2 к экспериментальным и низкие среднеквадратичные ошибки

этого не подтверждают и свидетельствуют об отсутствии вклада T_{2eff}'' в измеренных значениях T_{2eff} . Чтобы понять, почему в нашем эксперименте вклад T_{2eff}'' не проявляется, проведем оценочный расчет. Подставим в выражение (10) вместо неизвестной величины T_{2rl} время T_2 , найденное в эксперименте. Тогда для последней точки в дисперсионной кривой образца 1 при 160 °C ($\tau = 3.2$ мс, $T_2 = 5.4$ мс) получим $T_{2eff}'' = 280$ мс, что намного больше измеренного значения $T_{2eff} = 11.3$ мс. Благодаря тому, что $T_{2rl} > T_2$ [32], реальное время T_{2eff}'' будет больше найденного выше, а его вклад в T_{2eff}' окажется пренебрежимо малым. Из всего изложенного следует, что полученные в эксперименте зависимости $T_{2eff}'(\tau)$ всецело определяются молекулярными движениями и время T_{2eff}' при всех τ описывается уравнением (6).

Из рис. 1а видно, что при температурах 22 и 40 °C и переходе на режим медленного затухания в СПН наблюдается слабый осцилляционный эффект, свидетельствующий, с одной стороны, о «рудиментах» тонкой структуры в спектре ЯМР (о наличии двух- или трехспиновых систем) и об однородности спиновой системы, а с другой — о том, что предположение о гауссовом распределении локальных полей является неверным. Однако, поскольку осцилляции наблюдаются на уровне, когда сигнал СПН ослабевает относительно своего начального значения более чем в 100 раз и имеют малую амплитуду, отклонение этого распределения от гауссового является незначительным. Несмотря на то что в подгонке в качестве характеристики СПН участвовали только времена T_2 , рассчитанные СПН, как это видно из рис. 1б, близки к экспериментальным не только по значениям T_2 , но и по форме. Это указывает на незначительную роль, которую играет хвостовая часть [2, 5, 33] в общем спаде намагниченности, и на удовлетворительность предположения об однородности спиновой системы.

Оценим действенность различных теорий динамики полимерных молекул по форме полученного спектра времен корреляции.

3.1. Оценка теории Доя – Эдвардса

Наличие в полученном спектре участка с очень малым затуханием ($\alpha = 0.25$) и следующего за ним участка с затуханием $\alpha = 0.5$ характерно для рептационной модели движения полимерных цепей Де Жена [11] при наличии внутрисегментальной релаксации. Это обстоятельство служит основанием для рассмотрения полученного спектра с точки зрения основанной на модели Де Жена

обобщенной модели динамики полимерных молекул Доя–Эдвардса [12]. В этой модели содержатся четыре временных режима движения сегментов полимерных молекул, ограниченные характерными временами: τ_s — временем сегментальных флуктуаций (минимальным временем в спектре Раузовских мод), τ_e — временем зацеплений, τ_R — временем релаксации Рауза (максимальным временем в спектре Раузовских мод) и τ_d — временем освобождения от зацеплений. В табл. 4 приведены перечисленные выше режимы, корреляционные функции $C(t)$ модуляции диполь-дипольного взаимодействия, времена $T_1(\omega_0)$ и $T_{2eff}(\tau)$ при наличии реориентационных (внутри-сегментальной релаксации) и трансляционных (межсегментальной релаксации) движений межъядерного вектора, а также найденные нами параметры α затухания спектра времен корреляции.

Отнесем точки излома S_1 , S_3 и S_f в полученном спектре к временам τ_e , τ_R и τ_d этой модели, считая их связанными друг с другом соотношением (1), а диапазоны $0-S_1$, S_1-S_3 и S_3-S_f — к режимам соответственно 1, 2 и 3 (см. табл. 4). Выше в табл. 1 и 2 приведено число зацеплений Z в молекуле, рассчитанное по базовой формуле теории Доя–Эдвардса:

$$\tau_R = Z^2 \tau_e \quad (11)$$

и молекулярная масса полимерной цепи между зацеплениями

$$M_e = \frac{M_{wi}}{Z_i}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (12)$$

