

УДК 541.64:543.422.23

ЗАВИСИМОСТЬ ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ОТ ВЯЗКОСТИ
И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ*Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, Д. И. Гальперин*

Приведены результаты исследования зависимости времени ядерной спин-спиновой релаксации T_2 от молекулярной массы, коэффициента полидисперсности и вязкости полиэтиленгликолей.

В работе [1] найдено, что для хроматографически чистых полиэтиленгликолей связь времени ядерной спин-спиновой релаксации T_2 с вязкостью и молекулярной массой (ММ) полимера можно записать

$$T_2 = 4M\eta^{-0.78} \quad (1)$$

и использовать для определения молекулярных масс (значения T_2 и η выражены соответственно в *мсек* и *сПз*). Для полидисперсных полимеров уравнение (1) должно включать также и коэффициент полидисперсности ($Q=M_v/M_n$), поскольку известно, что вязкость и T_2 являются функциями Q [2—4]. В данной работе делается попытка найти связь ядерной спин-спиновой релаксации с коэффициентом полидисперсности полимеров.

Исследовали хроматографически чистые полиэтиленгликоли (ПЭГ) фирмы «Schuchardt», ФРГ, $M \cdot 10^{-3}=1,0; 1,5; 2,0; 4,0; 6,0; 20,0$ и 40 . Полидисперсные образцы представляли собой бинарные и тройные смеси этих фракций. Среднечисловую и средневесовую молекулярную массу смесей рассчитывали по обычным правилам усреднения исходя из весовых долей фракций. Времена ядерной спин-спиновой релаксации T_2 измеряли методом [5] в модификации [6] на релаксометре, описанном в работах [7, 8]. Частота протонного резонанса равна $14 \text{ Mc} \cdot \text{s}^{-1}$. Вязкость измеряли по скорости падения в среде стеклянных и стальных шариков диаметром $0,3\text{--}1,5 \text{ мм}$, диаметр сосуда 30 мм . Температуру измерения T_2 и η поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Погрешность измерения T_2 и η не превышала $\pm 8\%$.

Результаты измерений η показали, что независимо от значения коэффициента полидисперсности вязкость ПЭГ при 90° в общем виде может быть выражена уравнением

$$\eta = \left(a_t + b \frac{M_v + M_n}{2} \right)^\alpha = \left(-40 + 8,5 \cdot 10^{-3} \frac{M_v + M_n}{2} \right)^\alpha, \quad (2)$$

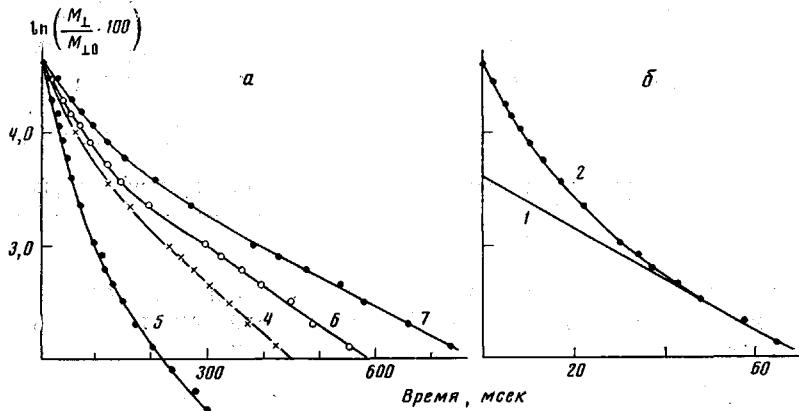
где a_t и b — постоянные, $\alpha=2,0$. Отметим, что если пренебречь коэффициентом a_t , который при температуре $\sim 94^\circ$ близок к нулю, то уравнение (2) при $Q=1$ совпадает по форме с общепринятой зависимостью $\eta=bM^\alpha$ [9, 10].

