

УДК 541.64:539.2

О ПРИРОДЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ЭПОКСИАМИННЫХ СЕТЧАТЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н.,
Ефремова А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.

Импульсным методом ЯМР изучены релаксационные свойства ряда модельных эпоксиполимеров на основе диглицидилового эфира резорцина с различной концентрацией спивок, степени разветвленности и природой узлового фрагмента. При стекловании молекулярное движение в сетчатых полимерах осуществляется сегментами по крайней мере двух типов: узлами с прилегающими фрагментами цепей и соответственно фрагментами цепей.

Сегментальное движение в сетчатых полимерах обычно рассматривают таким же образом, как и в линейных цепях: под сегментом понимают некоторый отрезок линейной цепи. По-видимому, этот подход вполне справедлив для эластомеров. Исследование сетчатых полимеров методом ЯМР [1] показало, что узлы влияют на сегментальное движение только как некий ограничивающий фактор, приводящий к анизотропии сегментального движения. Иными словами, даже в тех случаях, когда узлы проявляют себя, в качестве сегментов рассматриваются только фрагменты цепей.

Анализ температурной зависимости сегментального движения цепей густосетчатых полимеров, где число узлов оставалось постоянным, а менялась только их эффективная функциональность¹, показал [2], что возможен альтернативный подход: в качестве сегмента выступает узел сетки с прилегающими к нему фрагментами цепей. Смысл такого подхода заключается в том, что как и в случае линейных цепей, под сегментом следует понимать топологическую структуру, на которой затухает возмущение. Для линейных полимеров такой структурой является отрезок цепи определенного размера, в случае сеток — любой участок сетки, в том числе и фрагмент, включающий в себя один или более узлов.

С целью более детального выяснения вклада узлов и цепей сетки в сегментальное движение в настоящей работе изучен ряд систем, в которых направленно варьировали длину межузловой цепи, количество, функциональность и химическую природу узлов. Молекулярные движения в полимерах изучали импульсным методом ЯМР [3–7].

Изучены следующие четыре модельные системы: система I — полизэпоксид (ЭП) на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГР) и смеси диаминоциридина (ДАП) с анилином (АН). Замещение ДАП на анилин проводилось в пределах от 0 до 100 мол.% с целью регулирования межузловой цепи. Система II аналогична предыдущей, но вместо ДАП использовали метафенилендиамин (МФДА), что, по данным работы [8], должно способствовать преимущественному образованию поликонденсационной сетчатой структуры. Система III — это ЭП с различным содержанием разветвлений (концов) цепи, полученный на основе ДГР+ДАП с частичным замещением ДГР на фенилглицидиловый эфир (ФГЭ). Замещалось от 0 до 40 мол.% ДГР.

Система IV — отличается от системы III заменой ДАП на диаминопентан. Полагалось, что наличие связей С—С в диаминопентане, около которых возможны вращательные моды движения, приведет к дополнительной неоднородности кинетических

¹ Под функциональностью узла будем понимать число межузловых цепей, отходящих от узла. В рассматриваемом случае узлы могут менять функциональность от 0 (4 молекулы фенилглицидилового эфира, присоединенные к диамину) до 4 (к диамину присоединены 4 молекулы диглицидилового эфира резорцина).

свойств и замене жесткого тетрафункционального узла на два трифункциональных. Встраивание в сетчатую структуру таких гибких «внутриузловых» фрагментов должно позволить регулировать неоднородность кинетических свойств отверженных продуктов. Концентрацию добавки выражали через мольную долю

$$c_m = \frac{[\text{ФГЭ}]}{2[\text{ДГР}] + [\text{ФГЭ}]} \quad (\text{для ФГЭ})$$

$$c_m = \frac{[\text{АН}]}{2[\text{ДАП}] + [\text{АН}]} \quad (\text{для анилина})$$