где i — номер образца. Полученное после усреднения по образцам значение $M_e = (10.9 \pm 0.4) \cdot 10^3$ практически совпадает со значениями M_e , найденными равными $9.5 \cdot 10^3$ и $10 \cdot 10^3$ в разных экспериментах [5]. Отношения молекулярных масс $M_{w1} : M_{w2} : M_{w3} = 1.73 : 1.28 : 1$ и чисел зацеплений $Z_3 : Z_2 : Z_1 = (1.6 \pm 0.2) : (1.25 \pm 0.06) : 1$ также совпадают. В табл. 1 и 2 приведена величина q — относительная доля спектра, заключенного между точками S_1 и S_f , равная доле остаточного диполь-дипольного взаимодействия, усредняемого движениями с временами корреляции, большими τ_e , и число N_e сегментов Куна, заключенных между двумя последовательными зацеплениями, рассчитанное по формуле [35]

$$N_e = \frac{3}{5\sqrt{q}}. \quad (13)$$

Отметим, что это соотношение в работе [35] получено для полимеров со шшивками. Однако мы используем его в своих расчетах, поскольку в модели Доя–Эдвардса [12] на временах $\tau_c \sim \tau_e$ зацепления

неподвижны и эквивалентны шшивкам. Пользуясь полученными значениями N_e и Z , рассчитаем число s мономерных звеньев в сегменте Куна (величину, пропорциональную длине сегмента Куна):

$$s = M_i / m N_e Z_i, \quad (14)$$

где m — масса мономерного звена. Найденные значения s приведены выше в табл. 1 и 2. Они попадают в середину диапазона ожидаемых значений: $2 < s < 5$. Эти факты свидетельствуют об удовлетворительном согласии теории Доя–Эдвардса с экспериментом. Из табл. 2 видно, что при низких температурах вследствие нарушения принципа температурно-частотной эквивалентности величина s изменяется с температурой — убывает при ее повышении. Мы полагаем, что это связано с увеличением динамической (кинетической) гибкости полимерной цепи, обусловленной увеличением угловой амплитуды крутильных колебаний [36].

В качественном соответствии с теорией Доя–Эдвардса находится и рассмотрение режимов полученного спектра времен корреляции с позиций межсегментальной релаксации: согласно табл. 4, на смену достаточно продолжительному режиму быстрого затухания приходит медленное затухание, которое затем снова переходит в быстрое.

Выше в табл. 1 приведен также показатель степени Δ , входящий в другое базовое соотношение теории Доя–Эдвардса:

$$\tau_d = 3Z^\Delta \tau_e. \quad (15)$$

Полученное после усреднения по образцам значение $\Delta = 3.18 \pm 0.08$ превышает предсказываемое теорией Доя–Эдвардса значение $\Delta = 3$. Факт несоответствия теории [12] по показателю Δ хорошо известен из релаксационных [37] и диффузионных [38, 39] измерений и, очевидно, связан с тем, что в модели Доя–Эдвардса не учтены флуктуации контурной длины трубки, скольжение зацеплений и освобождение от них [40]. Отличием от теории Доя–Эдвардса является также и то, что наклон участка спектра перед первым изломом (в режиме 1) α равен не единице (см. табл. 4, режим 1), а 0.79 (β) (см. рис. 6 и 7). Такое расхождение с теорией [12], как мы полагаем, обусловлено несовершенством базовой модели Рауза, заключающимся в предположении идеальности полимерной цепи — пренебрежении объемными взаимодействиями между звеньями и сегментами. Действительно, большая часть высокочастотного участка спектра перед точкой S_1 обусловлена хорошо изученным поведением времени T_1 на высокотемпературной ветви минимума сегментальных движений [19, 22, 27]. В полиизобутилене параметр β ,

Таблица 4. Временные режимы модели Доя–Эдвардса [11, 12] и поведение корреляционных функций, времен релаксации T_1 и T'_{2eff} и параметра α затухания спектра времен корреляции (углового коэффициента)

