

Разработанная хроматографическая система была использована для определения ММР и средних ММ многочисленных образцов ПММА, полученных в разных условиях. Калибровочная зависимость в элюенте (ТГФ : этанол : ацетонитрил состава 80 : 10 : 10) была построена по аналогии с рис. 5. Поскольку мы не располагали узкодисперсными ПММА с $M > 3 \cdot 10^6$, в более высокомолекулярной области была проделана линейная экстраполяция прямой $\lg M = f(V_R)$. Критерием правильности экстраполяции является совпадение измеренных и рассчитанных из хроматограмм значений $[\eta]$ образцов ПММА.

Данные по расчету средних ММ и $[\eta]$ некоторых образцов ПММА из результатов хроматографического эксперимента по разработанной методике представлены в табл. 2. Оказалось, что при полимеризации в растворе не удается получить высокомолекулярных ($M > 3 \cdot 10^6$) образцов ПММА. При этом величина \bar{M}_w/\bar{M}_n для них немного меньше 2,0. Полидисперсность же образцов ПММА, полученных полимеризацией до предельных конверсий в массе, практически равна 2,0 (или чуть больше), однако удается получить образцы с ММ до 10^7 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Soltes L., Berek D., Mikulasova D. // Colloid and Polymer Sci. 1980. V. 258. P. 702.
2. Klein J., Westerkamp A. // J. Polymer Sci. 1981. V. 17. № 5. P. 1479.
3. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 864.
4. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. А. с. 1374124 СССР // Б. И. 1988. № 6.
5. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Виленчик Л. З., Жмакина Т. П., Куренбин О. И., Жданов С. Н., Вензель Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 163.
6. Kraus G., Stacy C. J. // J. Polymer Sci. 1972. V. 10. № 4. P. 657.
7. Ito H., Urai T. // Polymer J. 1987. V. 18. № 8. P. 593.
8. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zilliox I. // J. Chem. Phys. 1966. V. 63. P. 1507.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.V.1988

FEATURES OF EXCLUSION CHROMATOGRAPHY OF POLYMETHYL METHACRYLATES HAVING MOLECULAR MASS EXCEEDING $2 \cdot 10^6$

Nesterov V. V., Chubarova Ye. V., Belen'kii B. G.

Summary

Features of exclusion chromatography of PMMA having $M > 2 \cdot 10^6$ on macroporous glasses have been studied. Usage of usual in «classic» exclusion chromatography eluent – THF results in the essential degradation of PMMA samples. The new eluent is proposed and other operating characteristics of the chromatographic system are optimized to use the exclusion chromatography for the precise and reproduced determination of MMD of super-high-molecular PMMA.

УДК 541.64:543.422.23

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В РАСПЛАВАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

Шумм Б. А., Хитрин А. К., Ерофеев Л. Н.

Предложен метод восстановления вида временных корреляционных функций по температурным зависимостям времен спин-решеточной релаксации, использующий принцип температурно-временной суперпозиции. Получены корреляционные функции, характеризующие молекулярную подвижность в широком временном интервале для различных образцов полибутиадиена.

Наиболее простой способ исследования молекулярной подвижности методом ЯМР – измерение температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации T_1 , $T_{1\rho}$. Скорость релаксации (или обратное время релаксации) определяется спек-

тральными плотностями движений [1, 2]

$$T_1^{-1} = aJ^{(1)}(\omega_0) + bJ^{(2)}(2\omega_0) \quad (1)$$

$$T_{1\rho}^{-1} = cJ^{(0)}(2\omega_1) + dJ^{(1)}(\omega_1) + eJ^{(2)}(2\omega_1), \quad (2)$$

где ω_0 – частота ларморовской прецессии спинов; ω_1 – амплитуда (в частотных единицах) радиочастотного поля, используемого для измерения времени релаксации во вращающейся системе координат (ВСК) $T_{1\rho}$. Спектральные плотности являются фурье-образами временных корреляционных функций

$$J^{(n)}(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^\infty G^{(n)}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (3)$$

$$G^{(n)}(t) = \langle \operatorname{Sp} H_d^{(n)}(t) H_d^{(n)}(0) \rangle \quad (4)$$

Корреляционные функции (4) описывают изменение во времени диполь-дипольных взаимодействий H_d за счет молекулярных движений, а угловые скобки обозначают усреднение по различным реализациям таких движений. Величины типа (4) дают наиболее полное представление о случном процессе, каким являются молекулярные движения.

