

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ  
И СШИТОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА  
МЕТОДОМ ЯМР**

*Суханов П. Н., Минкин В. С., Кимельблат В. И.*

Методом ЯМР исследован гомологичный ряд разветвленных олигоэфиров и полиуретановый эластомер, при синтезе которых был использован общий трифункциональный агент – 1,1,1-триметилолпропан. Качественно показано, что особенности молекулярного движения полиуретана закладываются на стадии разветвления, но приобретают специфический характер после формирования замкнутой структуры сетки с узлами некоторой минимальной жесткости.

В ходе отверждения полимеризационноспособного олигомера система полимер – отвердитель проходит стадию разветвления, которая во многом определяет строение химической сетки конечного продукта. В связи с этим определенный интерес представляет экспериментальное сравнение структурно-кинетических особенностей разветвленного и спищего полимеров.

Олигоэфиры получали совместной поликонденсацией этиленгликоля, диэтиленгликоля и 1,1,1-триметилолпропана (ТМП) с адипиновой кислотой (АК) при избытке концевых гидроксильных групп ~1,5 и соотношении ЭГ : ДЭГ = 1 : 1. Среднечисленная молекулярная масса всех олигоэфиров  $M_n \sim 1250$ . Содержание ТМП  $\alpha$  (в молях на 1 моль АК) составляло 0 (образец  $\alpha_0$ ); 0,14 ( $\alpha_{14}$ ); 0,20 ( $\alpha_{20}$ ); 0,26 ( $\alpha_{26}$ ). Если первые три образца – прозрачные вязкие жидкости, то последний – студнеобразная масса. Во всех олигоэфирах с  $\alpha > 0$  на каждый свободный конец молекулы приходится  $\sim 3,1$  остатка молекулы АК ( $\beta = 3,1$ ); для олигоэфира с  $\alpha = 0$  значение  $\beta = 2,8$ . Среднее число свободных концов олигоэфира  $\bar{\gamma}$  на каждый узел разветвления (остаток молекулы ТМП) уменьшается с ростом  $\alpha$ :  $\bar{\gamma}(\alpha_{14}) = 2,4$ ;  $\bar{\gamma}(\alpha_{20}) = 1,7$ ;  $\bar{\gamma}(\alpha_{26}) \leq 1,2$ . Более подробные данные о синтезе и химической структуре олигоэфиров приведены в работе [1].

Образец полиуретана получен отверждением вакуумированного при  $80^\circ$  в течение 1 ч форполимера СКУ-ПФЛ триметилолпропаном (форполимер + 0,666 ТМП) при  $120^\circ$  в течение 20 ч. Форполимер СКУ-ПФЛ – продукт взаимодействия полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) с  $M_n = 1000$  и 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) при  $80^\circ$ .

Измерения времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  магнитной релаксации ядер водорода проводили на ЯМР-релаксометре, описанном в работе [2], на частоте 19 МГц в интервале температур  $-80$ – $200^\circ$ . Времена  $T_1$  определяли с помощью последовательности радиочастотных импульсов 180°–90°, а времена  $T_2$  – методом Карра – Парселя – Мейбума – Джилла [3]. Спектры ЯМР широких линий (радиоспектрометр РЯ-2301) записывали в форме первой производной функции поглощения на частоте 16 МГц в интервале температур  $-140$ – $20^\circ$ . Точность термостатирования  $\pm 1^\circ$ .

Образцы исследуемых олигоэфиров близки по химическому составу цепей между узлами разветвления [1]. Это позволяет рассматривать особенности физического строения и кинетических свойств молекул олигоэфиров только как следствие различной плотности узлов разветвления  $\alpha$ . Образец некристаллизующегося полиуретана [4] получен при эквимольном соотношении реакционноспособных групп, что дает возможность пренебречь теоретически незначительной дефектностью сетки эластомера [5].

Узлы олигоэфиров и полиуретана построены из аналогичных элементов, а именно из разветвляющего агента ТМП, чьи концы непосредственно связаны с остатком сравнительно малоподвижной молекулы (АК для олигоэфира и ТДИ для полиуретана), которая в свою очередь присоединена к более подвижному остатку другой молекулы (диолы в олигоэфирах и ПОТМГ в полиуретане). И полиуретан, и олигомеры «составлены»