№	Режим		Релаксация	$C(t)$	T_1	T'_{2eff}	α
	интервал						
1	$\tau_s \leq t \leq \tau_e$		в/с	$\propto t^{-1}$ [5]	$\propto -[\ln(\omega_0\tau_s)]^{-1}$ [5, 14]	$\propto -[\ln(\tau_s/\tau)]^{-1}$	1
			м/с	$\propto t^{-0.75}$ [34]	$\propto \omega_0^{0.25}$ [34]	$\propto \tau^{-0.25}$	0.75
2	$\tau_e \leq t \leq \tau_R$		в/с	$\propto t^{-0.25}$ [11]	$\propto \omega_0^{0.75}$ [11]	$\propto \tau^{-0.75}$	0.25
			м/с	$\propto t^{-0.375}$ [34]	$\propto \omega_0^{0.625}$ [34]	$\propto \tau^{-0.625}$	0.375
3	$\tau_R \leq t \leq \tau_d$		в/с	$\propto t^{-0.5}$ [11]	$\propto \omega_0^{0.5}$ [11]	$\propto \tau^{-0.5}$	0.5
			м/с	$\propto t^{-0.75}$ [34]	$\propto \omega_0^{0.25}$ [34]	$\propto \tau^{-0.25}$	0.75
4	$\tau_d \leq t$		в/с	$\exp(-t/\tau_d)$ [29]	$\propto \omega_0^0$ [29]	$\propto \tau^0$	$\rightarrow \infty$

Примечание: в/с — внутрисегментальная, м/с — межсегментальная релаксация.

полученный из дисперсии времени T_1 на этой ветви, равен 0.7 [22]. Это означает, что в этом полимере, имеющем более жесткие по сравнению с полиизопреном цепи, на высокочастотном участке спектра наклон зависимости $\ln F(S)$ является более слабым, чем в полиизопрене и, следовательно, в еще большей степени отличающимся от наклона, предсказываемого моделью Рауза. Таким образом, можно утверждать, что наклон полученного нами высокочастотного участка спектра отражает индивидуальные особенности полимерных цепей и связан со степенью отклонения их от идеальных. Назовем этот режим диффузией Рауза реальной цепи.

Положим $\tau_{c0} = \tau_s$ и рассчитаем положение первой точки S_e излома в спектре согласно теории Доя–Эдвардса по формуле

$$S_e = 2 \ln N_e.$$

Полученное для высоких температур и для средней по образцам величины N_e значение $S_e = 7.8$ практически совпадает с абсциссой $S'_e = 7.9$ точки пересечения горизонтали, проведенной из первой точки излома в спектре, и касательной с наклоном $\alpha = 1$ (см. рис. 6). Другими словами, смещение точки S_1 относительно S_e является следствием уменьшения наклона спектра α (от 1 до 0.79) в режиме 1. Это подтверждает правомерность отнесения участка спектра перед первым изломом к диффузии Рауза реальной цепи.

Следующим отличием от предсказаний теории Доя–Эдвардса является то, что участку спектра с наклоном $\alpha = 0.25$, т. е. режиму 2, соответствующему рептации, предшествует участок с более

крутым наклоном $\alpha = 0.48$. Полагая, что модель Доя–Эдвардса справедлива только в целом, существование такого участка можно рассматривать как плавный переход от одного режима движения к другому: от раузовской диффузии к рептации.

3.2. Оценка ренормированных моделей Рауза

Кроме рептационной модели в настоящее время существуют и другие модели, также учитывающие зацепления. Это, например, хорошо разработанные однократно ренормированная и дважды ренормированная модели Рауза [5, 14]. В табл. 5 приведены характеристики этих моделей. В ней τ_1 — аналог времени τ_e в модели Доя–Эдвардса, τ_{21} — верхняя граница высокомолекулярного предела, τ_{22} — нижняя граница низкомолекулярного коротковременного предела:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\tau_s}{\psi}, \quad \tau_{21} = 1.9(6\pi)^4 \psi \tau_s, \\ \tau_{22} &= \frac{(6\pi)^4}{20} \psi \tau_s, \quad \tau_d \approx 2.14 N^{2.5} \psi \tau_s \end{aligned} \tag{16a}$$

в однократно ренормированной модели и

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\tau_s}{\psi}, \quad \tau_{21} = (6\pi)^4 \psi^2 \tau_s, \\ \tau_{22} &= \frac{(6\pi)^4}{20} \psi \tau_s, \quad \tau_d \approx 5.52 N^3 \psi^2 \tau_s \end{aligned} \tag{16b}$$

в двукратно ренормированной модели. Здесь ψ — параметр, учитывающий степень влияния зацеплений и принимающий значения в диапазоне 0.06–1, N — число сегментов Куна в полимерной цепи.