Исследование выполнено на когерентном лабораторном спектрометре на частоте 17 МГц в интервале 20–210°. Затухание поперечной намагниченности регистрировали по спаду свободной индукции после импульса при 90° и методом Хана. Восстановление продольной намагниченности – с помощью последовательности импульсов при 180–90°. Кривые затухания и восстановления сигнала анализировали в пределах 95%-ной намагниченности. Продольная намагниченность для всех образцов в изученном интервале температур, в пределах 10%-ной погрешности, характеризуется единственным временем продольной релаксации T_1 . Затухание поперечной намагниченности в общем случае оказалось более сложным, представляя собой результат наложения двух компонентов, соответствующих двум лоренцевым или лоренцевой и гауссовой формам линии ЯМР поглощения [9]. Более подвижная группа протонов характеризуется временем T_{2a} , а менее подвижная – T_{2b} , с соответствующими значениями населенностей P_a и P_b ($P_a + P_b = 1$). Обмен намагниченностью между выделенными группами протонов регистрировали по методике Гольдмана – Шена [10].

В ряде образцов был измерен $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь на частотах $10^3 - 10^6$ Гц.

Результаты измерения T_1 и T_2 в образцах систем I и III приведены на рис. 1 и 2. Замена ДГР на ФГЭ приводит к появлению в системе узлов различной функциональности, что сказывается на характере затухания поперечной намагниченности, которая перестает быть экспоненциальной. Такой вид кинетической кривой может быть представлен как суперпозиция двух экспонент с различными значениями T_2 и населенности протонов. Между выделенными группами протонов наблюдается обмен намагниченностью. Так, в образце ДГР+ДАП+ФГЭ с соотношением компонентов 1,2 : 1,0 : 1,6 при 120° характеристическое время такого обмена составляет $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$ с. Наличие подобного обмена свидетельствует о том, что оба значения T_2 характеризуют структурно-кинетическую неоднородность ЭП.

Исходя из развитых ранее представлений о том, что кинетические единицы в густосетчатых полимерах связаны с узлами [2], можно предположить, что кинетическая неоднородность обусловлена появлением узлов различного типа, причем более подвижными являются узлы с меньшей функциональностью.

На рис. 3, а показано, как меняется населенность подвижной фазы при изменении соотношения ДГР : ФГЭ. Как видно, при малых содержаниях ФГЭ ($c_m < 0,15$) населенность подвижной фазы существенно превышает долю протонов, содержащихся в хвостах сетки, количество которых определяется концентрацией ФГЭ. Увеличение концентрации ФГЭ при высоких температурах (кривая 2) приводит к сильному падению населенности подвижной фазы. Таким образом, экспериментальные зависимости нельзя объяснить, исходя из представления о том, что более подвижной единицей является «хвост» сетки, т. е. фрагмент ФГЭ. Вместе с тем эти данные находят простое истолкование в предположении, что

Населенность фаз для сеток различного строения (система I)

c_m	фрагментов ФГЭ	Населенность			
		узлов сетки с функциональностью			
		0	0+1	0+1+2	0+1+2+3
0,1	0,121	0,0001	0,0045	0,0635	0,3697
0,2	0,235	0,0020	0,0321	0,2004	0,6166
0,4	0,442	0,0302	0,1999	0,5559	0,8859