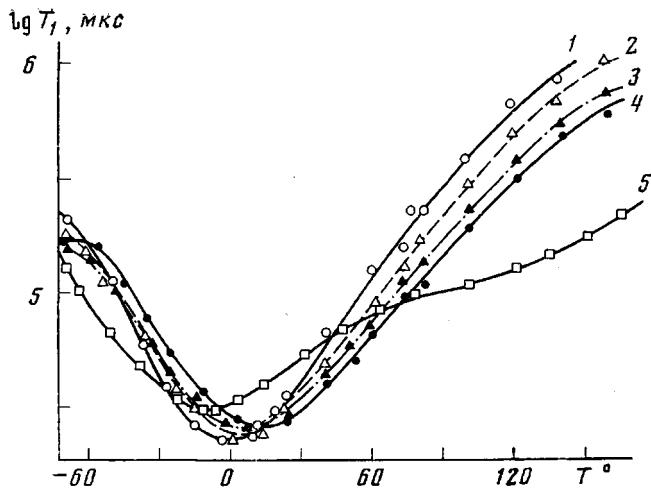


Рис. 1. Температурная зависимость времен продольной релаксации олигозифиров (1–4) и полиуретана (5). Здесь и на рис. 2, 3: 1 –  $\alpha_0$ , 2 –  $\alpha_{14}$ , 3 –  $\alpha_{20}$ , 4 –  $\alpha_{28}$

из правильно чередующихся малоподвижных и подвижных блоков. Тогда, используя аналогию ТДИ с АК, образец полиуретана запишем как соединение  $\alpha_{33}$  с параметрами  $\alpha=0,33$ ,  $\beta\rightarrow\infty$ ,  $\bar{\gamma}\rightarrow 0$  [1].

Обнаружено, что в олигомерах продольная релаксация протекает по экспоненциальному закону и характеризуется одним временем релаксации  $T_1$ . Поперечная релаксация в зависимости от температуры описывается как одной экспоненциальной функцией, так и суммой двух экспонент с характеристическими временами  $T_{21}$  и  $T_{22}$  и предэкспоненциальными множителями  $P_1$  и  $P_2$  соответственно, т. е. в спектре молекулярных движений олигозифира можно выделить быструю  $T_{21}$  и медленную  $T_{22}$  области. При температуре  $\leq -37^\circ$  спад поперечной намагниченности неэкспоненциален, и значение  $T_2$  определяли как время изменения амплитуды сигнала в  $e$  раз.

С ростом  $\alpha$  минимальное значение  $T_1$  ( $T_{1\min}$ ) сдвигается в сторону высоких температур ( $0-18^\circ$ ) и слабо поднимается по вертикальной оси (рис. 1); увеличивается интервал линейности зависимости  $\lg T_1$  – температура как низко-, так и высокотемпературных ветвей; отношения  $T_1/T_2$  при температуре минимума  $T_1$  ( $T_{1\min}/T_2$ ) возрастают и для образцов с крайними значениями  $\alpha$  ( $\alpha_0$  и  $\alpha_{28}$ ) различаются в 1,7 раза (3,6–6,0); при температуре  $\leq -60^\circ$  появляются признаки перегиба функции  $T_1$  – температура для разветвленных олигозифиров, особенно у  $\alpha_{20}$  и  $\alpha_{28}$ .

В области нарастания сегментальной подвижности ( $-18-40^\circ$ ) поперечная релаксация описывается двумя временами: длинным  $T_{21}$  с протонной населенностью  $P_1$  (рис. 2, а, б) и коротким  $T_{22}$  с населенностью  $P_2$  (рис. 2, в, г); чем больше  $\alpha$ , тем точнее аппроксимируется линейной функцией зависимость  $\lg T_{21}$  – температура и тем ниже значения  $T_{21}$  и  $T_{22}$ ;  $P_1=\text{const}$  при  $-20^\circ \leq T \leq 0^\circ$ , но возрастает при  $T > 0^\circ$ , приближаясь к значению  $P=1$  неодинаковым образом от образца к образцу:  $\alpha_0$ ,  $\alpha_{14}$  имеют плавное начало подъема и резкий скачок в конце него;  $\alpha_{20}$ ,  $\alpha_{28}$  – «ступеньку» функции  $P_1$  – температура в интервале  $40-60^\circ$  с последующим крутым ( $\alpha_{20}$ ) или более плавным ( $\alpha_{28}$ ) подъемом; функция  $T_{22}$  – температура индивидуальна в зависимости от  $\alpha$ :  $\alpha_0$  и  $\alpha_{14}$  линейно растут до пересечения с  $T_{21}$ ; у  $\alpha_{20}$  – одна, а у  $\alpha_{28}$  две ступеньки искажают линейность зависимости  $\lg T_{22}$  – температура, причем ступеньки  $T_{22}$  по температурному положению не соответствуют ступенькам  $P_2$  (следовательно, и  $P_1$ , так как  $P_1 + P_2 = 1$ ). Населенность  $P_2$  (рис. 2, г) при  $-20^\circ < T < 0^\circ$ , равная 0,5 для всех олигозифиров, с точностью  $< 4\%$  соответствует релаксации протонов адипиновой кислоты. С ростом температуры происходит постепенное вовлечение в область быстрых движений остатков молекул АК. Для  $\alpha_0$  и  $\alpha_{14}$ ,

