

УДК 541.64:539.199

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕПТАЦИОННОГО РЕЖИМА ДВИЖЕНИЯ ЦЕПИ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ
XIII. КОГДА ПОЛИМЕРНЫЙ РАСПЛАВ МОЖНО РАССМАТРИВАТЬ
КАК «ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОРОШОК»**

Пестряев Е.М.

ФГБОУ ВПО «УГНТУ», Уфа, ул. Космонавтов, 1, physics_usptu@mail.ru

Форма спада свободной индукции (ССИ) ЯМР в полимерных расплавах претерпевает качественное изменение при переходе от олигомеров к высокомолекулярным полимерам: наряду с характерной для жидкости лоренцевой экспонентой возникает и увеличивается в населенности свойственная твердым телам гауссова компонента. Давно известно [1], что эта компонента обусловлена анизотропией высокочастотной сегментальной подвижности, индуцированной квазистатическими в масштабе времени ЯМР зацеплениями.

Вследствие этого, с точки зрения ЯМР, высокомолекулярный полимерный расплав представляет собой изотропную систему, составленную из микроскопически анизотропных субцепей длиной N_E между соседними зацеплениями, которые и являются носителями квазистатического дипольного взаимодействия (ДВ). Теоретический ССИ – $g(t)$ для таких систем представляет собой Фурье-преобразование [2] пейковского дублета [3], наблюдаемого для поликристаллических тел. Форма линии ЯМР такого материала показывает, что микроскопическая анизотропия статического ДВ при усреднении по образцу проявляется в виде дублета, разность частот между пиками которого несет информацию об исходном ДВ в кристаллической решетке – b . Пики дублета уширены и сближены тем больше, чем больше уширение линий поглощения в пределах каждого кристаллита.

Для твердых тел характерна гауссова линия поглощения, а для полимерных расплавов – лоренцева, поэтому в Фурье-образе пейковского дублета необходимо заменить гауссову экспоненту на лоренцеву. Это возможно, поскольку для получения ССИ делается Фурье-преобразование свертки плотности вероят-

ности дублета и формы линии поглощения, поэтому ССИ представляет собой произведение Фурье-образов функций свертки [2]:

$$g(t) = p_{2a} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + p_{2b} \exp\left(-\frac{t}{T_{2b}}\right) \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{6}} \left[\frac{\cos bt}{\sqrt{bt}} C\left(\sqrt{\frac{6bt}{\pi}}\right) + \frac{\sin bt}{\sqrt{bt}} S\left(\sqrt{\frac{6bt}{\pi}}\right) \right] \right\}. \quad (1)$$

Здесь t – время; $C(x)$ и $S(x)$ – интегралы Френеля [4]; $p_{2a} + p_{2b} = 1$ – сумма населенностей компонент с временами релаксации $T_{2a} > T_{2b}$, дающих вклад в ССИ. Медленно релаксирующая компонента «а» в полимерных расплавах относится к изотропно движущимся концам цепей длиной N_E , поэтому ее населенность меняется с длиной цепи N как $p_{2a} = 2N_E/N$ [5]. Компонента «б» имеет одну-две осцилляции и затухает существенно быстрее, поскольку характеризует относительно заторможенные срединные сегменты цепей.

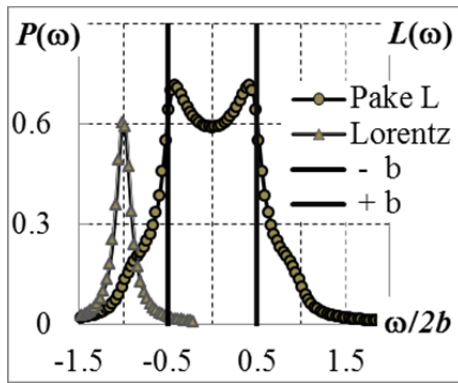


Рис. 1. Пейковский дублет (Pake) в частотной области для лоренцевой линии поглощения ЯМР (Lorentz); вертикальные линии ($\pm b$) отмечают положение пиков в отсутствие уширения.