Часто делается предположение, вполне оправданное для простых типов движений, что корреляционные функции (4) имеют экспоненциальный вид

$$G(t) \sim \exp(-t/\tau_c), \quad (5)$$

где τ_c – время корреляции, при этом

$$J(\omega) \sim \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (6)$$

В случае аррениусовой зависимости τ_c от температуры

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (7)$$

выражения (1), (2), (6), (7) позволяют из экспериментальных температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации определить параметры, характеризующие молекулярную подвижность – τ_0 и энергию активации E .

Для более сложных движений, например движения полимерных молекул, корреляционные функции оказываются существенно неэкспоненциальными. При этом температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации изменяются и их интерпретация становится менее простой. Вместо определения значений нескольких параметров, описывающих молекулярные движения, возникает задача определения функционального вида $G(t)$. Наиболее прямой путь – измерение дисперсионной зависимости T_1 от частоты методом циклирования поля [3]. Однако кроме технических трудностей такой подход имеет ряд ограничений. Во-первых, перекрываемый диапазон частот ($\sim 10^3$) во многих случаях оказывается недостаточным для охвата всех временных масштабов корреляционных функций. Во-вторых, скорость релаксации T_1^{-1} содержит сумму вкладов (1) на частотах ω_0 и $2\omega_0$, и их трудно разделить.

При описании молекулярных движений в простых полимерах применим принцип температурно-временной суперпозиции [4], т. е. зависимость корреляционных функций от температуры имеет универсальный вид

$$G(t, T) = G(t/\tau_c(T)) \quad (8)$$

Такая зависимость реализуется, например, тогда, когда один тип независимого быстрого движения определяет все более медленные движения. В этом случае для определения вида корреляционных функций можно использовать не частотную, а температурную зависимость скоростей спин-решеточной релаксации. В работе [5] был использован графический метод определения спектральных плотностей по температурным зависимостям времени T_1 , $T_{1\rho}$ и T_2 . Недостатками такого подхода являются не всегда оправданные предположения о том, что в области низких частот спектральная плотность не зависит от ω , что все $J^{(n)}$ одинаковы, а также итерационный характер графического построения, затрудняющий автоматизацию процесса обработки данных.

В настоящей работе предлагается метод восстановления временной корреляционной функции, удовлетворяющей условию (8), по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации в ВСК $T_{1\rho}$ описывается алгоритм обработки экспериментальных данных и результаты для образцов линейного ПБ с узким ММР.

Вычтем из скорости релаксации в ВСК вклады на частотах ω_0 и $2\omega_0$ и обозначим оставшуюся скорость релаксации как $(T_{1\rho}^*)^{-1}$. С учетом соотношений (3) и (8) получим

$$\frac{1}{T_{1\rho}^*} \sim J(2\omega_1) \sim \operatorname{Re} \int_0^\infty G\left(\frac{t}{\tau_c(T)}\right) \exp(2i\omega_1 t) dt = \tau_c \operatorname{Re} \int_0^\infty G(y) \exp(2i\omega_1 \tau_c y) dy \sim \tau_c J(2\omega_1 \tau_c) \quad (9)$$