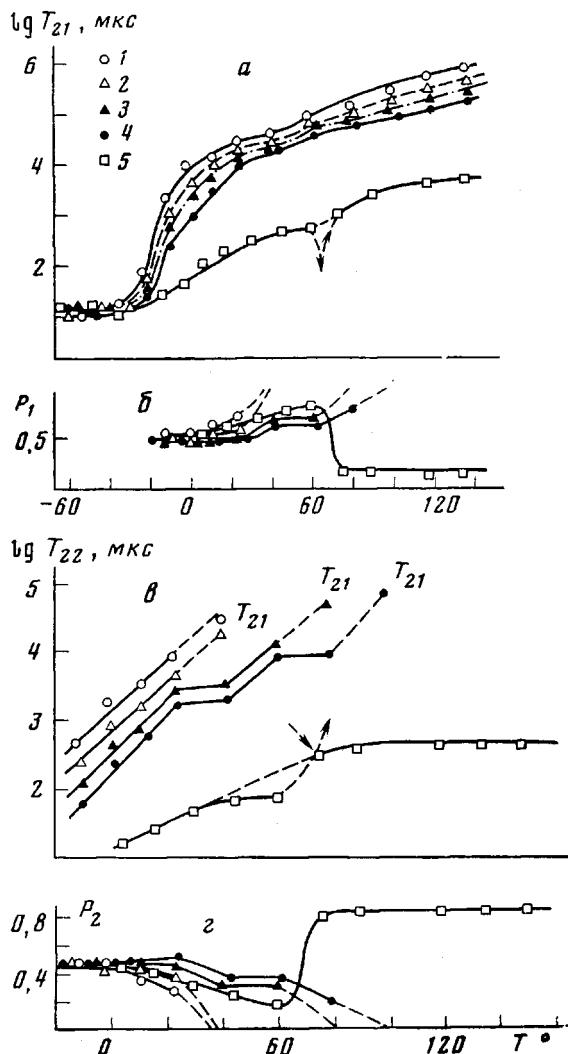


Рис. 2. Температурная зависимость длинных времен поперечной релаксации (а) и соответствующих населенностей (б), а также коротких времен поперечной релаксации (с) и соответствующих населенностей (д) олигоэфиров (1-4) и полиуретана (5)

где или вообще нет узлов, или большинство ветвей имеют только по одному закрепленному концу, «размораживание» подвижности фрагментов АК протекает сравнительно плавно. Там, где появляются ветви (цепи) с концами, закрепленными с обеих сторон, возникают ступенки  $T_{22}$  и  $P_2$  ( $\alpha_{20}, \alpha_{26}$ ). Их количество и температурное положение пропорциональны  $\alpha$ . Отсюда закономерно предположить, что именно появление в олигоэфирах новых структур, меняющих распределения напряжений в узлах, приводит к сдвигам в спектре времен корреляции молекулярного движения  $\tau_c$  и отражается на  $T_{22}$  и  $P_2$ . Поэтому образец  $\alpha_{26}$  оказывается более гетерогенным и различимым по подвижности своих элементов, чем олигоэфир  $\alpha_{20}$ . Действительно, в  $\alpha_{20}$  и  $\alpha_{26}$  можно выделить два рода существенно неэквивалентных по подвижности остатков молекул АК: концевые (им соответствует изменение населенности  $P_2 - \Delta P_{21} = 0,32$ ) и неконцевые. В  $\alpha_{26}$  неконцевые остатки молекул АК делятся уже на два вида (две ступеньки в изменении  $T_{22}$ ). Из химического состава олигоэфиров, по данным ЯМР высокого разрешения [1], следует, что в  $\alpha_{26}$  все малоподвижные блоки присоединены по крайней мере одним своим концом с ТМП. Это позволяет анализировать распределение по типам узлов в сплитом олигоэфире. Судя по  $\Delta P_{21}$  и  $\Delta P_{22}$  для первой и второй ступенек  $T_{22}$ , их появ-

