

**О ХАРАКТЕРЕ ЗАТУХАНИЯ ПОПЕРЕЧНОЙ ЯДЕРНОЙ  
НАМАГНИЧЕННОСТИ В СПИТЫХ ПОЛИМЕРАХ**

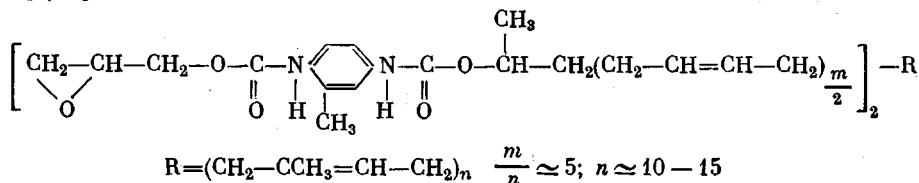
***Кузнецов Б. В., Гальперин Д. И., Наумова Н. В.***

Ранее было показано, что характер затухания поперечной ядерной намагниченности в жидкых полимерах в значительной степени зависит от неоднородности полимеров по ММР [1—3]. В частности, если образец представляет собой смесь полимеромологов разной молекулярной массы, то вследствие разной подвижности молекул ядерная поперечная релаксация в нем не следует экспоненциальному закону и в первом приближении может быть описана суммой двух экспонент [2, 3]. Исходя из этого, можно было ожидать, что неоднородности в спиных полимерах подобным же образом проявятся в затухании ядерной намагниченности в них. С целью выяснения этого положения мы исследовали процессы поперечной ядерной релаксации в эластомерах, отличающихся по степени сетчатости и содержанию золь-фракции.

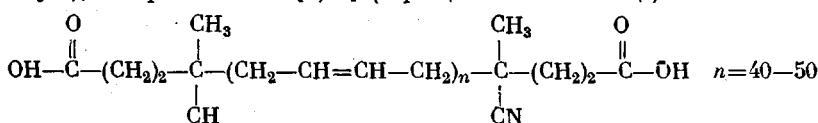
Параметры исследованных вулканизатов

Образец, №	S, %	$v_e/V \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$\sigma, \text{ кГ/см}^2$	Образец, №	S, %	$v_e/V \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$\sigma, \text{ кГ/см}^2$
1	19,1	0,46	52	4	31,7	0,11	32
2	16,4	0,42	58	5	49,5	0,025	21
3	25,3	0,28	36	6	3,67	—	—

Исследуемые вулканизаты получены сополимеризацией олигодиенуретандиэпоксида [4, 5]



с олигобутадиенкарбоксилатом [6, 7] (образцы 1—5 в таблице)

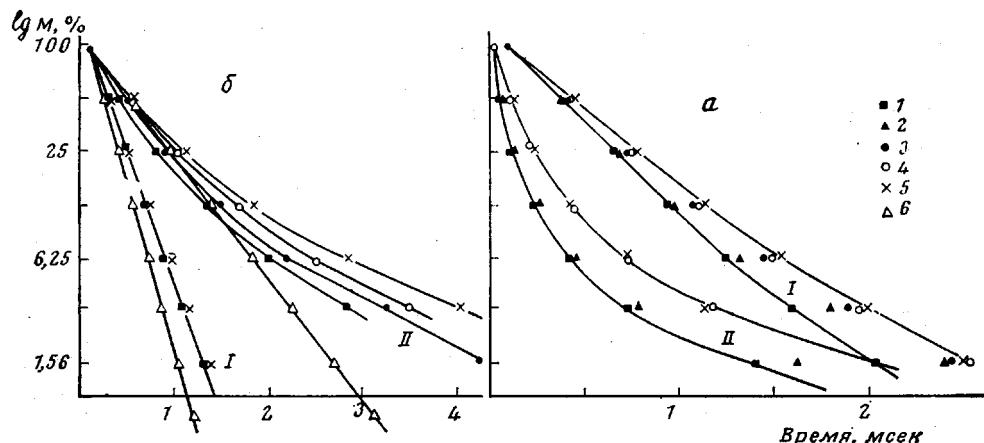


и отверждением олигобутадиенкарбоксилата трифункциональной смолой ЭЭТ-1 (образец 6 в таблице). Различная степень сетчатости достигалась изменением соотношения реагентов. При этом от задаваемого избытка эпоксидных групп, реагирующих с уретановыми водородами и вторичными ОН-группами, зависела степень пространственного сшивания. Отверждение проводили при 80—100°. Физико-механические испытания полученных вулканизатов проведены при растяжении с линейной скоростью деформирования  $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм/мин}$  при комнатной температуре. Расчет плотности объемного сшивания  $v_e/V$  проведен по данным о степени равновесного набухания. Золь-фракцию  $S$  отмывали толуолом в аппарате Сокслета. Затухание ядерной намагниченности снимали методом Хана на приборе [8].

Как видно из рисунка, а, характер поперечной ЯМР-релаксации в вулканизатах не следует экспоненте. Это можно объяснить наличием в массе полимера высокоподвижных, химически не связанных с пространственной сеткой полимера свободных молекул золь-фракции. Действительно, после удаления золь-фракции кривые затухания в полулогарифмических координатах спрямляются (рисунок, б, кривые I),

и следовательно, все резонирующие ядра образца релаксируют с одним и тем же временем релаксации. Из этого результата можно сделать вывод, что ядерная поперечная релаксация в полимерах определяется в основном внутримолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями, а влияние межмолекулярных взаимодействий невелико. В противном случае скорость релаксации резонирующих ядер и золь-фракции и сетки была бы одинаковой. По-видимому, передача энергии от ядра к ядру вдоль цепи (спин-обменный процесс) много эффективнее влияет на процесс релаксации, чем обмен энергией между ядрами соседних молекул.