Расчеты показали, что при любых ψ параметрах (α и точки изломов) спектров времен корреляции, построенных согласно этим моделям, достаточ-

Таблица 5. Временные режимы ренормированной (РР) и дважды ренормированной (ДРР) моделей Рауза [5] и поведение времен релаксации T_1 , T'_{2eff} и параметра затухания спектра времен корреляции — углового коэффициента α

Режим		Релаксация	РР-модель		ДРР-модель	
№	интервал		T_1, T'_{2eff}	α	T_1, T'_{2eff}	α
1	$\tau_s \leq t \leq \tau_1$	в/с	$\propto -[\ln(\omega_0 \tau_s)]^{-1}$ [5, 14], $-\ln(\tau_s/\tau)^{-1}$	1	$\propto -[\ln(\omega_0 \tau_s)]^{-1}$ [5, 14], $-\ln(\tau_s/\tau)^{-1}$	1
2	$\tau_1 \leq t \leq \tau_{21}$	в/с	$\propto \omega_0^{0.5}$ [5], $\tau^{-0.5}$	0.5	$\propto \omega_0^{0.5}$ [5], $\tau^{-0.5}$	0.5
3	$\tau_{22} \leq t \leq \tau_d$	в/с	$\propto \omega_0^{0.2}$ [5], $\tau^{-0.2}$	0.8	$\propto \omega_0^{1/3}$ [5], $\tau^{-1/3}$	2/3
		м/с	$\propto \omega_0^{0.4}$ [5], $\tau^{-0.4}$	0.6	$\propto \omega_0^{0.5}$ [5, 34], $\tau^{-0.5}$	0.5
4	$\tau_d \leq t$	в/с	$\propto \omega_0^0$ [5, 29], τ^0	$\rightarrow \infty$	$\propto \omega_0^0$ [5, 29], τ^0	$\rightarrow \infty$

Примечание: в/с — внутрисегментальная, м/с — межсегментальная релаксация.

но сильно отличаются от параметров нашего спектра времен корреляции. Соответственно вычисленные из этих спектров значения времен релаксации T_1 , T_2 и дисперсионные зависимости T_{2eff} достаточно сильно отличаются от экспериментальных, а среднеквадратичные отклонения δ достигают весьма больших значений (200 % и более). Это означает, что как ренормированная, так и дважды ренормированная модели Рауза не согласуются с экспериментом.

Методика, используемая нами для построения спектра времен корреляции одновременно по ряду характеристик — объединенной дисперсионной кривой и временам релаксации T_2 и T_1 — является самосогласованной. Это означает, что эти характеристики дополняют и проверяют друг друга, когда ошибки при экспериментальном определении или теоретическом описании одних характеристик приводят к рассогласованию — несоответствию между рассчитанными и экспериментальными значениями — других и, как следствие, к большому значению среднеквадратичного отклонения.

В работе [6], в которой также используется самосогласованная методика, данные комплексного импульсного ЯМР-эксперимента, проведенного на образцах полидиметилсилоксана и полиэтиленоксида, объясняются с позиции модели Доя–Эдвардса. Авторами работы [6] введена в рассмотрение эхо-функция β , определяемая тремя импульсными программами. Действенность модели движения определяется качеством подгонки теоретических эхо-функций β к экспериментальным. Подгонка осуществляется вариацией заложенных в эхо-функцию β параметров модели. Предложенная нами методи-

ка конструирования спектра времен корреляции, с одной стороны, является альтернативной по отношению к методике работы [6], поскольку в ней также используется импульсная последовательность Хана, а применяемая в нашем эксперименте модифицированная последовательность MW-4 является аналогом последовательностей $90^\circ_\tau-90^\circ_{90}$ и $90^\circ_\tau-90^\circ_\tau$ в работе [6]. С другой стороны, наша методика имеет преимущество перед указанной выше, поскольку в ней, во-первых, используются расширяющие диапазон частот данные по спин-решеточной релаксации и, во-вторых, для получения конечного результата спектра времен корреляций, по которому проводится оценка действенности теорий, — не требуется введения параметров рассматриваемых моделей.

