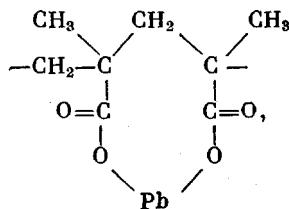


ния трифункциональным диэтаноламином значительно больше, чем бифункциональным этаноламином, и поэтому при обработке ПММА диэтаноламином в условиях, приведенных в таблице, появляется редкая межмолекулярная спивка. По этой же причине увеличение степени превращения (продолжительность опыта 12 ч) приводит к получению еще более сшитого полимера, набухающего в воде, но не растворимого в ней, а также в метаноле.

Нами была сделана попытка ускорить процесс модификации ПММА этаноламином. Предварительные опыты показали, что добавление ацетата свинца к смеси этилацетата и этаноламина (мольное соотношение 0,01 : 1 : 1) позволяет увеличить выход N-ацетилэтаноламина (200°, 30 мин) от 49 до 68%. Однако в реакции ПММА с этаноламином тот же ацетат свинца не оказал заметного влияния на состав продукта реакции. Блокирование каталитического действия можно объяснить взаимодействием ацетата свинца и ПММА с образованием солевых групп [3]



причем после вхождения в состав макромолекулы свинец теряет подвижность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goto T., Trumi G. Nippon Kageku Kaishi, 1975, N 9, p. 1647.
2. Кудрявцев Г. И., Рассолова Э. А. Химич. волокна, 1959 № 1, с. 36.
3. Экстрик Ф. А., Окладнов Н. А., Трушина О. А., Гусев Л. С., Куликова А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 36.

Горьковский политехнический институт

Поступила в редакцию
7.VII.1980

УДК 541(64+24):543.422.23

ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ПОПЕРЕЧНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Григорьев В. П.

Возрастание молекулярного веса \bar{M}_w полимера в расплаве ведет к существенному уменьшению времени поперечной магнитной релаксации T_2 . Экспериментальная зависимость $T_2 = T_2(\bar{M}_w)$ в логарифмических координатах изображается двумя пересекающимися прямыми [1, 2]. Однако время спин-решеточной релаксации T_1 незначительно изменяется с \bar{M}_w [3]. Расчет спектра времен корреляции на основе модели Каргина – Слонимского и соответственно времени T_2 выполнен в работе [4].

В данном сообщении для нахождения связи между T_2 и \bar{M}_w используется феноменологический спектр типа спектра Тобольского – Аклониса [5], предложенного для описания полимеров в блоке. Следует заметить, что релаксация поперечной намагниченности может описываться сложной функцией и поэтому время релаксации часто определяется как

$$T_2 = (1/\ln 2) t_{1/2}$$

где $t_{1/2}$ – время уменьшения первоначальной амплитуды сигнала в 2 раза [3]. Ограничивааясь рассмотрением сильновязких систем, будем пренебрегать вкладом спин-решеточной релаксации в T_2 .

Тогда [6]

$$\frac{1}{T_2^2} = C \int_{-1/T_2}^{1/T_2} I(\omega) d\omega. \quad (1)$$

где $I(\omega)$ — спектральная плотность флюктуирующей продольной компоненты локального поля, C — постоянная.

Если имеется спектр времен корреляции $F(\tau)$, то

$$I(\omega) = \int_0^\infty F(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \quad (2)$$

где τ — время корреляции, и

$$\frac{1}{T_2^2} = C \int_0^\infty F(\tau) \operatorname{arctg} \frac{\tau}{T_2} d\tau \quad (3)$$

Для жесткой структуры $\operatorname{arctg}(\tau/T_2) \rightarrow \pi/2$, $T_2 \rightarrow T_{20}$, где T_{20} — время релаксации жесткой структуры, и, следовательно, $C = (2/\pi)(1/T_{20}^2)$.

Анализ спектров времен релаксации показывает [7], что движению малых участков цепи отвечают короткие времена релаксации, которые не зависят от молекулярного веса. Времена, соответствующие большим участкам, изменяются пропорционально макроскопической вязкости η . Следуя модели Тобольского — Аклониса, будем рассматривать спектр времени корреляции в виде суперпозиции двух функций: $F_1(\tau)$, описывающей спектр в интервале малых τ от τ_1 до τ_2 , и $F_2(\tau)$ в области длинных времен от τ_3 до τ_m .