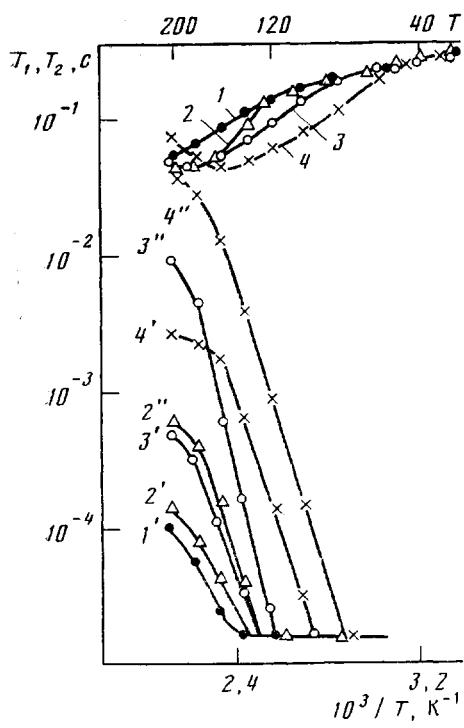


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости времен T_1 (1-4), T_2 (1'), T_{2a} (2''-4''), T_{2s} (2'-4') от обратной температуры для системы I с мольной долей замещения ДГР на ФГЭ. $c_m=0$ (1, 1'); 0,1 (2-2''); 0,2 (3-3''); 0,4 (4-4'')

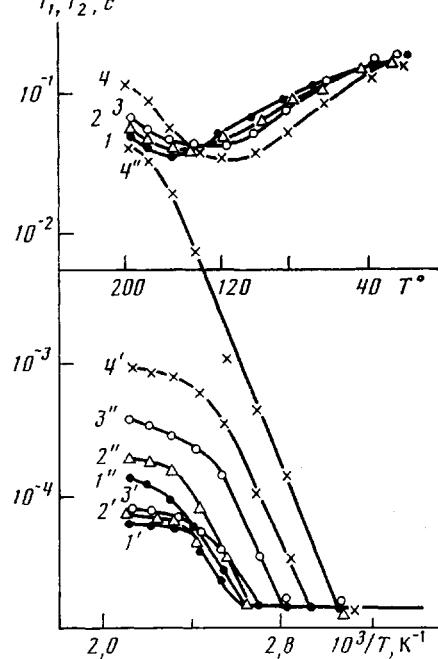


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времен T_1 (1-4); T_{2a} (1''-4''), T_{2s} (1'-4') от обратной температуры для системы II с мольной долей замещения ДГР на ФГЭ. $c_m=0$ (1-1''), 0,1 (2-2''); 0,2 (3-3''); 0,4 (4-4'')

более подвижным элементом в сетке является менее функциональный узел.

В таблице приведены расчетные значения населенности сегментов, представляющих собой узлы различной функциональности. Расчет населенности протонов в i -функциональном узле сетки h_i проводили по формуле

$$h_i = f_i \frac{4!}{i!(4-i)!} (1 - c_m)^i c_m^{4-i},$$

где

$$f_i = \frac{47 - 3i}{47 - 12(1 - c_m)},$$

полученной из простых статистических соображений [11].

Как следует из сопоставления данных эксперимента с расчетом, более подвижными кинетическими единицами следует признать наименее функциональные узлы: в случае $c_m=0,1$ это все, кроме четырех функциональных, при $c_m=0,2$ узлы 0+1+2-функциональные, при $c_m=0,4$ узлы 0+1-функциональные.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры разница в подвижности различных кинетических единиц меняется. Поэтому изменяется и соотношение между их вкладом в населенность более и менее подвижных фаз.

Анализ данных таблицы показывает, что вероятным становится следующее предположение. При значениях $c_m=0,1$ и $0,2$ более подвижной структурой являются узлы с функциональностью <4 , при $c_m=0,4$ — узлы с функциональностью <3 .

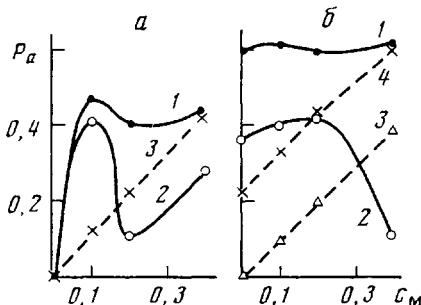


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость доли наиболее подвижных протонов P_a для композиций ДГР+ДАП+ФГЭ (а) и ДГР+диаминопентан+ФГЭ (б) от мольной доли c_m замещения ДГР на ФГЭ при температурах $T_c + 10^\circ$ (1) или 200° (2). Штриховые линии – расчетные доли протонов ФГЭ (3), ФГЭ+диаминопентан (4)