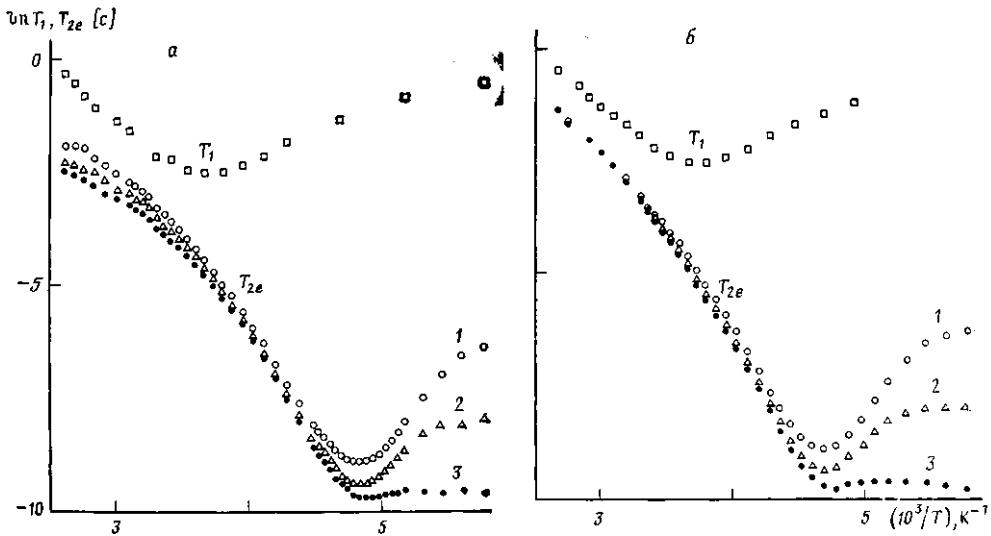


Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации T_1 , T_{2e} для ПВ с $M = 1.43 \cdot 10^5$ (а) и $6.66 \cdot 10^3$ (б). $\tau = 5$ (1), 10 (2) и 20 мкс (3)

Представив τ_c в экспоненциальной форме

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E(T)/T), \quad (10)$$

введя обозначения для аргумента спектральной плотности

$$\omega = 2\omega_1 \tau_c \quad (11)$$

и опуская все несущественные константы, получим выражение связывающее спектральную плотность с временем релаксации T_{1p} :

$$\ln J(\ln \omega) = -\ln \omega - \ln T_{1p} \cdot \left(\frac{E(T)}{T} \right) \quad (12)$$

Дифференцируя это равенство, найдем выражения для энергии активации

$$E(T) = -\frac{\partial \ln T_{1p}}{\partial (1/T)} / \left(1 - \frac{\partial \ln T_{1p}}{\partial \ln \omega_1} \right) \quad (13)$$

Формулы (12), (13) составляют основу алгоритма обработки экспериментальных данных. Заметим, что в соответствии с формулой (13) энергия активации совпадает с величиной наклона в координатах $\ln T_{1p}$ от $1/T$ только в том случае, когда знаменатель выражения (13) равен ± 1 , т. е. когда T_{1p} не зависит от ω_1 или когда $T_{1p} \sim \omega_1^2$.

Таким образом, алгоритм обработки экспериментальной зависимости времени релаксации в ВСК T_{1p} от температуры состоит из следующих шагов.

1. Вычитание вкладов в релаксацию на частотах ω_0 и $2\omega_0$. Для этого дополнительно измеряли температурную зависимость времени релаксации T_1 . Поскольку коэффициенты при соответствующих спектральных плотностях в формулах (1) и (2) различны, для корректного вычитания необходимо иметь информацию о виде спектральной плотности. Однако в нашем случае температурная зависимость T_1 хорошо описывалась выражениями (1), (6), (7), что позволило определить параметры τ_0 и E и вычислить соответствующие вклады в выражение (2). Кроме того, эти вклады оказались малыми (изменение скорости релаксации не превышало 10%) и их вычитание не оказалось заметного влияния на результат.

2. Определение энергии активации $E(T)$. Для вычисления по формуле (13) необходимо измерить температурные зависимости времени релаксации при двух или более значениях амплитуды поля радиочастотного ω_1 .

3. Вычисление спектральной плотности по формуле (12). В полученной после выполнения первого пункта расчетов зависимости $T_{1p}(1/T)$ необходимо аргумент умножить на $E(T)$, вычислить логарифм, прибавить функцию $f(x) = x$ и изменить знак, затем вычислить экспоненты от функции и аргумента: $\ln J(\ln \omega) \rightarrow J(\omega)$.