Если для определения $F_2(\tau)$ воспользоваться моделью Каргина — Слонимского — Рауза [7], то

$$F_2(\tau) d\tau = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{\tau_m}{\tau}} \frac{d\tau}{\tau} \quad (4)$$

Постоянная a определяется из условия

$$\int_{\tau_3}^{\tau_m} F(\tau) d\tau = q,$$

где q — заданное отношение площади длинновременного участка к площади всего спектра.

Приближенно выражение (3) можно записать как

$$\frac{1}{T_2^2} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{T_{20}^2} \left(\int_0^{T_2} \frac{F(\tau) \tau}{T_2} d\tau + \frac{\pi}{2} \int_{T_2}^{\tau_m} F(\tau) d\tau \right) \quad (5)$$

При условии $\tau_2 \ll \tau_3 \ll T_2$ вкладом участка коротких времен τ в T_2 можно пренебречь. Тогда

$$\frac{1}{T_2^2} = \frac{2}{\pi} \frac{a \sqrt{\tau_m}}{T_{20}^2} \left(\frac{\sqrt{T_2} - \sqrt{\tau_3}}{T_2} + \frac{\pi}{2} \frac{\sqrt{\tau_m} - \sqrt{T_2}}{\sqrt{\tau_m T_2}} \right) \quad (6)$$

В случае широкого спектра

$$\sqrt{T_2} \gg \sqrt{\tau_3}, \quad \sqrt{\tau_m} \gg \sqrt{T_2}$$

и выражение (6) можно упростить

$$T_2 = 1,4a^{-\frac{1}{2}} T_{20}^{4/3} \tau_m^{-1/2} \quad (7)$$

Так как τ_m изменяется пропорционально η , то зависимость T_2 от \bar{M}_w определяется видом функции $\eta=\eta(\bar{M}_w)$. Для η можно записать [8]

$$\eta=k\bar{M}_w \quad \text{при } \bar{M}_w \leq M_c$$

$$\eta=k_1\bar{M}_w^\alpha \quad \text{при } \bar{M}_w > M_c,$$

где k, k_1, α – постоянные, M_c – критическое значение молекулярного веса.

Следовательно,

$$\ln T_2 = A_1 - \frac{1}{3} \ln \bar{M}_w \quad \text{при } \bar{M}_w \leq M_c \quad (8)$$

$$\ln T_2 = A_2 - \frac{\alpha}{3} \ln \bar{M}_w \quad \text{при } \bar{M}_w > M_c,$$

где A_1, A_2 – постоянные.

Если взять $\alpha=3, 4$ [8], то, согласно уравнению (8), тангенс угла наклона принимает два значения – 0,33 и 1,13. Экспериментальные значения для полиэтиленгликоля равны 0,41 и 1,21 [2].

Можно обобщить уравнение (4), считая, что

$$F_2(\tau) = a\beta \left(\frac{\tau_m}{\tau} \right)^\beta d\tau$$

В этом случае вместо уравнения (8) получим

$$\ln T_2 = B_1 - \frac{\beta}{2-\beta} \ln \bar{M}_w \quad \text{при } \bar{M}_w \leq M_c \quad (9)$$

$$\ln T_2 = B_2 - \frac{\alpha\beta}{2-\beta} \ln \bar{M}_w \quad \text{при } \bar{M}_w > M_c,$$

где B_1, B_2 – постоянные.

Для $\alpha=3,4, \beta=0,66$ теоретические значения тангенсов составляют 0,5 и 1,7.

Эти величины близки к экспериментальным значениям 0,57 и 1,8 для ПЭ [1].

В то же время слабую зависимость T_1 от молекулярного веса можно объяснить, предполагая, что основной вклад в T_1 дает участок спектра $F_1(\tau)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCall D. W., Douglass D. C., Anderson E. W. J. Polymer Sci., 1962, v. 59, p. 301.
2. Кузнецов Б. В., Марченко Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1777.
3. Шевелев В. А., Белов Т. Л., Платонов М. П., Ярда Е. Р. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 625.
4. Хазанович Т. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 1, с. 112.
5. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 135.
6. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 296.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 279.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968, с. 255.

Чувашский государственный университет
им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
9.VII.1980