

**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,

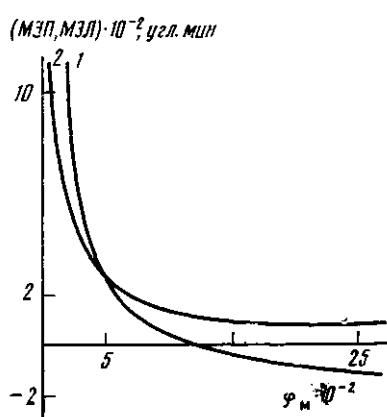


Рис. 1

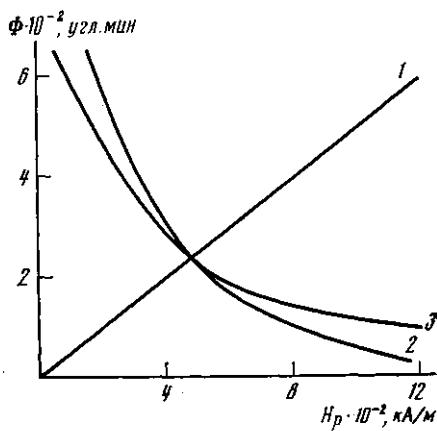


Рис. 2

Рис. 1. Изменение магнитоэллиптичности МЭП (1) и МЭЛ (2) в ПММА при постоянной величине напряженности импульсов магнитного поля $H_p=720$ кА/м в зависимости от величины угла магнитоэллиптической модуляции ϕ_m противоположных знаков

Рис. 2. Изменение эффекта Фарадея в ПММА при линейной и статической эллиптической поляризации (1), при МЭП (2) и МЭЛ (3) одинаковой величины модуляции в зависимости от величины напряженности H_p импульсов магнитного поля

а до оптического компенсатора (ОК) синхронно и линейно изменялась величина амплитуды углов модуляции магнитоэллиптичности посредством магнитного вращения плоскости поляризации в пределах от 0 до 2700' (от 0 до 45°), которые отложены на оси абсцисс (рис. 1), то при малых углах модуляции ϕ_m измеряемая магнитоэллиптичность правого знака ((МЭП) (кривая 1) значительно превосходит по величине магнитоэллиптичность левого знака (МЭЛ) (кривая 2). Как видно из экспериментальных данных, нелинейные изменения величин МЭП и МЭЛ равны между собой (280 ± 1)' в точке пересечения кривых 1 и 2, когда напряженность импульсов модулирующего магнитного поля $H_m=360$ кА/м, т. е. вдвое меньшие напряженности импульсов напряженности $H_p=720$ кА/м, синхронно воздействующих на ПММА в рабочем объеме основного соленоида.

Для сравнения необходимо отметить, что для исследуемого высокомолекулярного ПММА полученные результаты измерений магнитоэллиптичности существенно отличаются от подобных измерений в кварцевом стекле [11], где аналогично равенство магнитоэллиптичностей противоположных знаков (МЭП=МЭЛ) фиксировалось при равенстве напряженностей основного и модулирующего магнитных полей $H_p=H_m=240$ кА/м.

Такие величины напряженностей модулирующего магнитного поля равны энергии спин-орбитального взаимодействия внешних валентных электронов, образующих соответственно углерод-водородные в ПММА [12] и кремний-кислородные химические связи [13] в кварцевом стекле.

В последующем с увеличением амплитуды углов магнитоэллиптической модуляции до ОК, измеряемые величины магнитоэллиптичности исследуемого ПММА изменяются уже противоположным образом, т. е. МЭЛ (кривая 2) становится больше МЭП (кривая 1). Далее при величине магнитоэллиптической модуляции (1190 ± 1)', измеряемая в образце ПММА МЭП (кривая 1) принимает нулевое значение и затем переходит в область отрицательных величин, где незначительно изменяется при больших углах модуляции вплоть до 2700' (45°).

Известно, что при углах модуляции $\pm 45^\circ$ до ОК на исследуемый образец ПММА в рабочем объеме основного импульсного соленоида после ОК поступает уже циркулярно поляризованное излучение противоположных знаков (противоположных направлений вращения электрического вектора E электромагнитного излучения), которое только в исследуемом высокомолекулярном ПММА незначительно изменяет свою величину на (120 ± 1) ' для круговой модуляции правого знака и на (85 ± 1) ' для левой круговой модуляции.