4. Фурье-преобразование. Поскольку $J(\omega)$ для полимеров может содержать участки с масштабами, различающимися в $\gtrsim 10^5$ раз; стандартная программа быстрого преобразования Фурье, использующая равномерно расположенные по ω точки, здесь неприменима. В нашем случае оказалось удобным выполнить интегрирование по частям

$$\int_0^\infty d\omega J(\omega) \cos \omega t = \frac{1}{t} J(\omega) \sin \omega t \Big|_{\omega=0} - \frac{1}{t} \int_0^\infty d\omega \sin \omega t \frac{dJ(\omega)}{d\omega} \quad (14)$$

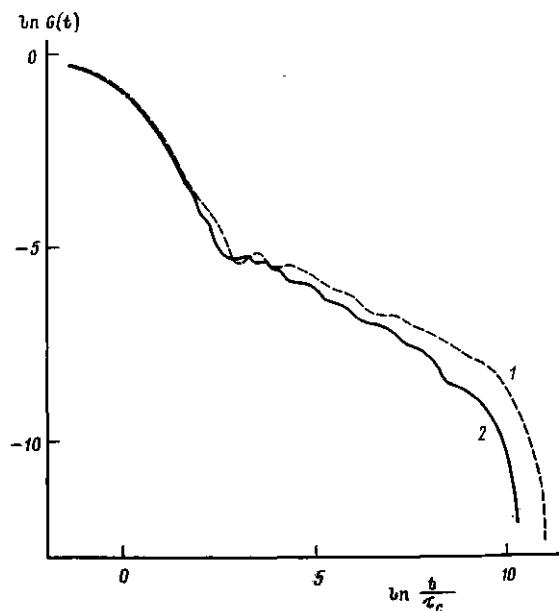


Рис. 2. Временные корреляционные функции для ПБ с $M=1,43 \cdot 10^5$ (1) и $6,66 \cdot 10^3$ (2)

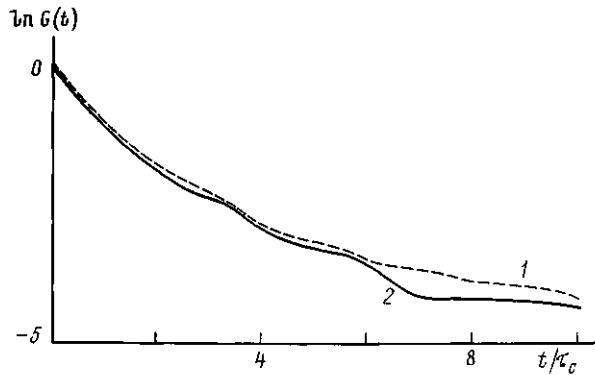


Рис. 3. Начальный участок временных корреляционных функций для ПБ с $M=1,43 \cdot 10^5$ (1) и $6,66 \cdot 10^3$ (2)

Первый член в правой части обращается в нуль, и если для аппроксимации $dj/d\phi$ использовать пары соседних точек, то формула (14) эквивалентна точному вычислению фурье-преобразования от функции, получающейся в результате линейной интерполяции. Такая процедура удобна для выполнения фурье-преобразования монотонно затухающих функций и не требует большого числа входных точек.

Для определения скорости релаксации в ВСК использовали измерение времени продольной релаксации T_{2e} в многоимпульсном варианте спин-локинга: $90_y - (\tau - \varphi_x - \tau)^n$ с малыми φ , где φ_x — угол, на который поворачиваются спины под действием импульса вокруг оси x ВСК; 2τ — расстояние между импульсами ($T_{2e}(\tau) \rightarrow T_{10}(\omega_1)$ при $\varphi, \tau \rightarrow 0, \varphi/2\tau = \omega_1$). Таким образом, различные значения τ соответствуют разным значениям ω_1 .

Исследовали образцы линейного полибутадиена (ПБ) с узким ММР. На рис. 1, а даны температурные зависимости времен релаксации T_1 и T_{2e} при разных значениях τ для ПБ с $M=1,43 \cdot 10^5$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,26$, доля 1,4-конфигурации — 90%). Видна сильная дисперсия (зависимость от τ) в высокотемпературной области. На рис. 1, б приведены аналогичные зависимости для ПБ с $M=6,66 \cdot 10^3$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,19$, доля 1,4-конфигурации 85,7%). Основным отличием здесь является исчезновение дисперсии при высоких температурах, что характерно для низкомолекулярных жидкостей, т. е. в соответствии с формулой (13) в этой области наклон кривой $\ln T_{2e}(1/T)$ совпадает с энергией активации.