Авторами работ [8, 9] методом двухквантового ЯМР высокого разрешения с вращением под магическим углом на образцах полибутадиена и полибутадиен-полистирольных блок-сополимеров получена функция корреляции диполь-дипольного взаимодействия, имеющая на временной шкале два следующих друг за другом участка затухания по времени:

$$C_1(t) \propto t^{-0.25}, \quad C_2(t) \propto t^{-0.5}. \quad (17)$$

Отметим, что показатели степени в функциях $C_1(t)$ и $C_2(t)$ совпадают с показателями затухания α в спектрах времен корреляции. Функция корреляции, составленная из $C_1(t)$ и $C_2(t)$, соответствует режимам 2 и 3 теории Доя–Эдвардса [12]. В работе [8] обнаружено, что абсолютное значение функции $C_1(t)$, справедливой при $t < \tau_R$, зависит от молекулярной массы, что находится в противоречии с теорией Доя–Эдвардса.

Наша методика является альтернативной по отношению к методике работ [8, 9] и данные, полученные нами в форме спектра времен корреляции, можно представить в виде корреляционной функции. Выше на рис. 6 приведены корреляционные функции, рассчитанные согласно выражению (2) из высокотемпературных спектров времен корреляции. По оси абсцисс отложена величина $P = \ln(t/\tau_{c0})$. Видно, что на участке, соответствующем промежутку между точками S_2 и S_3 , когда $\alpha = 0.25$ и $t < \tau_R$, корреляционные функции хоть и незначительно, но различаются, т. е. как и в работе [8], зависят от молекулярной массы. Надо отметить, однако, что на этом участке наклон α корреляционных функций имеет большее, чем 0.25, значение. Это, как мы полагаем, связано со сглаживающим эффектом «взаимного проникновения» соседних участков спектра.

Эффект сглаживания проявляется и в дисперсии времени T'_{2eff} . Именно этим объясняется тот факт, что на полученной нами дисперсионной кривой нет участка с наклоном $\gamma = 0.75$, соответствующим фрагменту в спектре с $\alpha = 0.25$. Действительно, максимальное значение, которого достигает γ , равно 0.69 (см. рис. 5). Эффект сглаживания проявляется здесь довольно сильно, потому что участок в спектре с наклоном $\alpha = 0.25$ имеет достаточно малую протяженность.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение работы можно сделать следующие выводы.

1. В блочных линейных полимерах — узких фракциях цис-1,4-полиизопренового каучука различных молекулярных масс ($M_{w1} = 5.76 \cdot 10^5$, $M_{w2} = 7.35 \cdot 10^5$ и $M_{w3} = 9.99 \cdot 10^5$) в диапазоне температур 22–160 °C сняты кривые спада поперечной намагниченности, измерены времена ядерной магнитной релаксации T_1 , T_2 и получены дисперсионные зависимости времени T_{2eff} в широкой области раздвижек между импульсами.

2. Из дисперсионных зависимостей времени T_{2eff} построена объединенная дисперсионная кривая. При низких температурах (22–80 °C) низкочастотные участки дисперсионных зависимостей выпадают из объединенной кривой, что свидетельствует о частичном нарушении принципа температурно-частотной эквивалентности. Поэтому объединенная дисперсионная кривая была разбита на высокотемпературную и ряд низкотемпературных кривых.

3. Методом наименьших квадратов проведена

подгонка теоретических значений T_1 , T_2 и $T_{2eff}(\tau^{-1})$ к экспериментальным значениям T_1 и T_2 и объединенным дисперсионным кривым. В результате были построены высокотемпературный и низкотемпературные спектры времен корреляций молекулярных движений в диапазоне шириной более 10 декад.

4. Анализ полученных спектров времен корреляции показал, что динамика полимерных молекул в первом приближении описывается трубно-рептационной моделью Доя–Эдвардса. Из этих спектров рассчитаны число зацеплений Z в молекуле, молекулярная масса M_e участка цепи между зацеплениями, количество N_e сегментов Куна между зацеплениями и число s мономерных звеньев в сегменте Куна. Найдено, что в пределах ошибки измерений отношения молекулярных масс $M_{w3}:M_{w2}:M_{w1} = 1.73:1.28:1$ совпадают с отношениями чисел зацеплений $Z_3:Z_2:Z_1 = (1.6 \pm 0.2):(1.25 \pm 0.06):1$, а вычисленные значения M_e совпадают с приведенными в литературе. Вопреки предсказаниям теории Доя–Эдвардса участок в спектре, соответствующий раузовской диффузии между зацеплениями, имеет меньший, чем в теории, наклон, а значение показателя Δ в соотношении $\tau_d = 3Z^\Delta \tau_e$ больше предсказываемого теорией.