Регистрируемые различия характеристик симметрии поляризационно-магнитооптических эффектов измеряются только в исследуемом ПММА, поскольку при строго одинаковых условиях эксперимента подобные явления в кварцевом стекле [14] не наблюдаются.

Такой результат эксперимента может быть обусловлен различиями взаимодействия магнитоциркулярно-поляризованного излучения противоположных знаков, по которым даже в прозрачной области можно оценивать параметры взаимного влияния энергетического состояния молекул ВМС в магнитном поле (смешивание состояний) [15].

Поэтому необходимо было исследовать также особенности взаимодействия в ПММА лазерного излучения различных видов поляризации (линейно поляризован-

ного, эллиптической и магнитно-эллиптической поляризации) при воздействии на этот образец импульсов магнитного поля различной напряженности и положительной ориентации (рис. 2).

Так, при механическом повороте плоскости поляризации электромагнитного излучения вправо или влево от нулевого положения до ОК, на исследуемый образец вместо линейно поляризованного излучения поступает различной величины и знака (различной симметрии) эллиптически поляризованное излучение в соответствии с измерениями [16], но ориентация азимута большой оси эллипса поляризации на выходе ОК практически остается в неизменном положении. Для линейно поляризованного излучения и статической эллиптической поляризации противоположных знаков величиной $(225 \pm 1)'$ эффект Фарадея Φ в указанном образце ПММА при линейном увеличении напряженности магнитного поля изменяется линейно (рис. 2, прямая 1), что соответствует инвариантным особенностям известных эллипсометрических уравнений [17].

Затем до ОК проводили магнитоэллиптическую модуляцию посредством магнитного вращения плоскости поляризации вправо или влево от нулевого положения на одинаковую величину $(225 \pm 1)'$ при напряженности магнитного поля $H_m = 250$ кА/м в модулирующем соленоиде синхронно с импульсами магнитного поля основного соленоида также линейно возрастающей напряженности, в рабочем объеме которого находился исследуемый образец ВМС. Тогда на выходе магнитооптической ячейки измерялись значительные и нелинейные изменения величин углов магнитного вращения Φ большой оси магнитоэллиптически поляризованного излучения (рис. 2, кривая 2 для МЭП и рис. 2, кривая 3 для МЭЛ). Причем в области малых величин напряженности импульсов магнитного поля основного соленоида ($H_p < 100$ кА/м) величина угла поворота большой оси магнитоэллипса поляризации в несколько раз превышала величину обычного эффекта Фарадея при линейной или статической эллиптической поляризации (рис. 2, прямая 1). Это, возможно, обусловлено несохранением пространственной четкости в веществе под влиянием магнитного поля [10], когда измеряемая величина угла поворота большой оси магнитоэллиптически поляризованного излучения оказывается значительно увеличенной (≥ 10 раз) даже при уменьшении напряженности магнитного поля (рис. 2, кривые 2, 3).

Для МЭП (кривая 2) измеряемые углы оказываются значительно больше, чем для МЭЛ (кривая 3) вплоть до напряженности 500 кА/м, когда измеряемые углы равны $(232 \pm 1)'$ для противоположных знаков модулирующей магнитоэллиптической поляризации. В последующем величина углов фарадеевского вращения магнитоэллиптически поляризованного излучения правого и левого знаков нелинейно уменьшаются с увеличением напряженности H импульсов магнитного поля, но уже измеряемые углы МЭЛ (кривая 3) по абсолютной величине больше, чем для МЭП (кривая 2) при напряженности магнитного поля > 500 кА/м.

Для сравнения следует отметить, что при одинаковых условиях эксперимента в этой области напряженностей магнитных полей в кварцевом стекле значительно увеличиваются углы в эффекте Фарадея для модулирующей МЭЛ и МЭП [14].