Рис. 4. Зависимости времен T_1 (а) и T_2 (б) от обратной температуры для различных систем: 1 – ДГР+ДАП; 2 – ДГР+МФДА; 3 – ДГР+ДАП+АН (0,5); 4 – ДГР+МФДА+АН (0,5); 5 – ДГР+ДАП+АН (0,9); 6 – ДГР+МФДА+АН (0,9); 7 – ДГР+АН (1). В скобках даны значения мольной доли замещения диамина на анилин

Если сопоставить полученные результаты с данными, приведенными на рис. 1, то можно приблизительно охарактеризовать каждый из типов узлов (сегментов) своим значением T_2 : при высоких температурах четырехфункциональному узлу отвечают кривые 1' и 2', трехфункциональному – 2'' и 3', двухфункциональному – 3'' и 4'; кривая 4'' отвечает 0- и однофункциональному узлу. При низкой температуре четырехфункциональный узел соответствует кривым 1'–3', трехфункциональный – кривым 2'' и 4', кривые 3'' и 4'' описывают подвижность 0 – двухфункциональных узлов.

Аналогично объясняются данные, полученные для системы II, т. е. с отвердителем диаминопентаном. Особенностью этой системы является наличие двух типов подвижных единиц даже в том случае, когда отсутствуют свободные концы, т. е. функциональность всех узлов одна и та же. Как и в предыдущем случае, в системе II имеется обмен намагниченностью, характеристическое время которого для образца ДГР+диаминопентан+ФГЭ (соотношение компонент 1,6 : 1,0 : 0,8) при 120° составляет $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$ с. Наличие обмена намагниченностью свидетельствует о справедливости выделения двух фаз протонов в системе II. Данные о населенности этих фаз приведены на рис. 3, б.

Можно предположить, что появление подвижной фазы в полимере с тетрафункциональными узлами (в отсутствие ФГЭ) обусловлено наличием гибкой цепи диаминопентана. Действительно, хорошо известно [12], что фрагмент из пяти метиленовых групп является весьма подвижным элементом. Однако экспериментальное значение населенности (0,36 при низкой и 0,60 при высокой температуре) существенно превышает расчетное количество протонов в данной группировке (0,24). Это дает основание предположить наличие топологических неоднородностей в структуре сетки, малых циклов, образованных эпоксидным олигомером. Наличие подобной циклизации является хорошо установленным фактом [11, 13]. Введение в систему ФГЭ существенно не меняет населенности подвижных фрагментов, однако как и в предыдущем случае (отвердитель ДАП), эта величина значительно выше, чем населенность фрагментов ФГЭ. Таким образом, и в данной системе нельзя принимать линейный отрезок цепи за сегмент. Интенсивный рост подвижности в системе II связан именно с введением ФГЭ, т. е. с понижением функциональности

