

5. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1044.
 6. А. Г. Гроздев, Б. М. Степанов, Высокомолек. соед., Б17, 907, 1975.
 7. С. Г. Зеликман, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 1077, 1959.
 8. M. Kolinsky, M. Ryska, J. Polymer Sci., C. 23, 31, 1968.

УДК 541.64:543.422.23

АНИЗОТРОПНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

Григорьев В. П.

В работе [1] теоретически рассмотрена релаксация поперечной намагниченности в системе, состоящей из пар протонов, связанных с молекулярными цепями. В основу расчетов положена модель молекулярной цепи типа модели Рауза [2], согласно которой молекулярная цепь делится на ряд субъединиц. Предполагается, что к концам каждой субъединицы приложены растягивающие силы f , отражающие факт существования зацеплений [1, 3, 4]. Среднее время жизни сетки зацеплений не меньше, чем характеристическое время магнитной релаксации. Вектор, соединяющий концы субъединицы, флукутирует относительно среднего значения. Это анизотропное движение не усредняет до нуля диполь-дипольное взаимодействие протонов. Диполь-дипольное взаимодействие между различными парами ядер не учитывается. Пары ядер неэквивалентны, так как величина неусредненной части гамильтониана для них различна. Наблюдаемый сигнал ядерной индукции системы получается путем усреднения по всем парам системы с помощью соответствующей функции распределения. Однако вопрос о спин-решеточной релаксации такой системы в работе [1] не обсуждается. Релаксация продольной намагниченности рассматривается в данном сообщении.

Как известно, время спин-решеточной релаксации отдельной пары может быть рассчитано по соотношению [5]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 j(j+1) [I^{(1)}(\omega_0) + I^{(2)}(2\omega_0)], \quad (1)$$

где j — спин ядра, $I^{(1)}(\omega_0)$ и $I^{(2)}(2\omega_0)$ — функции спектральной плотности, ω_0 — резонансная частота. Воспользуемся для $I^{(1)}(\omega_0)$ и $I^{(2)}(2\omega_0)$ функциями, полученными в работе [1]

$$I^{(1)}(\omega_0) = \frac{3\mu^4}{25b^6\sigma^6} \left[\frac{2\sigma^2}{3} \rho(\omega_0) + n^2 p^2 (1 + \cos^2 \beta) \chi(\omega_0) \right]$$

$$I^{(2)}(2\omega_0) = \frac{24\mu^4}{25b^6\sigma^6} \left[\frac{\sigma^2}{3} \rho(2\omega_0) + n^2 p^2 (1 - \cos^2 \beta) \chi(2\omega_0) \right] \quad (2)$$

В соотношениях (2) b — расстояние между протонами, n — число звеньев в субъединице, μ — длина звена, σ^2 — среднеквадратичное расстояние между концами субъединицы, $p = \frac{\mu^2 f}{3kT}$, β — угол, который составляет сила, приложенная к субъединице, с направлением оси z системы координат;

$$\rho(u) = \int_0^\infty e^{iu\tau} (\delta(\tau))^2 d\tau, \quad \chi(u) = \int_0^\infty e^{iu\tau} \delta(\tau) d\tau,$$

где $\delta(\tau)$ — функция корреляции Рауза.

При сделанных предположениях релаксация продольной намагниченности M_z рассматриваемой системы к своему равновесному значению M_0 описывается уравнением

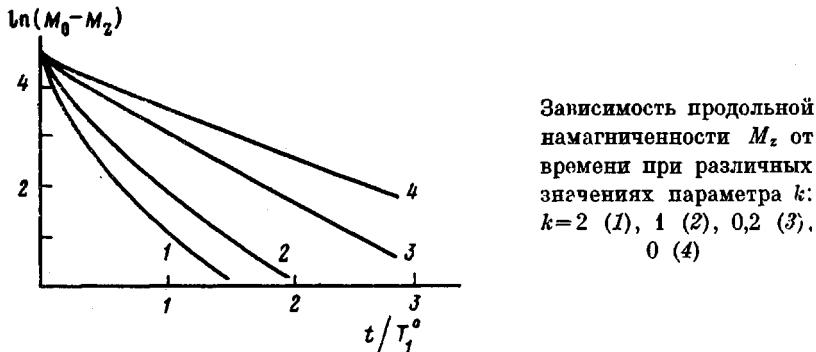
$$M_0 - M_z = M_0 \left\langle \exp \left(-\frac{t}{T_1} \right) \right\rangle, \quad (3)$$

где символ $\langle \rangle$ означает усреднение по всем значениям p и β в образце.