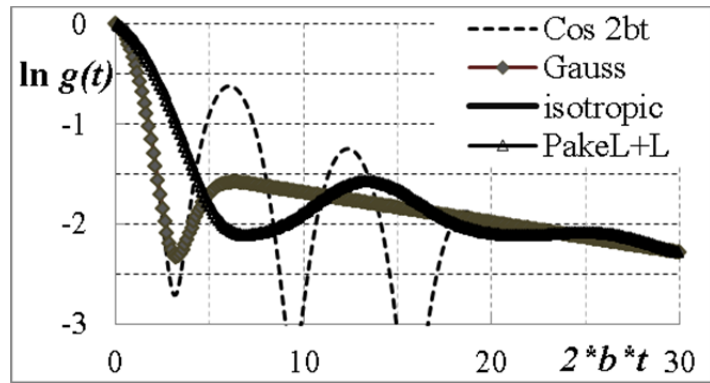


Рис. 2. ССИ для гауссова распределения локальных полей (Gauss), изотропной ориентации межспиновых векторов (isotropic) и для пейковского дублета (PakeL) с расщеплением $2 \cdot b$ – косинус этой частоты показан пунктиром; $T_{2b} = 10/(2 \cdot b)$, $T_{2a} = 3.3 \cdot T_{2b}$, $p_{2a} = 0.25$.

На рис. 1 показана форма пейковского дублета, типичного для деформированной полимерной сетки [6], а на рис. 2 – соответствующий ССИ с такими же b и T_{2b} , который может наблюдаться как в сетках [6], так и в расплавах [7, 8]. При этом b представляет собой квазистатическую часть ДВ протонов полимерной цепи, и построение ССИ в зависимости от безразмерного времени $2 \cdot b \cdot t$ позволяет определить ее величину по положению как первого минимума – ~ 7.2 , так и первого максимума – ~ 14.0 . До сих пор квазистатическую часть ДВ вычисляли либо по расщеплению дублета на рис. 1, либо совместной обработкой ССИ с сигналами двухквантового и многоквантового ЯМР [9]. В предлагаемом методе необходимо учитывать, что *амплитуда пиков уменьшается вплоть до*

их исчезновения с уменьшением T_{2b} , что затрудняет определение их положения и *обнаружение* в эксперименте.

Пунктирная кривая рис. 2 представляет собой гипотетический ССИ, получающийся, если выражение в фигурных скобках (1) заменить косинусом одной частоты. Сравнение положения его пиков и пиков (1) при варьировании различных параметров позволяет выявить неаналитические связи между ними. Например, изменение p_{2a} позволяет объяснить, почему наблюдаемые в полимерных расплавах осцилляции ССИ неотрицательны [7, 8]: амплитуда первой волны даже в отсутствие затухания не может быть больше ~18% амплитуды ССИ, то есть при $p_{2a} \geq 0.18$ ССИ всегда положителен. Это было установлено еще в [10] при моделировании расфазировки поперечной намагниченности адсорбированных молекул дейтериевой воды путем численного решения интегрального уравнения расфазировки намагниченности при изотропном распределении межспиновых векторов, что было сделано и в данной работе. Полученная кривая – isotropic на рис. 2 полностью совпадает с кривой уравнения (1) – PakeL+L, что подтверждает корректность проделанных преобразований, которые приводят к более наглядной, хотя тоже неаналитической форме ССИ.

В заключение отметим, что априорно вводимое во многих теоретических описаниях гауссово распределение локальных полей [5] вместо изотропного вызывает появление осцилляций на ССИ лишь в случае центрирования распределения на ненулевом значении (рис. 2, Gauss). При его центрировании на нуле получается аналитическое выражение для ССИ – приближение Андерсона-Вейсса [5], которое всегда монотонно затухает.

1. Cohen-Addad J.-P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 6. P. 2440-2453.
2. Look C.D. and Lowe I.J. and Northby J.A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 9. P. 3441-3452.
3. Pake G.E. // J. Chem. Phys. 1948. V. 6. № 4. P. 327-336.
4. Hansen E.W., Kristiansen P.E., et al // J. Phys. Chem. B 1998. V. 102. № 28. P. 5444-5450
5. Kimmich R., Fatkullin N. // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1-113.
6. Ries M.E., Brereton M.G., et al // Macromolecules 1999. V. 32. № 15. P. 4961-4968.
7. Чернов В.М., Краснопольский Г.С. // ЖЭТФ 2008. Т. 134. вып. 2(8). С. 354-366.
8. Пестряев Е.М. // Известия УНЦ РАН. Физика 2014. Т. 4. № 3. P. 32-36;
<http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1324145>; <http://www.sciencerb.ru/#>.
9. Saalwachter K. // Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr. 2007. V. 51. № 1. P. 1-35.
10. Woessner D.E. and Snowden B.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 4. P. 1516-1523.