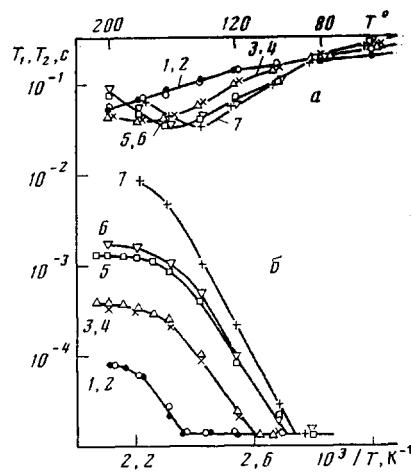


Рис. 4

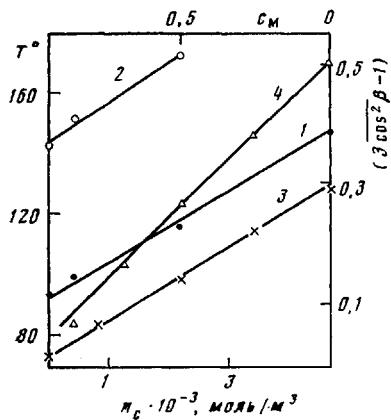


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость температур начала роста $T_{c\alpha}$ (1), минимума T_m (2), стеклования T_c (3) и параметра $(3 \cos^2 \beta - 1)$ от плотности спивки n_c для композиции ДГР+ДАП+АН. T_c по данным дилатометрии и методика подсчета n_c образцов взяты из работы [8]

Рис. 6. Зависимость логарифма частот корреляции v_c и диэлектрической релаксации v_d от обратной температуры для композиций ДГР+ДАН+АН с мольной долей замещения ДАП на АН 1 (1); 0,9 (2); 0,5 (3).
а — T_1 ; б — T_2 ; в — диэлектрические измерения

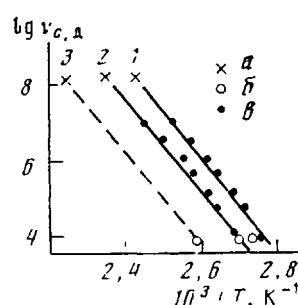


Рис. 6

узлов сетки. Более того, при концентрации ФГЭ, соответствующей значению $c_m=0,4$, населенность более подвижной фазы падает до 0,1. Такое низкое значение может быть связано только с тем, что основной вклад в структурные элементы этой фазы вносят 0- и однофункциональные узлы.

Сравнение данных, приведенных на рис. 1 и 2, показывает, что хотя введение гибкого фрагмента цепи в узел сетки и снижает температуру стеклования, но существенно не влияет на подвижность (при сравнимых температурах). Влияние хвостовых цепей ФГЭ оказывается значительно более сильным, на фоне которых уже практически не видно движений гибкого фрагмента узла (T_2 для кривой 4' значительно больше T_2 для кривой 1'', характеризующей в основном подвижность фрагмента — $(\text{CH}_2)_5$).

Таким образом, рассмотренные данные по подвижности модельных сетчатых полимеров дают основание считать, что сегментом, ответственным за стеклование в исследованных эпоксидных сетчатых полимерах, является узел с прилегающими к нему фрагментами цепи, причем функциональность узла оказывает определяющее влияние на его подвижность.

Кривые зависимости T_2 от температуры (рис. 1, 2) проявляют тенденцию к запределиванию при повышении температуры. По-видимому, при больших частотах движения в данных системах сказывается влияние узлов на анизотропию движения межузловых цепей [1]. Наиболее ярко этот эффект должен проявиться в том случае, когда исследуется зависимость T_2 от длины цепи.

Это исследование было проведено на системе ДГР + ДАП (МФДА) + АН, где варьировали концентрацию анилина и тем самым длину цепи сетки при неизменной функциональности (4) узлов.

На рис. 4 представлены результаты исследования спада намагниченности в подобных системах. Наличие единственного значения T_2 в таких образцах позволяет считать, что молекулярное движение в системе может быть охарактеризовано практически спектром с одним наивероятнейшим значением частоты корреляции.

Из сравнения кривых на рис. 4 следует, что отношение T_1/T_2 при температуре минимума T_1 много больше 1,6. Согласно данным работы [14], это свидетельствует о существовании спектра частот корреляции v_c молекулярного движения. Наличие единственного значения T_2 в этих образ-