Определение энергии активации по дифференциальной формуле (13) оказывается чувствительным к экспериментальным погрешностям. Основным источником ошибок являлась неточность установки температуры (в использованной нами схеме термостабилизации она составляла 2 К). Из-за большого разброса точек вместо функциональной зависимости $E(T)$ для энергии активации использовали средние

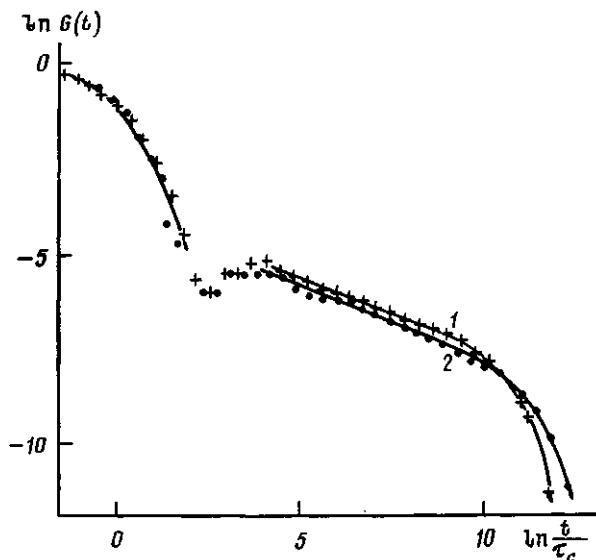


Рис. 4. Временные корреляционные функции для ПБ с $M=2,5 \cdot 10^5$ (1) и смеси 66% этого полимера с 34% CCl_4 (2)

значения (~ 46 кДж/моль), что несколько понизило точность определения показателей степени в корреляционных функциях.

На рис. 2 показаны результаты обработки экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, с помощью описанного выше алгоритма. Видно, что корреляционные функции имеют три различающихся участка. Первый с зависимостью от времени, похожей на экспоненциальную, соответствует быстрому мелкомасштабному движению и не зависит от ММ. Затем следует участок, близкий к степенной зависимости $G(t) \sim t^{-0.52}$ и $G(t) \sim t^{-0.60}$ для ПБ с $M=1,43 \cdot 10^5$ и $6,66 \cdot 10^5$ соответственно. Такая зависимость ($t^{-\frac{1}{2}}$) согласуется с предсказанием модели Рауза [6] и с наблюдением соответствующих дисперсионных зависимостей $T_1 \sim \omega^{-0.5}$ [3]. Третий участок, близкий к экспоненциальному, отвечает движению цепи как целого (для ПБ с $M=6,6 \cdot 10^5$), или участка цепи между зацеплениями (для ПБ с $M=1,43 \cdot 10^5$). Из начального участка, показанного на рис. 3 в полулогарифмическом масштабе, видно, что корреляционные функции близки к экспоненте только до амплитуды $\sim 10^{-1}$, а затем затухают более медленно (степенной участок начинается с амплитуды $\sim 10^{-2}$).

На рис. 4 показано изменение корреляционной функции для образца, содержащего 34% CCl_4 . Из приведенных зависимостей можно сделать вывод о том, что характер мелкомасштабных движений при этом не изменился. При больших временах корреляционная функция для образца с растворителем сначала спадает быстрее, а затем медленнее, чем для образца без растворителя. Более медленное затухание третьего участка в присутствии растворителя может интерпретироваться как увеличение длины зацепления N_e [6] в $\sim 1,5$ раза. При этом считаем, что $G(t) \sim \exp(-t/N_e^2 \tau_c)$.

Таким образом, вид временных корреляционных функций, полученных в настоящей работе, качественно согласуется с существующими представлениями о движении полимерных цепей в расплавах [6].