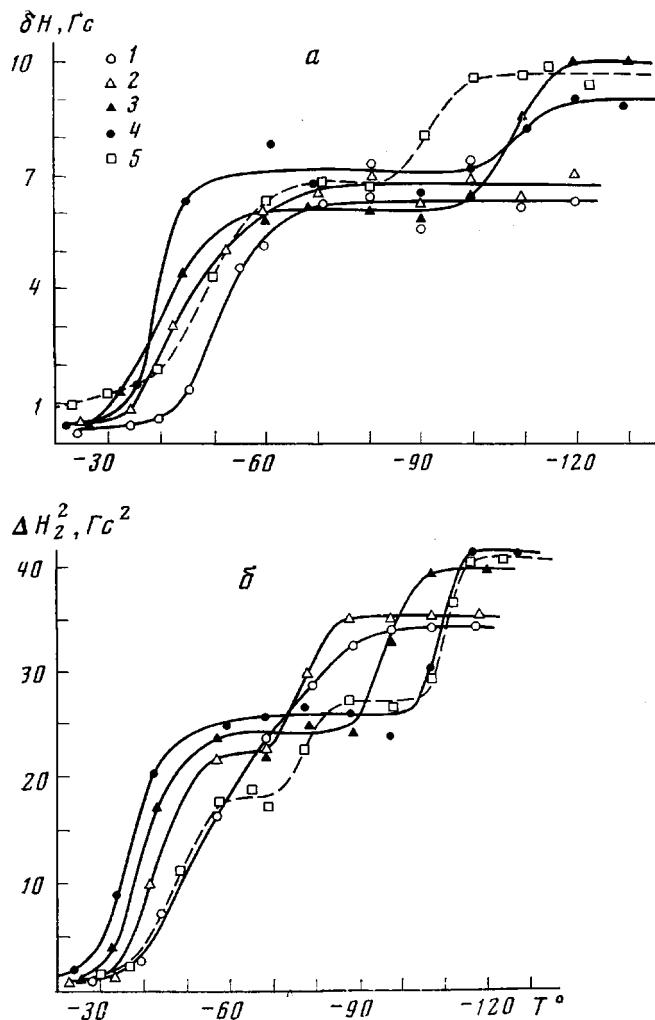


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линий ЯМР (а) и второго момента линий ЯМР (б) олигоэфиров (1–4) и полиуретана (5)

ление может быть обусловлено релаксацией ветвей, исходящих от центров разветвления с  $\gamma=3$  и 2 ( $\Delta P_{21}=0,32$ ), 1 ( $\Delta P_{22}=0,35$ ) и 0 (оставшиеся малоподвижные блоки). Считая, что в  $\alpha_{26}$  имеется равное число узлов с  $\gamma=3$  и 2, мы получаем  $\bar{\gamma}=1,15$  (по данным работы [1]  $\bar{\gamma} \leq 1,2$ ).

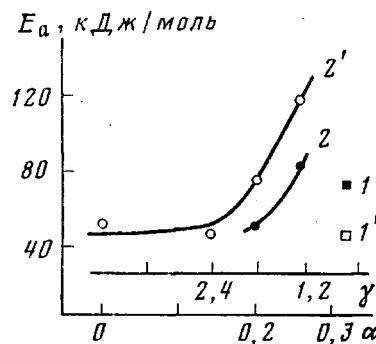
Следовательно, в спиртом олигоэфире только треть центров разветвления — эффективные узлы с  $\gamma=0$  [1], что свидетельствует о значительной дефектности сетки  $\alpha_{26}$ .

Форму линии ЯМР исследованных полимеров в изученном диапазоне температур описывали двумя параметрами; шириной  $\delta H$  и вторым моментом  $\Delta H_2^2$ . В области  $-25$  —  $-70^\circ$  наблюдается резкое уширение линий ЯМР (рис. 3, а) и параллельно с этим значительное возрастание вторых моментов  $\Delta H_2^2$  (рис. 3, б), что характерно для стеклования [6]. Абсолютная величина температуры стеклования, определенная по температуре начала резкого сужения линии ЯМР [7], обратно пропорциональна разветвленности олигоэфира (что соответствует возрастанию  $\bar{M}_w$  образца) и для данных олигоэфиров лежит в диапазоне  $-44$  —  $-62^\circ$ . На рис. 4 представлена зависимость энергии активации  $E_a$  сегментальной подвижности от  $\alpha$ , вычисленная как в работе [8], для интервала линейной зависимости  $\lg \tau_e$  — температура, который совпадает с температурным интервалом резкого сужения линии ЯМР.  $E_a(\alpha_{14}) < E_a(\alpha_0)$  вследствие неравенства диоловой струк-

туры: доля диэтиленгликоля в  $\alpha_{14}$  выше, чем в  $\alpha_0$  [1].  $E_a(\alpha_{28}) > E_a(\alpha_{20}) > E_a(\alpha_0, \alpha_{14})$ . Следовательно, только появление достаточного количества узлов с  $\gamma \leq 1$  [1] ощутимо сказывается на величине кинетического сегмента олигоэфиров. По той же причине ширина температурного интервала резкого сужения линии ЯМР уменьшается от 25–20° ( $\alpha_0, \alpha_{14}, \alpha_{20}$ ) до 15–10° ( $\alpha_{28}$ ).