Исследования ядерной релаксации показали, что процесс затухания вектора поперечной намагниченности M_\perp в бинарных смесях ПЭГ (рисунок) можно аппроксимировать суммой двух экспонент

$$M_\perp = w_1 e^{-t/T_2} + w_2 e^{-t/T_{2\max}}, \quad (3)$$

где w_1 и w_2 — весовые доли фракций для M_{\max} и M_{\min} соответственно. Сопоставление значений $T_{2\max}$ с временами T_2 чистых фракций (таблица)

показывает, что $T_{2\min}/Q$ приблизительно равно времени релаксации фракции большей ММ, а $T_{2\max}$ — времени релаксации меньшей ММ. Особенно хорошо это выполняется при $M_{\min} \geq 4000$. Несколько худшее совпадение при меньших значениях M_{\min} можно объяснить тем, что зависимость $T_2=f(M)$ при $M < 4 \cdot 10^3$ значительно слабее, чем при $M \geq 4000$ [1]. Было обнаружено также, что для случая $w_1=w_2$ уменьшенное в Q раз время ядерной релаксации $T_{2\text{cp}}$, определенное по касательной к кривой $\ln M_\perp = f(t)$ в точке 50% затухания (рисунок), соответствует времени T_2 чистой



Затухание вектора поперечной намагниченности в бинарных смесях ПЭГ при 85° (a) и в полистиоликсане при 23° (б)

a: номера кривых соответствуют номерам смесей в таблице; б: 1 — касательная к кривой 2

фракции $(M_v+M_n)/2$. Проведенные измерения показали, что для смесей ПЭГ зависимость $T_2=f(M, Q)$ по аналогии с уравнением

$$T_2=cM^{-\beta}, \quad (4)$$

выполняющимся для монофракции [1], можно написать в форме

$$T_2/Q=c(M_v+M_n/2)^{-\beta} \quad (5)$$

Полученное уравнение показывает, что $T_{2\text{cp}}$ при одном и том же значении $(M_v+M_n)/2$ линейно увеличивается с увеличением Q . При $Q=1$ уравнение (5) совпадает с уравнением (4).

Таким образом, учитывая эмпирически полученные уравнения (2) и (5), зависимость времени ядерной спин-спиновой релаксации от вязкости, ММ и коэффициента полидисперсности, по аналогии с уравнением (1) можно записать

$$\frac{T_{2\text{cp}}}{Q}=4 \frac{M_v+M_n}{2} \eta^{-0.79} \quad (6)$$

Отмеченное выше неэкспоненциальное затухание вектора M_\perp может быть использовано для оценки коэффициента полидисперсности бинарных смесей полимеромологов. Например, измеряя $T_{2\min}$ и $T_{2\max}$ и учитывая зависимость (4), можно найти отношение ММ фракции

$$M_{\max}/M_{\min}=\left(\frac{T_{2\max}}{T_{2\min}} Q\right)^{1/\beta} \quad (7)$$

Далее, зная отношение M_{\max}/M_{\min} и весовые доли фракций w_1 и w_2 , можно по обычным правилам усреднений найти M_v и M_n . Взяв затем отношение M_v/M_n и приравняв его к коэффициенту полидисперсности, можно выра-

Молекулярные параметры бинарных смесей полиэтиленгликолей по затуханию поперечной ядерной намагниченности

Смесь, №	Смеси			Рассчитаны по правилам усреднения			Найдены по затуханию M_{\perp}						
	w_j	$M_j \cdot 10^{-3}$	T_2^* , мсек.	$M_p \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	Q	T_2 мин	T_2 макс	w_1 , %	w_2 , %	Q	$T_{2\text{ср}}$, мсек.	$\frac{M_p + M_n}{2} \cdot 10^{-3}$
							мсек.	%					
1	50	40	14,0	22	7,35	3,0	45	220	51	49	3,1	54	—
	50	4	233										
2	50	40	14,0	23	10,4	2,2	34	112	48	52	2,3	40	—
	50	6	122										
3	50	40	14,0	30	26,5	1,13	16	32	48	52	1,1	25	28
	50	20	33										
4	60	4	233	18,4	6,25	2,95	60	218	61	39	2,0	66	—
	40	40	14,0										
5	82	20	33	17,2	12,2	1,4	40,5	230	17,6	82,4	1,55	47	16
	17	4	233										
6	50	40	14	21	3,8	5,5	52	302	50	50	4,0	—	—
	50	2	335										
7	50	40	14	20,5	1,95	10,5	81	400	50	50	7,0	205	8,8
	50	1	420										

* T_2 — время чистых фракций; ** рассчитан по (6).