дах позволяет считать, что такой спектр является единственным. Увеличение межузловой цепи в 10 раз при увеличении мольной доли c_m бифункционального анилина до 0,9 приводит (рис. 5) к монотонному уменьшению температуры сужения линии ЯМР поглощения T_c^a (температуры начала роста T_2) [15]. Аналогично меняется (рис. 5) температура T_m минимума T_1 . Характер изменения этих температур подобен концентрационной зависимости температуры стеклования T_c , взятой из работы [16]. Оценка наивероятнейших значений частот корреляции v_c из условия минимума T_1 ($\omega_{T_1} \approx 0,616$) и сужения линии ЯМР поглощения [17] (начала роста T_2), а также времен диэлектрической релаксации ($\omega_{T_d} \approx 1$) приводит к близким значениям. Характер температурных зависимостей $\lg v_{c,d}$ оказывается практически линейным и одинаковым для образцов с разной густотой спшивок (рис. 6). Энергия активации E_a молекулярного движения ~ 230 кДж/моль. Эти данные удовлетворительно согласуются с результатами оценки E_a для аналогичных систем, изученных в работах [18, 19].

При повышенных температурах рост T_2 с температурой для спищих структур оказывается ограниченным. На кривых наблюдается плато. Значение T_2 на плато $T_2^{пл}$ уменьшается с густотой спшивки. Как следует из теории ЯМР [9] и данных работы [1], появление плато на температурных зависимостях T_2 для спищих структур обусловлено наличием анизотропии вращательного движения межузловых фрагментов. Величина $T_2^{пл}$ оказывается [1]

$$T_2^{пл} = \frac{3,34}{\gamma [\Delta H_0^2]} (3 \overline{\cos^2 \beta} - 1)^{-1},$$

где γ — гиромагнитное отношение, ΔH_0^2 — второй момент линии ЯМР поглощения для жесткой решетки, который может быть выбран по данным работы [17], β — угол между вектором, соединяющим данные узлы. Ориентация последнего в образце по отношению к направлению вектора напряженности магнитного поля считается изотропной.

Для модели свободносочлененной цепи величина $(3 \overline{\cos^2 \beta} - 1)^{-1}$ пропорциональна относительной длине $Z_{отн}$ межузлового расстояния [1]. Из рис. 1 видно, что между мольной концентрацией узлов n_c , рассчитанной из соотношения компонентов системы и величиной $(3 \overline{\cos^2 \beta} - 1) \sim \frac{1}{Z_{отн}}$ существует линейная зависимость, что свидетельствует, вероятно, о применимости модели свободносочлененной цепи.

Таким образом, характер изменения температурных зависимостей T_2 заставляет полагать, что размораживание молекулярной подвижности в системах III и IV обусловлено активацией вращательных мод движения в межузловых цепях. Наличие пространственных тетрафункциональных узловых фрагментов из молекул ДАП с ростом температуры приводит к ограничению конформационного набора межузловой цепи и тем самым к появлению анизотропии движения межузловой цепи.

Замена ДАП на МФДА не приводит к заметным изменениям релаксационных параметров T_1 и T_2 .

Резюмируя результаты исследования, необходимо отметить, что в сетчатых полимерах в общем случае следует принципиально различать два типа сегментов: фрагменты межузловых цепей и узлы с прилегающими к ним фрагментами цепей. В эластомерах с малой концентрацией узлов определяющую роль играют первые, в более густых сетках — вторые. В том случае, когда подвижности этих двух типов сегментов сильно различаются, их удается наблюдать одновременно (система II в отсутствие ФГЭ). Когда же эта разница несущественна (система II при наличии ФГЭ, за счет чего подвижность узлов выросла и стала сопоставима с подвижностью пентаметилового фрагмента, и система III), то сегменты и не проявляют себя как различные: в системе III спад намагниченности описывается одним экспоненциальным законом, в системе II в при-

существии ФГЭ фазы с разной подвижностью относятся к узлам разного типа, а не к разным сегментам — цепному или узлу сетки.