При дальнейшем понижении температуры  $\delta H(\alpha_0, \alpha_{14}) = \text{const}$ ;  $\delta H(\alpha_{20}, \alpha_{28}) = \text{const}$  только до температуры –95––100°, где начинается новый перегиб функции  $\delta H$  – температура, который заканчивается температурным плато  $\delta H = \text{const}$  с верхней границей –120°. Аналогично ведут себя функции  $\Delta H_2^2$  – температура: у разветвленных олигоэфиров сегментальный переход заканчивается на промежуточном плато на уровне

Рис. 4. Зависимость энергий активации движения кинетических единиц цепи полиуретана ( $1, 1'$ ) и олигоэфира ( $2, 2'$ ) в зависимости от плотности узлов разветвления в образце;  $1, 2$  – низкотемпературное сужение линии ЯМР;  $1', 2'$  – высокотемпературное сужение (сегментальное движение)



21,5 ( $\alpha_{14}$ ), 23,5 ( $\alpha_{20}$ ) и 25 Гс<sup>2</sup> ( $\alpha_{28}$ );  $\Delta H_2^2(\alpha_0)$  продолжает расти вплоть до конечного плато при температуре  $\leq -100^\circ$  (33 Гс<sup>2</sup>). Длина более высоко-температурного плато 10° для  $\alpha_{14}$  (–60––70°), 30° для  $\alpha_{20}$  (–60––90°) и 40° для  $\alpha_{28}$  (–60––100°). Положение низкотемпературного плато для  $\alpha_{14} \leq -90^\circ$ , для  $\alpha_{20} \leq -110^\circ$  и для  $\alpha_{28} \leq -120^\circ$ . Его уровень – значение  $\Delta H_2^2$  – для образца  $\alpha_{14}$  – 34,5, для  $\alpha_{20}$  – 39 и для  $\alpha_{28}$  – 40 Гс<sup>2</sup>, т. е.  $\Delta H_2^2(\alpha_0) \approx \Delta H_2^2(\alpha_{14}) < \Delta H_2^2(\alpha_{20}) \approx \Delta H_2^2(\alpha_{28})$ .

Температурные измерения параметров ЯМР дают возможность сделать некоторые предположения о влиянии разветвленности на физическую структуру и молекулярную подвижность олигоэфиров.

С ростом плотности разветвления повышается отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (увеличение  $\bar{M}_w$  при  $\bar{M}_n = \text{const}$  [1]), в результате чего происходит следующее: а) спектр времен корреляции  $\tau_c$  быстрых движений сужается, и его центр  $\tau_{c0}$  сдвигается в область больших  $\tau_c$  (уменьшение величины  $T_{21}$  и рост температурного интервала линейности функции  $T_{21}$  – температура); б) спектр медленных движений расширяется, и его центр также смещается в сторону больших  $\tau_c$  (уменьшение  $T_{22}$ , появление и увеличение числа ступенек  $T_{22}(P_2)$  и их протяженности по температуре); в) общая ширина спектра времен корреляции и  $\tau_{c0}$  возрастают (подъем  $E_a, T_{1\text{мин}}$  и отношения  $T_{1\text{мин}}/T_2$ , несмотря на увеличение уровня плато  $\Delta H_2^2$  симбатно  $\alpha$ ), т. е. более значительное расширение спектра менее «энергоемких» медленных движений компенсирует сужение спектра более энергоемких быстрых движений; г) с ростом  $\alpha$  происходит перераспределение свободного объема между малоподвижными и подвижными блоками в пользу остатков диолов, вследствие чего становятся возможными соответствующие изменения в спектре времен корреляции олигоэфиров.

Последний вывод вытекает из рассмотрения рис. 3. У неразветвленного олигоэфира ( $\alpha_0$ ) рост  $\Delta H_2^2$  не прекращается и после завершения сегментального перехода по  $\delta H$ . По-видимому, здесь при понижении температуры происходит непрерывная перестройка гибких участков цепей и их сжатие до максимально возможной упаковки молекулярной структуры, что, вероятно, связано со значительной неоднородностью в распределении плотности по объему  $\alpha_0$ . В то же время у разветвленных олигоэфиров наблюдается второй переход по  $\delta H$  и  $\Delta H_2^2$  после плато определенной протяжен-