Авторы благодарны Ю. А. Ольхову за предоставление образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679.
2. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. 551 с.
3. Kimmich R., Bachus R. // Colloid and Polymer Sci. 1982. V. 260. P. 911.
4. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. // Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. N. Y., 1968.
5. Halstead T. K., Metcalfe K., Jones T. C. // J. Magn. Res. 1982. V. 47. P. 292.
6. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.III.1988

**TIME CORRELATION FUNCTIONS IN LINEAR POLYMERS MELTS
FROM THE NMR-RELAXATION DATA**

Shumm B. A., Khitrin A. K., Yerofeev L. N.

Summary

The method of reconstruction of time correlation functions from the temperature dependences of spin-lattice relaxation times is proposed using the temperature-time superposition principle. The correlation functions characterizing the molecular mobility in the wide time range have been derived for various polybutadiene samples.

УДК 541(64+67):538.21

**ХАРАКТЕРИСТИКИ СИММЕТРИИ МАГНИТОПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ
ЭФФЕКТОВ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Ушаков И. И.

Изучены магнитополяризационные эффекты (эффект Фарадея, сопутствующая магнитоэллиптичность и т. д.) в стеклообразном ПММА на основе экспериментальной техники униполлярных импульсных магнитных полей с прецизионными способами измерений. Исследованы нелинейные и не одинаковые по величине изменения магнитоэллиптичности в образце ПММА в зависимости от величины модулирующих углов и направления магнитного вращения плоскости поляризации лазерного излучения до оптического компенсатора, а также особенности взаимодействия с ПММА электромагнитного излучения различных видов поляризации при линейном изменении величины напряженности импульсов магнитного поля противоположных направлений.

Повышенные информационные возможности магнитополяриметрических методов подтверждаются исследованиями ВМС природного происхождения [1]. Указанные методы основываются на измерениях незначительных изменений амплитуды [2] или гармоник модулирующего сигнала [3], по которым невозможно определить элементы симметрии магнитооптических эффектов и, следовательно, не удается получить достаточные сведения о пространственных характеристиках исследуемых веществ.

Экспериментальная техника униполлярных импульсных магнитных полей [4, 5] с прецизионными способами измерения [6, 7] позволяет измерить с высокой точностью в различных веществах практически любые изменения величин углов магнитного вращения плоскости поляризации или большой оси всегда сопутствующей магнитоэллиптичности, а также определять их элементы симметрии в объемных и поверхностных магнитооптических эффектах. В таких устройствах напряженность импульсов магнитного поля, действующих на исследуемые объекты, регулируется в широких пределах от 0 до 16 200 кА/м (до 200 кЭ), что обеспечивает снятие вырождения энергетических уровней в веществе, изменяет характеристики квантовых переходов; возможно также исследование элементов симметрии молекул [8], включая сверхтонкие [9] и слабые взаимодействия [10].

Проведенные поляриметрические исследования показали, что высокомолекулярный ПММА (непластифицированное органическое стекло марки СО-120, ГОСТ 10667-74) не обладает оптической активностью, но в нем четко регистрируется присущее диамагнитным веществам положительное (правое) направление вращение плоскости (или эллипса) поляризации лазерного излучения, распространяющегося параллельно вектору напряженности магнитного поля.

Величина постоянной Верде эффекта Фарадея указанного образца ПММА (цилиндр длиной $(32,90 \pm 0,01)$ мм и диаметром $(10,0 \pm 0,1)$ мм) при длине волны 632,8 нм излучения гелий-неонового лазера ЙЛ-28 равна $(1,499 \pm 0,001) \cdot 10^{-2}$ угл. миц/А.

Суммарная погрешность измерений не превышала 1% и определялась известными методами с отчетами в каждой точке измерений при воздействии на вещество не менее десяти импульсов магнитного поля синхронно с импульсами модулирующей магнитоэллиптической поляризации лазерного излучения. Температуру исследуемых образцов поддерживали постоянной.

В исследуемом ВМС наиболее информативными оказались измерения особенностей пространственный *P*-нечетности, которые выявили характерные по симметрии взаимодействия с этим веществом в магнитном поле магнитоэллиптически поляризованного излучения разной величины и знака модулирующих углов. Если на указанный образец воздействовали импульсы магнитного поля положительного направления и постоянной напряженности $H_p = 720$ кА/м основного рабочего соленоида,