Выполненные до настоящего времени исследования [1, 2] и настоящая работа не выявили объектов, в которых имело бы место коррелированное движение узлов, поскольку в изученных системах оказалась достаточно высокой гибкость межузловой цепи. Вместе с тем именно релаксационный подход дает возможность физически обосновать классификацию сетчатых полимеров по концентрации узлов. Принятая в настоящее время классификация физически не обоснована, поскольку базируется на произвольно выбранном числе: редкие сетки с концентрацией узлов $<10^{20}$ узлов/см³, при более высокой концентрации — густые сетки. Подобная классификация полностью игнорирует гибкость межузловой цепи. С точки зрения развивающихся нами представлений густыми сетками следует называть такие, в которых имеет место коррелированное движение двух или более узлов. К сожалению, экспериментально такие сетки пока не выявлены.

Отметим, что с изменением эффективной функциональности изменяется также температура стеклования, хотя при этом речь идет о размораживании одной и той же кинетической единицы (рис. 1 и 2). Такое поведение связано с изменением топологии системы и, как следствие, с микровязкостью среды, в которой движется этот кинетический элемент. Связь между топологией сегмента и микровязкостью легко усматривается в рамках представлений Чомпфа [20] о том, что каждый элемент топологической структуры может быть охарактеризован определенным значением инкремента свободного объема. Связь же между величиной локального свободного объема и микровязкостью очевидна. Следовательно, свой вклад в T_c вносят узлы любой функциональности, а не только четырехсвязные, как это утверждается в работе [19].

Такое представление в первом приближении должно привести к линейному росту T_c с увеличением числа узлов. Именно это и заложено в известные аддитивные схемы для расчета T_c сетчатых полимеров [21, 22].

ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2229.
2. Тарасов В. П., Смирнов Ю. Н., Ерофеев Л. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2379.
3. Федотов В. Д., Чернов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 216.
4. Assink R. A. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 262.
5. Kunert K. A., Chodak I., Ranachowski J., Pislewski N. Polymer Bull., 1980, v. 3, № 8/9, p. 449.
6. Lind A. C. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 241.
7. Дериновский В. С., Закиров И. Н., Ланцов В. М., Волков В. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2390.
8. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.
9. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 35.
10. Goldman M., Shen L. Phys. Rev., 1966, v. 144, № 1, p. 321.
11. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Химия, 1980.
12. Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. Л.: Химия, 1972, с. 373.
13. Тополкаров В. А., Ошмян В. Г., Мисиченко В. П., Зеленецкий А. М., Прут Э. В., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
14. Linch L. J., Marsden K. M., Glorge E. P. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 12, p. 5673.
15. Маклаков А. И., Пименов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 24, № 1, с. 107.
16. Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1958.
17. Григорьев В. П., Ланцов В. М., Маклаков А. И., Ланцова А. А. Физика твердого тела, 1967, т. 9, с. 3635.
18. Banks L., Ellis B. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 6, p. 1055.
19. Саломатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. Н., Владимиров Л. В., Ошмян В. Г., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 179.
20. Chomppff A. J. In: Polymer Networks/Ed. by Chomppff A. J., Newman S. N. N. Y.: Plenum Press, 1971, p. 145.

21. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Шеголеевская Н. А., Маршалкович А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 56.
22. Becker R. Plaste und Kautschuk, 1973, В. 20, № 5, S. 809; 1975, В. 22, № 5, S. 790.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
3.XII.1984

Отделение Института химической физики
АН СССР

ON THE NATURE OF MOLECULAR MOTIONS IN EPOXYAMINE NETWORK GLASSY POLYMERS

Zakirov I. N., Lantsov V. M., Derinovskii V. S., Smirnov Yu. N.,
Yefremova A. I., Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

S u m m a r y

The relaxational properties of some model epoxy polymers on the basis of resorci-ne diglycidyl ester having various concentration of crosslinks, degree of branching and the nature of crosslink fragment have been studied by impulse NMR method. During glass transition at least two types of segments participate in molecular motion of net-work polymers: crosslinks with close chain fragments and chain fragments.