ности по температуре. Это свидетельствует о продолжающемся на плато «быстрым» для ЯМР движении отдельных участков цепей, т. е. о движении с частотой  $\nu \geq 10^5$  Гц [9]. Отношение уровней промежуточного и конечного плато  $\Delta H_2^2$  у  $\alpha_{14}$ ,  $\alpha_{20}$ ,  $\alpha_{26}$  равно суммарной протонной населенности остатков АК и ТМП (0,57–0,63). Так как группа СН<sub>2</sub> является общей элементарной ячейкой всех компонентов и химической, и протонной структуры олигоэфиров, можно полагать, что появление плато обоих параметров формы линии ЯМР при низких температурах обусловлено движением более подвижного («гибкого») блока разветвленных олигоэфиров, причем плотности упаковки малоподвижных и подвижных блоков в стеклообразном состоянии примерно равны между собой и пропорциональны  $\alpha$ . Вторичные переходы по  $\Delta H_2^2$  и  $\delta H$  происходят приблизительно при одинаковых температурах – аналогично сегментальным процессам, которые сопровождаются изменением свободного объема для движения определенных кинетических единиц. По-видимому, низкотемпературные переходы параметров формы линии в олигоэфирах также связаны с условиями движения дигликолевых участков цепей, а именно с условиями, которые оставались постоянными на всем протяжении плато  $\Delta H_2^2$  и  $\delta H$ . Отсюда следует, что удлинение промежуточного плато параметров формы линии, симбатное  $\alpha$ , обусловлено температурной зависимостью свободного объема вокруг фрагментов диолов при температуре  $< T_c$ , которая ослабевает с нарастанием плотности узлов в образце. Можно считать, что в том же порядке уменьшается межмолекулярное взаимодействие в олигоэфирах при температуре  $> T_c$ , т. е. возрастание жесткости олигоэфирного сегмента (сдвиг  $T_{\text{мин}}$  в область высоких температур) должно объясняться в первую очередь ограничением конформационного набора цепей, а не динамикой межмолекулярных физических связей. По той же причине возрастает уровень промежуточного плато  $\Delta H_2^2$ , так как упаковка малоподвижных блоков АК при наличии достаточного свободного объема перед их стеклованием обеспечивает этим блокам возможность менее случайного взаимного расположения при  $T < T_c$ . Аналогичным образом дополнительный свободный объем влияет на «замораживание» более гибкого блока. Поскольку резкое ограничение движения подвижного блока происходит при температуре  $< T_c$  на фоне минимального трения со стороны двигающихся элементов молекулярной структуры, упаковка подвижных звеньев оказывается более равновесной, энергетически выгодной и плотной. Это проявляется в росте  $\Delta H_2^2$  конечного плато и  $E_a$  диолов с увеличением  $\alpha$ . Следовательно, в данных олигоэфирах свободный объем при температуре  $> T_c$  и плотность упаковки цепей в стеклообразном состоянии возрастают пропорционально доле разветвленных фрагментов в образце и в зависимости от характера их ветвления. В частности, длина плато  $\Delta H_2^2(\Delta T^\circ)$  зависит от  $\alpha$  нелинейно: отношение  $\Delta T^\circ(\alpha_{20})/\Delta T^\circ(\alpha_{14})$  вдвое превосходит отношение 0,20/0,14, в то время как  $\Delta T^\circ(\alpha_{26})/\Delta T^\circ(\alpha_{20}) \approx 0,26/0,20$ . По данным работы [1], увеличение мольной доли ТМП в реакционной смеси от 0,14 до 0,20 приводит к появлению микросшивок, а изменение дозировки от 0,20 до 0,26 вызывает гелеобразование (макросшивание). Энергия активации сегментальной подвижности существенно возрастает только у  $\alpha_{20}$  и  $\alpha_{26}$ , в химическом составе которых достаточно центров разветвления с  $\gamma \leq 1$ . Можно предположить, что и удлинение плато параметров формы линии ЯМР вызвано изменениями в структуре, которые заметно проявляют себя только при наличии в цепях и росте общего числа узлов с  $\gamma \leq 1$ . Следовательно: а) в образце  $\alpha_{14}$  есть небольшое число центров разветвления с  $\gamma \leq 1$  (наличие у  $\alpha_{14}$  короткого плато  $\Delta H_2^2$ ); при увеличении  $\alpha$  от 0,14 до 0,20 уменьшается относительная доля узлов с  $\gamma \geq 2$ , в том числе линейных молекул; микросшивки, обладающие замкнутым контуром, возникают как побочный продукт образования статистически разветвленных молекул; б) в условиях синтеза формирование сетки можно представить себе как объединение множества дискретных «заготовок» сетки друг с другом в единое целое с помощью небольшого числа дополнительных связей (переход от микросшивок к макросшивке); вследствие этого наблюдается пропорциональный рост  $\alpha$  и  $\Delta T^\circ$  в диапазоне  $0,20 \leq \alpha \leq 0,26$ .