В работе [1] распределение величин p описывается функцией

$$\Pi(p) = \frac{1}{(2\pi\eta)^{\frac{n}{2}}} \cdot \exp \left(-\frac{p^2}{2\eta^2} \right),$$

где параметр η характеризует ширину распределения. Согласно числовым расчетам в работе [4], результат подобного усреднения сигнала ядерной



индукции определяется главным образом распределением p . Поэтому для приближенного расчета можно взять в уравнении (3) выражение (1), усредненное по углам β

$$M_0 - M_z = 2\pi M_0 e^{-t/T_1} \int_0^\infty \sin \beta d\beta \int_0^\infty \Pi(p) p^2 e^{-t/T_1} dp, \quad (4)$$

где

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2 j(j+1) \mu^4}{25b^6 \sigma^4} [\rho(\omega_0) + 4\rho(2\omega_0)],$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6\gamma^4 j(j+1) \mu^4 n^2}{25b^6 \sigma^6} [\chi(\omega_0) + 4\chi(2\omega_0)] p^2 = A p^2$$

После интегрирования в уравнении (4) имеем

$$M_0 - M_z = \frac{M_0}{\left(1 + 2k \frac{t}{T_1}\right)} e^{-t/T_1}, \quad (5)$$

где $k = T_1 \cdot A \cdot \eta^2$.

Из соотношения (5) следует, что при наличии распределения p зависимость $M_0 - M_z = F(t/T_1)$ системы не описывается экспонентой. Вид зависимостей для ряда значений k представлен на рисунке. Из уравнения (4) следует, что параметр k определяется величиной произведения $n^2 \eta^2 \sigma^{-2}$. Порядок величин n , μ , η может быть оценен на основе соответствующих данных для ПВХ [4].

$$\eta = 0,01 - 0,5 \text{ \AA}, \quad \mu = 2,52 \text{ \AA}, \quad n = 50 - 400.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440, 1974.
2. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
3. J. P. Cohen-Addad, M. Battezzati, J. Chem. Phys., 58, 3717, 1973.
4. В. Д. Скирда, А. И. Маклаков, Х. Шнайдер, Высокомолек. соед., A20, 1412, 1978.
5. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:547 (298+582)

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМИДОВ НА ВЫСАЛИВАНИЕ ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ

Кабо В. Я., Масленников В. А., Румянцева Е. А.,
Городнов В. П.

Как показано ранее [1], гидролизованный полиакриламид в солевой форме (ПААГ) высаливается из своих водных растворов солями щелочноземельных металлов. Исследование возможности модификации стабильности ПААГ по отношению к высаливающему действию солей щелочноземельных металлов представляет интерес, поскольку высаливание — явление нежелательное в технологических процессах, протекающих с использованием ПААГ.

В настоящей работе исследовано влияние низкомолекулярных амидов (формамида (ФА) и ДМФ) на осаждение натриевой соли ПААГ $\text{Ca}(\text{NO}_3^-)_2$.

Образцы гомополиакриламида ПАА и ПААГ получали по методике работ [2, 3]. В работе использовали ПААГ со степенью гидролиза $\alpha_r=0,33; 0,45; 0,55; 0,60$. Полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты с $T_{\text{кип}}=72,5^\circ$ при 51 тор. Солевую форму поликислот готовили добавлением NaOH в количестве, эквивалентном концентрации COOH -групп, которую определяли потенциометрическим титрованием.

ФА и ДМФ марки ч. дополнительно очищали: ФА — по методике работы [4], ДМФ — пропусканием через колонку со смешанным ионитом. Очищенные амиды не содержали титруемых примесей. Характеристическую вязкость определяли при 25° на автоматическом вискосизметре «Viscomatic MS» (фирма «Fica», Франция). Точность определения $[\eta]$ составляла $\pm 0,03 \text{ д.л./г.}$

Потенциометрическое титрование проводили при температуре $25\pm0,2^\circ$ с использованием pH-потенциометра mV-84 (ГДР) со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами. Титrant — раствор 0,163 н. NaOH , не содержащий карбонатов, дозировали автоматически из шприцевой микробюrette. Кривую титрования записывали на потенциометре КСП-4, шкала которого была прокалибрована по стандартным буферным растворам с точностью 0,03 pH.

При определении величины ΔpK титрование ПААГ проводили при концентрации COOH -групп в растворе 0,01 н.

Концентрацию Ca^{2+} , при которой наблюдалось осаждение полимера (c_{Ca}), определяли нефелометрически [1]. Эта величина и служила характеристикой стабильности полимера.

Экспериментальные данные по осаждению ПААГ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 30 и 60° в присутствии ДМФ и ФА представлены на рис. 1 и 2. Как видно из этих данных, по своему действию на процесс высаливания эти низкомолекулярные амиды противоположны друг другу. ФА стабилизирует, ДМФ дестабилизирует ПААГ.

Как видно из рис. 1 и 2 величина c_{Ca} возрастает с уменьшением α_r и уменьшается с ростом температуры; поведение ПААГ в водных растворах, содержащих ФА и ДМФ, аналогично тому, что имеет место в отсутствие амидов [1].

Можно полагать, что механизм осаждения в обоих случаях обусловлен одним и тем же явлением — дегидратацией, вызванной близкими взаимодействиями полииона с противоионами [1]. Однако необходимо отметить следующее. Как показано ранее [1], ПААГ с $\alpha_r=0,4$ не осаждается соля-