зить Q через величины, характеризующие неэкспоненциальность затухания вектора M_{\perp} ,

$$Q = (w_1 + w_2 F) (w_2 + w_1 F) \frac{1}{F}, \quad (8)$$

где

$$F = \left(\frac{T_2 \text{макс}}{T_2 \text{мин}} Q \right)^{1/\beta} \quad (9)$$

В более удобной форме уравнение (8) выглядит

$$\frac{(1 - F)^2}{Q^{1/\beta} (Q - 1)} = \frac{\left(\frac{T_2 \text{макс}}{T_2 \text{мин}} \right)^{1/\beta}}{w_1 w_2} \quad (10)$$

В общем виде уравнение (10) относительно Q не решается, поэтому для нахождения Q необходимо пользоваться методом последовательных приближений [11].

Для проверки формул (6) и (10) мы исследовали ряд бинарных смесей полиэтиленгликолей. Принимали $\beta = 1,2$ [1, 12]. Полученные значения Q и $(M_p + M_n)/2$ достаточно хорошо совпадают с рассчитанными по правилам усреднения, особенно при $w_1 = w_2$ и $M_{\text{мин}} \geq 4000$ (таблица). Кроме ПЭГ, мы оценили также молекулярные параметры промышленного полисилоксана марки СКТ $\eta = 353 \cdot 10^3$ нз при 22° , считая, что формулы (6) и (10) справедливы и для непрерывного ММР. Для этого вначале по кривой $M_{\perp} = f(t)$ (рисунок) оценили параметры затухания. Они оказались $w_1 = 38\%$, $w_2 = -62\%$, $T_2 \text{мин} = 8,5$ мсек., $T_2 \text{макс} = 43$ мсек., $T_{2\text{ср}} = 15$ мсек., w_1 и $T_2 \text{макс}$ определены по точке пересечения касательной I с осью ординат (рисунок, а), а w_2 вычислили из соотношения $w_2 = 100\% - w_1$. Время $T_2 \text{мин}$ найдено по формуле (3). Рассчитанные по формулам (6) и (10) молекулярные параметры оказались равными $Q = 5,5$, $M_n = 208 \cdot 10^3$ и $M_p = 1,15 \cdot 10^6$. По заводским данным, полисилоксан СКТ имеет $M = 5 \cdot 10^5$, что близко к найденному нами значению.

Поступила в редакцию
22 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, Высокомолек. соед., А17, 1777, 1975.
 2. D. W. McCall, D. C. Doyglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
 3. J. Locati, Z. Jargani, J. Polymer Sci., 11, A-1, 95, 1973.
 4. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, А. А. Недойнова, Ю. Г. Каменев, Высокомолек. соед., А14, 2267, 1972.
 5. H. J. Karr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 194, 630, 1954.
 6. S. Meiboot, D. Jill, Rev. Sci. Instrum., 29, 688, 1958.
 7. Б. В. Кузнецов, Приборы и техника эксперимента, 1971, № 1, 157.
 8. Б. В. Кузнецов, Е. А. Ашихмин, А. С. Федосеев, Г. Н. Марченко, Высокомолек. соед., Б13, 164, 1971.
 9. F. Bueche, J. Chem. Phys., 25, 599, 1956.
 10. С. Мидман, Течение полимеров, «Мир», 1971.
 11. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, «Наука», 1970.
 12. C. Cuniberti, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2051, 1970.
-