Параметры ЯМР полиуретанового эластомера имеют целый ряд особенностей.  $T_2(\alpha_{33}) \ll T_2(\alpha_0 - \alpha_{26})$ , и при температуре  $> 60^\circ$  наблюдается неэкспоненциальность начального участка спада поперечной намагнченности, которая слабо меняется до  $150^\circ$  (рис. 2, в, г). Населенность  $P_1$  (рис. 2, б) растет от 0,52 (5°) до 0,84 (60°), что соответствует релаксации фрагментов ПОТМГ (подвижные блоки); при дальнейшем росте температуры происходит неожиданное уменьшение  $P_1$  до 0,16, т. е. до уровня суммарной населенности остатков ТМП и ТДИ в образце (малоподвижные блоки).

Минимум  $T_1(\alpha_{33}) > T_{1\min}(\alpha_{26})$  (рис. 1), и функция  $T_1$  — температура имеет перегиб в интервале  $60-150^\circ$ ; отношение  $T_{1\min}/T_2$  составляет величину  $\sim 10^3$  и более чем на два порядка превосходит этот показатель для олигоэфиров, что свидетельствует о резком возрастании роли малых частот в молекулярном движении полиуретана.

В ходе температурной зависимости параметров формы линии (рис. 3) обнаружено одно промежуточное плато  $\delta H$  ( $-70 - -80^\circ$ ,  $\delta H = 6,8 \text{ Гс}$ ) и два промежуточных плато  $\Delta H_2^2$  ( $-60 - -70^\circ$ ,  $\Delta H_2^2 = 17,5 \text{ Гс}^2$ ;  $-90 - -105^\circ$ ,  $\Delta H_2^2 = 26 \text{ Гс}^2$ ). Параметры конечных плато: температура  $\leq -100^\circ$ ,  $\delta H = -9,5 \text{ Гс}$ ; температура  $\leq -120^\circ$ ,  $\Delta H_2^2 = 39,5 \text{ Гс}^2$ .

Значение энергии активации высокотемпературного перехода по  $\delta H$  меньше  $E_a$  низкотемпературного перехода (рис. 4), что может быть связано как со значительной шириной спектра времен корреляции, так и с кооперативным характером движения кинетических единиц, отвечающих за первый переход. Если считать, что в олигоэфирах релаксация протекает в двух «фазах» (малоподвижном и подвижном блоках), которым соответствуют два плато параметров формы линии и два значения времени  $T_2$ , то наблюдаемые минимумы  $T_1$  при температурах  $0-18^\circ$  должны быть обусловлены движением остатков АК и ТМП. Тогда наметившийся перегиб функции  $T_1$  при низких температурах можно связать с релаксацией более гибких диоловых блоков (ненаблюденный минимум  $T_1$  при  $T < -60^\circ$ ). Если рассматривать полиуретан по аналогии с олигоэфирами, то в  $\alpha_{33}$  следует выделить три структурно-кинетических диапазона (три перехода на зависимости  $\Delta H_2^2$  — температура), которым должны соответствовать определенные переходы функции  $T_1$  — температура. Так как ПОТМГ близок по структуре к АК, можно считать, что минимум  $T_1$  при  $T < -10^\circ$  связан с релаксацией подвижного блока полиуретана. Поскольку жесткость малоподвижного блока  $\alpha_{33} \gg \alpha_{26}$  (АК и ТДИ (+ТМП)), при  $T > 200^\circ$  должен быть минимум, обусловленный движением малоподвижного блока полиуретана. Отсюда наличие перегиба  $T_1$  в области  $60-150^\circ$  можно объяснить влиянием на релаксацию молекулярного движения, общего для малоподвижного и подвижного блоков полиуретана.

Интересно отметить, что неэкспоненциальное плато  $T_2(\alpha_{33})$  можно графически получить из температурной зависимости  $T_{22}$  олигоэфиров, если бесконечно увеличивать число ступенек  $T_{22}$  олигоэфиров и уменьшать длину каждой единичной ступеньки. Этот своеобразный «пределный переход» равносителен возрастанию массы релаксирующей частицы до некоторого максимально возможного значения (предела). По-видимому, существуют объемные области сетки, обладающие некоторой эффективной массой и собственной частотой движения в рамках структуры образца. Действительно, увеличение числа остатков ТМП в составе молекулярной цепи способствует росту взаимной корреляции (зависимости) движения заторможенных и подвижных блоков различных ветвей через общую точку — узел разветвления. Распространение корреляции на более удаленные участки цепи способствует росту массы у некоторого единичного релаксатора и понижению собственной частоты его движения. Таким образом, собственная частота движения сеточного релаксатора определяется топологией сетки и динамическими свойствами элементов, из которых она состоит. В то же время динамические свойства малоподвижного и подвижного блоков (в частности, способность к синхронизации того или иного движения) зависят от их строения, взаимного расположения и температуры. При определенном соотношении этих факторов должно происходить перекрывание