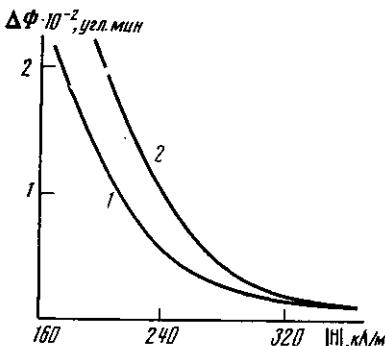
Характерно, что только в исследуемом высокомолекулярном соединении (ПММА) наблюдали в фарадеевском вращении разности углов $\Delta\Phi$ поворота между линейной и большой осью магнитоэллиптически поляризованного лазерного излучения правого знака постоянной величины модуляции $(225 \pm 1)'$ до ОК в зависимости от действующих на указанный образец импульсов магнитного поля различной напряженности и противоположных направлений, когда вектор напряженности магнитного поля ориентируется по лучу или против. Измеренные величины обнаруженной разности углов значительно и нелинейно увеличиваются даже с линейным уменьшением напряженности импульсов магнитного поля, абсолютные значения которых отложены по оси абсцисс (рис. 3). Например, при положительной (совпадающей с направлением луча) ориентации магнитного поля напряженностью 208 кА/м величина измеряемой разности составляет $112'$ (рис. 3, кривая 1). С изменением направления магнитного поля такой напряженности на противоположное (отрицательное) при неизменных остальных условиях эксперимента измеряемая разность $\Delta\Phi$ углов магнитного вращения в эффекте Фарадея значительно увеличилась до $190'$ (рис. 3, кривая 2), т. е. регистрируется четкое отличие в $78'$ при абсолютной погрешности, не превышающей одной угловой минуты.

При уменьшении напряженности H импульсов магнитного поля противоположных направлений измеряемая разность $\Delta\Phi$ увеличивается до нескольких сотен угловых минут.

В современной теории взаимодействия с веществом физических полей различной симметрии изменение направления магнитного поля на противоположное в данных условиях эксперимента представляется не инвариантным по отношению к обращению знака времени [18]. Возможно, таким образом проявляется временная T -нечетность только в ВМС, которое при аналогичных условиях эксперимента не наблюдается в кварцевом стекле [11].

Как показано на рис. 3, с увеличением напряженности импульсов магнитного поля противоположных направлений измеряемая разность $\Delta\Phi$ амплитуд углов поворота больших осей магнитоэллиптически промодулированного излучения в эффекте Фарадея нелинейно уменьшается и вообще исчезает при напряженности поля 348 кА/м, принимая постоянную величину $20'$ для последующих увеличивающихся величин напряженностей импульсов магнитного поля противоположных направлений. Такой величине переворотов азимутов магнитоэллиптически поляризованного излучения соответствует определяемая через постоянную Верде напряженность маг-

Рис. 3. Измерение в МППА разности величин углов магнитного вращения $\Delta\Phi$ между линейной поляризацией и большой осью правого магнитоэллиптического поляризованного излучения постоянной величины и знака модуляции в зависимости от величины напряженности импульсов магнитного поля при положительном (1) и отрицательном направлении вектора напряженности импульсов магнитного поля (2)



магнитного поля 40,59 кА/м, которая по порядку величины соответствует энергии электронно-ядерного взаимодействия исследуемого ПММА [19].

Для ВМС в магнитном поле характерным оказывается взаимодействие магнитоэллиптически модулированного электромагнитного излучения, что обусловливает экспериментальное измерение аналогий пространственной и временной нечетности, которые увеличиваются по абсолютной величине при уменьшении напряженности магнитных полей основного и модулирующего импульсных соленоидов. Возможно, такие особенности вызывают определенную диссимметрию природных ВМС живых систем [20] вследствие взаимосвязи слабого и электромагнитного взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Биофизика. М., 1981. 575 с.
2. Дружинин В. В., Таценко О. М. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. № 4. С. 733.
3. Шаронов Ю. А. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 25. № 6. С. 930.
4. Ушаков И. И. // Приборы и техника эксперимента. 1973. № 6. С. 154.
5. Ушаков И. И. А.с. 498533 СССР // Б. И. 1976. № 1. С. 135.
6. Ушаков И. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 4. С. 713.
7. Ушаков И. И. А.с. 697897 СССР // Б. И. 1979. № 42. С. 176.
8. Лабарр Ж. Ф., Галле Ф. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 4. С. 654.
9. Ушаков И. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 24. № 6.
10. Азимов Я. И., Ансельм А. А., Москалев А. Н., Рындик Р. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 67. № 1. С. 17.
11. Ушаков И. И. // Новые поляризационные методы и приборы для исследования напряженно-деформированного состояния, анализа состава и молекулярной структуры вещества. Л., 1984. С. 60.
12. Сперанская Г. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л., 1976. 136 с.
13. Закис Ю. Р., Ланда Л. М., Силинь А. Р., Трухин А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 7. С. 1498.
14. Ушаков И. И. // Тез. докл. VI Симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1982. С. 236.
15. Старостин Н. В., Феофилов П. П. // Успехи физ. наук. 1969. Т. 97. № 4. С. 621.
16. Костюк Г. К., Галанов Е. К., Лейкин М. В. // Опт.-мех. пром-сть. 1976. № 5. С. 28.
17. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М., 1981. 583 с.
18. Запасский В. С., Феофилов П. П. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 116. № 1. С. 41.
19. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс элементов промежуточных групп. М., 1972. 374 с.
20. Кизель В. А. Физические причины диссимметрии живых систем. М., 1985. 119 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25.VIII.1988