5. Показано, что нарушение принципа температурно-частотной эквивалентности при низких температурах связано с изменением длины сегмента Куна.

Авторы выражают благодарность В. Д. Федотову, В. А. Шевелеву, В. Д. Скирде, А. И. Маклакову и Н. Ф. Фаткуллину за обсуждение работы, высказанные замечания и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Александров, *Теория магнитной релаксации*, Наука, Москва (1975).
2. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Т. Н. Хазанович, *Высокомолек. соед. А* **20**, 919 (1978).
3. H. W. Weber and R. Kimmich, *Macromolecules* **26**, 2597 (1993).
4. R. Kimmich, N. Fatkullin, R.-O. Seiter, and K. Gille, *J. Chem. Phys.* **108**, 2173 (1998).
5. R. Kimmich and N. Fatkullin, *Adv. Polym. Sci.* **170**, 1 (2004).
6. P. T. Callaghan and E. T. Samulski, *Macromolecules* **31**, 3693 (1998).

7. Н. К. Гайсин, Т. Ю. Миракова, Н. М. Азанчеев, Высокомолек. соед. А **41**, 1123 (1999).
8. H. R. Graf, A. Heuer, and W. Spiess, Phys. Rev. Lett. **80**, 5738 (1998).
9. T. Dallas, H. R. Graf, A. Heuer, and W. Spiess, Macromolecules **34**, 298 (2001).
10. P. E. Rouse, J. Chem. Phys. **21**, 1272 (1953).
11. P. G. De Gennes, J. Chem. Phys. **55**, 572 (1971).
12. M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1994).
13. K. S. Schweitzer, J. Chem. Phys. **91**, 5802 (1989).
14. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед. **5**, 112 (1963).
15. Т. П. Кулагина, В. В. Марченков, Б. Н. Провоторов, Препринт, отделение Института химической физики РАН, Черноголовка (1987).
16. К. В. Фенченко, Высокомолек. соед. Б **39**, 739 (1997).
17. H. Gutowsky, A. Saika, M. Takeda, and D. E. Woessner, J. Chem. Phys. **27**, 534 (1957).
18. T. M. Connor, Trans. Faraday Soc. **60**, 1574 (1964).
19. Г. М. Бартнев, С. Я. Френкель, *Физика полимеров*, Химия, Ленинград (1990).
20. P. Mansfield and D. Ware, Phys. Lett. **22**, 133 (1966).
21. В. М. Чернов, Г. С. Краснополяский, в сб. *Структура и динамика молекулярных систем*, вып. 12, ч. 2, Мар ГТУ, Йошкар-Ола (2005), с. 308.
22. В. М. Чернов, В. Д. Федотов, Высокомолек. соед. А **23**, 932 (1981).
23. P. W. Anderson and P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
24. W. Gründer, Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leip. Math. Naturv. **23**, 466 (1974).
25. R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 888 (1954).
26. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and P. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
27. В. М. Чернов, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук, КГУ, Казань (1980).
28. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
29. R. Kimmich and R. Vachus, Coll. Polym. Sci. **260**, 911 (1982).
30. В. Е. Зобов, Ю. Н. Москвич, А. А. Суховский, Г. И. Доценко, в сб. *Радиоспектроскопия твердого тела*, вып. 2, Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, (1976), с. 16.
31. V. M. Chernov, Mol. Mat. **3**, 245 (1994).
32. В. М. Чернов, в сб. *Ядерный магнитный резонанс и динамика спиновых систем*, Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск (1988), с. 135.
33. R. Kimmich, M. Cöpf, and P. Callaghan, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. **29**, 1025 (1991).
34. M. Kehr, N. Fatkullin, and R. Kimmich, J. Chem. Phys. **126**, 094903 (2007).
35. Ю. А. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев и др., Высокомолек. соед. А **18**, 2299 (1976).
36. А. А. Тагер, *Физико-химия полимеров*, Химия, Москва (1968).
37. А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, *Статистическая физика макромолекулы*, Наука, Москва (1989).
38. D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe, and J. Colmenero, Adv. Polym. Sci. **174**, 1 (2005).
39. T. Lodge, Phys. Rev. Lett. **83**, 3218 (1999).
40. Y. Masubuchi, J.-I. Takimoto, K. Koyama et al., J. Chem. Phys. **115**, 4387 (2001).