спектров молекулярных движений малоподвижного и подвижного (гибкого) блоков. Если частота общего для обоих блоков движения совпадает с собственной частотой хотя бы небольшой коррелированной области сетки, то это вызовет появление и резкое возрастание амплитуды движения данной области сетки (данного релаксатора) как целого, причем с ростом температуры границы этой области способны расширяться в той мере, в какой позволяет строение сетки. Для соблюдения энергетического баланса в системе требуется, чтобы резонансное увеличение амплитуды движения и массы релаксатора компенсировалось понижением частоты его движения  $v'$ , которая в случае значительного нарастания объема сеточного релаксатора окажется много меньше частоты пересекающейся зоны спектров молекулярных движений подвижного и малоподвижного блоков  $v$ . Так как корреляция узлов и междуузлий подразумевает согласование частот движений различных по гибкости блоков и сеточных фрагментов, можно предположить, что выше температуры «размораживания» подвижности сеточных сегментов отдельные моды движений малоподвижного и подвижного блоков должны стремиться к  $v'$ , т. е. к преобразованию частоты и характера своего движения ( $v \rightarrow v'$ ). Это отражается на магнитных процессах (перегиб  $T_1$ , тройной переход на зависимости  $\Delta H_2^2$  — температура), в особенности на скорости поперечной релаксации, которая начинает определяться новым быстрым процессом ( $v'$ ). При  $v' \leq 10^5$  Гц возможно образование неэкспоненциального плато  $T_2$ , причем плато  $T_2$  полиуретана не могло появиться в области неразвитого сегментального движения при  $T < 60^\circ$  (или  $T \leq T_c + 100^\circ$ ). Поскольку ширина спектра медленных движений полиуретана много больше ширины спектра быстрых движений, часть спектра малоподвижного блока оказывается вне зоны быстрой релаксации, определяемой частотой  $v'$ . Поэтому при  $T > 60^\circ$  наблюдается длинная компонента спада поперечной намагниченности, обусловленная отдельными видами движений малоподвижного блока.

Движение фрагментов сетки как целого («сеточных сегментов») должно возникать и в  $\alpha_{20}$ , и в  $\alpha_{26}$ , т. е. в любых системах с заметной долей центров разветвления с  $\gamma \leq 1$ ; однако здесь форма, относительное положение и ширина спектров медленных и быстрых движений различаются не столь значительно, как в полиуретане, а частота коррелированного движения различных блоков и сеточных структур  $v' \gg 10^5$  Гц, причем доля быстрых процессов магнитной релаксации невелика (ступеньки  $T_2$  и  $P_{1,2}$ , отсутствие плато  $T_2$ , несмотря на снижение темпов роста  $T_2$  с температурой, сохранение экспоненциального характера спада поперечной намагниченности в том же диапазоне высоких температур). Это связано с особенностями микро- и макростроения данных олигоэфиров, т. е. с небольшим разбросом в гибкости и с ее высокими абсолютными значениями для любых участков цепей, а также с существенной дефектностью молекулярных сеток  $\alpha_{20}$  и  $\alpha_{26}$ .

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В. С. Смирнову за оказанную помощь при выполнении экспериментальной части настоящего исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

- Суханов П. П., Минкин В. С., Кимельблат В. И., Зыкова В. В., Дорожкин В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25.
- Дериновский В. С., Смирнов В. С., Маклаков А. И. Сборник аспирантских работ. Казань: КГУ, 1972, вып. 2, с. 66.
- Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 40.
- Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 113.
- Германова Г. Б., Кувшинский Е. В., Мозжухина Л. В. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, вып. 11, с. 85.
- Маклаков А. И., Пименов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 107.
- Баженов Н. М., Волькенштайн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 7, с. 1048.
- Маклаков А. И., Пименов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 662.

9. Фаррап Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973,  
с. 86.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
21.VII.1981

NMR STUDY OF BRANCHED OLIGOESTERS AND CROSSLINKED  
POLYURETHANE ELASTOMER

*Sukhanov P. P., Minkin V. S., Kimmel'blat V. I.*

S u m m a r y

The homologous series of branched oligoesters and polyurethane elastomer synthesized with the aid of common trifunctional agent – 1,1,1-trimethylolpropane – have been studied by NMR method. The features of molecular motion of polyurethane were qualitatively shown to be grounded during the stage of branching, but to became specific ones only after the formation of closed network structure with crosslinks of definite minimal rigidity.