Из рисунка, *a* хорошо видна характерная особенность затухания поперечной ядерной намагниченности в вулканизатах, а именно, с увеличением содержания золь-фракции скорость затухания заметно уменьшается.



Характер затухания поперечной ядерной намагниченности  $M$  в вулканизатах до (*a*) и после удаления золь-фракции (*b*) при  $23^{\circ}$  (I) и  $97^{\circ}$  (II); 1–6 — номера образцов в таблице

Этот факт, по нашему мнению, представляет значительный практический интерес, поскольку может быть использован для быстрой сравнительной оценки содержания золь-фракции. Однако для реализации указанной возможности необходимо повысить точность измерений, например, путем использования при снятии кривой затухания многоканальных анализаторов импульсов типа НТА-1024 (Венгрия) или других аналогичных приборов. Необходимо также исследовать влияние молекулярной массы золь-фракции на процесс затухания, поскольку эта величина в значительной степени должна определять разницу в подвижностях золь- и гель-фракции.

На рисунке, *b*, представлены кривые релаксации в вулканизатах после отмывания золя. Как можно видеть, при комнатной температуре кривые для всех исследованных нами образцов независимо от их свойств (таблица) сливаются в одну прямую линию. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре  $T_2$  практически не зависит от плотности пространственного сшивания. Однако при повышенных температурах кривые становятся разрешимыми и, кроме этого, обнаруживают существенные отклонения от экспоненты. Это можно объяснить, если предположить, что исследованные нами образцы содержали значительное количество свободных концов цепей, не вошедших в сетку. Такое предположение вполне реально, поскольку известно, что дефектность сетки, создаваемой соединениями с концевыми реакционноспособными группами, определяется в основном степенью их конверсии [9], которая из-за стерических и диффузионных препятствий может быть много ниже теоретически возможной [10, 11]. В тех случаях, когда при реакции необходим контакт двух различных функциональных групп, максимально возможная степень завер-

шенностя реакции определяется количеством изолированных единичных функциональных групп от всех пар, имеющихся в системе [11]. Учитывая это, дефектность сетки и, в частности, содержание свободных концов цепей, пришитых к пространственной матрице полимера одним концом, можно оценивать по соотношению золь- и гель-фракции [12]. При комнатной температуре, когда влияние физических связей на молекулярные колебания в системе велико, все резонирующие ядра системы обладают одинаковой подвижностью и поэтому характеризуются одним и тем же временем релаксации. При повышенных температурах физические связи «размеживаются», и колебания свободных концов цепей уже становятся не коррелированными с колебаниями пространственной матрицы полимера. В этом случае подвижность свободных концов цепей по сравнению с подвижностью самой матрицы становится заметно большей и появляются различия в скорости релаксации. При этом скорость релаксации оказывается зависящей от средней плотности спшивания, а характер процесса — от наличия дефектов в пространственной решетке вулканизата.

Изложенное выше подтверждается исследованием вулканизата со значительно более однородной сеткой (образец 6). Из рисунка, б видно, например, что кривые ядерной поперечной релаксации в этом образце строго экспоненциальны как при 23, так и при 97° вплоть до 128-кратного затухания.

Высокая однородность сетки образца 6 была обусловлена, во-первых, меньшим по сравнению с олигодиенуретандиэпоксидом содержанием монофункциональных молекул в массе олигобутадиенкарбоксилата [13, 14] и, во-вторых, использованием трифункционального спивающего агента.

В заключение необходимо отметить, что изучение однородности пространственной решетки эластомеров сопряжено с определенными экспериментальными трудностями, поскольку информация от различных микрообластей объема очень часто в процессе измерения усредняется по объему. В этом смысле, как можно видеть из приведенных выше результатов, импульсный метод ЯМР выгодно отличается от других методов, так как может дать более детальную информацию о микронеоднородностях исследуемого образца.

Центральный научно-исследовательский  
инstitut научно-технической  
информации и технико-экономических исследований

Поступила в редакцию  
4 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. McCall, D. C. Doyglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
2. Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, Высокомолек. соед., А17, 1777, 1975.
3. Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, Д. И. Гальперин, Высокомолек. соед., А17, 2627, 1975.
4. В. И. Валуев, А. Г. Синайский, С. Б. Грасинская, Р. А. Шляхтер, Г. Н. Петров, Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 12, 32.
5. Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Б. И. Файнштейн, Е. М. Блехман, Ф. С. Коган, Авт. свид. 283569; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.
6. Ю. Е. Мальков, А. И. Бенин, В. Ф. Антилова, М. С. Вилесова, К. Ю. Салник, Высокомолек. соед., А17, 2174, 1975.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
8. Б. В. Кузнецов, Приборы и техника эксперимента, 1971, № 1, 157.
9. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Успехи химии, 40, 117, 1971.
10. K. Matsunaga, T. Yamashita, J. Ind. Explos. Soc. Japan, 36, 40, 1975.
11. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974.
12. А. С. Лыкин, Е. В. Салтанова, И. М. Тунель, Каучук и резина, 1976, № 8, 10.
13. Г. Б. Германова, В. И. Валуев, К. Ю. Салник, Г. В. Кузьмина, Каучук и резина, 1976, № 6, 6.
14. А. И. Кузнецов, С. Г. Энтелис, Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 12, 65.