CHARACTERISTICS OF THE SYMMETRY OF MAGNETOPOLARIZATION EFFECTS OF GLASSY POLYMETHYL METHACRYLATE

Ushakov I. I.

Summary

Magnetopolarization effects (Faraday effect, accompanying magnetoellipticity and other) in glassy PMMA have been studied using the experimental equipment of unipolar impulse magnetic fields with precise ways of measurement. Nonlinear and nonequal changes of magnetoellipticity in a PMMA sample were studied for various values of

modulating angles and directions of magnetic rotation of the plane of laser irradiation polarization up to optical compensator. The features of interaction of the electromagnetic irradiation of various types of polarization with PMMA under linear change of the value of intensity of magnetic field impulses of opposite directions were also considered.

УДК 541 (64+127):536.4

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Ключников В. Н., Сахарова Л. Н., Блюменфельд А. Б., Аршава Б. М.

Машинные эксперименты на синтетических и экспериментальных кривых ТГА показали, что некоторые преобразования данных динамического ТГА приводят к снижению коэффициентов парной корреляции между кинетическими параметрами уравнения Аррениуса и тем самым повышают эффективность работы нелинейного метода наименьших квадратов. Оценено влияние величины интервала между точками выбранного участка и длины кривой ТГА на качество оценок кинетических параметров. Обсуждены вопросы устойчивости решения к погрешностям эксперимента.

Относительная простота и быстрота проведения ТГА в динамических условиях нагревания, возможность получения кинетической информации даже из одной кривой стимулировали разработку большого разнообразия методов расчета кинетических параметров деструкции [1–3].

В основу большинства методов обработки экспериментальных данных динамического ТГА положена математическая модель, базирующаяся на зависимости Аррениуса

$$-\frac{dM}{dt} = A_0 \exp[-E_a/R(T_0 + \alpha t)] M^n, \quad (1)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T_0 – начальная температура потери веса; α – скорость нагревания; t – время; n – порядок реакции.

С использованием уравнения (1) нами составлена программа для определения эффективных значений A_0 , E_a и n одностадийного процесса деструкции вещества по одной или нескольким кривым динамического ТГА. Численное интегрирование проводили по алгоритму Рунге – Кутта – Мерсона пятого порядка. Параметры A_0 , E_a и n подбирали итерационным путем с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Программа составлена на языке Фортран.

С помощью составленной программы рассчитаны коэффициенты парной корреляции между $\ln A_0$ и E_a , E_a и n , $\ln A_0$ и n . Установлено, что параметры в уравнении (1) сильно коррелируют между собой, так как коэффициенты парной корреляции $>0,999$. Это приводит к компенсационному эффекту – возможности описания кривой ТГА существенно различными наборами параметров E_a , $\ln A_0$ и n . Из рис. 1 видно, что при точности измерения веса образца 5% модельные кривые ТГА с кинетическими параметрами, различающимися в $\sim 1,5$ раза, достаточно хорошо совпадают. Кроме того, сильная корреляция параметров резко снижает эффективность итерационной процедуры, т. е. увеличивает количество итераций и соответственно время счета.

Развязка параметров в уравнении (1) возможна, например, путем следующего преобразования

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*},$$

где T^* – температура, при которой $M = (M_0 - M_k)/3$; M_0 и M_k – начальный и конечный вес образца. При полном разложении вещества $M_k = 0$.

Безразмерный вес μ выражается как $\mu = M/M^*$, где $M^* = 2(M_0 - M_k)/3$. Вводится также параметр

$$B = \ln A_0 - E_a/RT^* + \ln M^*.$$

Тогда уравнение (1) в преобразованных переменных принимает вид

$$-\frac{d\mu}{dt} = \exp(B - E_a/R\theta + n \ln \mu) \quad (2)$$

С использованием уравнения (2) с преобразованными переменными процесс итерации протекает достаточно быстро, так как коэффициенты парной корреляции