

УДК 541.64:536.7:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ЯМР

Гасилова Е. Р., Котелянец Н. П., Липимаа Э. Т.,
Мяги М. Я., Семенова Л. С., Шевелев В. А.

Исследованы протонные магнитные релаксационные свойства и спектры высокого разрешения ЯМР ^{29}Si в сшитых полимер-олигомерных композициях на основе диановой эпоксидной смолы и силоксановых модификаторов. Показано, что циклический метилфенилсилоxсан, вступая в реакцию путем раскрытия циклов, встраивается в образующуюся сетку, что приводит к изменению релаксационных характеристик сшитой матрицы. Эпоксидные композиции, модифицированные циклическими метилфенилсилоxсанами, представляют собой микрогетерогенные системы. Исследованы процессы спин-диффузионного обмена намагниченностью между микродоменами дисперской фазы модификатора и эпоксидной матрицей, определены константы скорости обмена и оценены размеры доменов.

Модификация эпоксидных смол низкомолекулярными каучуками с целью повышения ударной прочности и улучшения других физико-механических характеристик отверженных систем является широко распространенным приемом [1–5]. Поэтому исследование влияния модификаторов на структуру и релаксационные свойства таких систем представляет существенный интерес. Использование спектральных и релаксационных методов ЯМР позволяет получить информацию о химических реакциях в системе, о фазовой структуре, молекулярной подвижности компонентов, густоте и однородности сетки сшитых полимерных композиций [3, 5].

В настоящей работе эти методы применены при исследовании композиционных систем на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемой додециленянтарным ангидридом (ДЯА), и метилфенилсилоxсановых модификаторов: реакционноспособного циклического (смесь циклов с различным числом звеньев) со средней $M=590$ (МФСЦ) и химически инертного линейного (МФСЛ) с концевыми метильными группами и $M=1300$.

Концентрацию МФСЦ в системе варьировали от 30 до 128 вес. ч. при содержании ДЯА 65–85 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы ЭД-20. Отвержение композиций проводили в присутствии катализатора 2,4,6-трист-диметиламинометилфенола (ТАФ), ступенчато повышая температуру вплоть до 200°. Для отверженных образцов с помощью спектрометра ЯМР СХР-200 фирмы «Брукнер» получены спектры высокого разрешения ядер ^{29}Si в твердой фазе при частоте резонанса 39,75 МГц и частоте вращения образца под магнитным углом 5000 Гц. Число накоплений интерферограмм составляло $(12\text{--}45)\cdot10^3$. Образцы приготавливали измельчением пленок. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов в лабораторной и вращающейся системе координат (соответственно T_1 и \bar{T}_{10}) измеряли с помощью импульсного релаксометра с цифровым отсчетом амплитуды сигналов, работающего при частоте резонанса протонов 18,6 МГц и величине ВЧ- поля импульса $H_1=21$ Гс. Измерены спады во времени сигналов свободной индукции протонов (ССИ) и определены параметры затухания для составляющих ССИ. Исследован спин-диффузионный обмен намагниченностью между компонентами системы по методу Гольдмана – Шена [7].

Зависимости T_1 от температуры для исходных компонентов и для отверженных немодифицированных и модифицированных систем приведены на рис. 1. Их сравнение показывает, что низкотемпературные области минимумов T_1 обусловлены локальными типами движений смолы

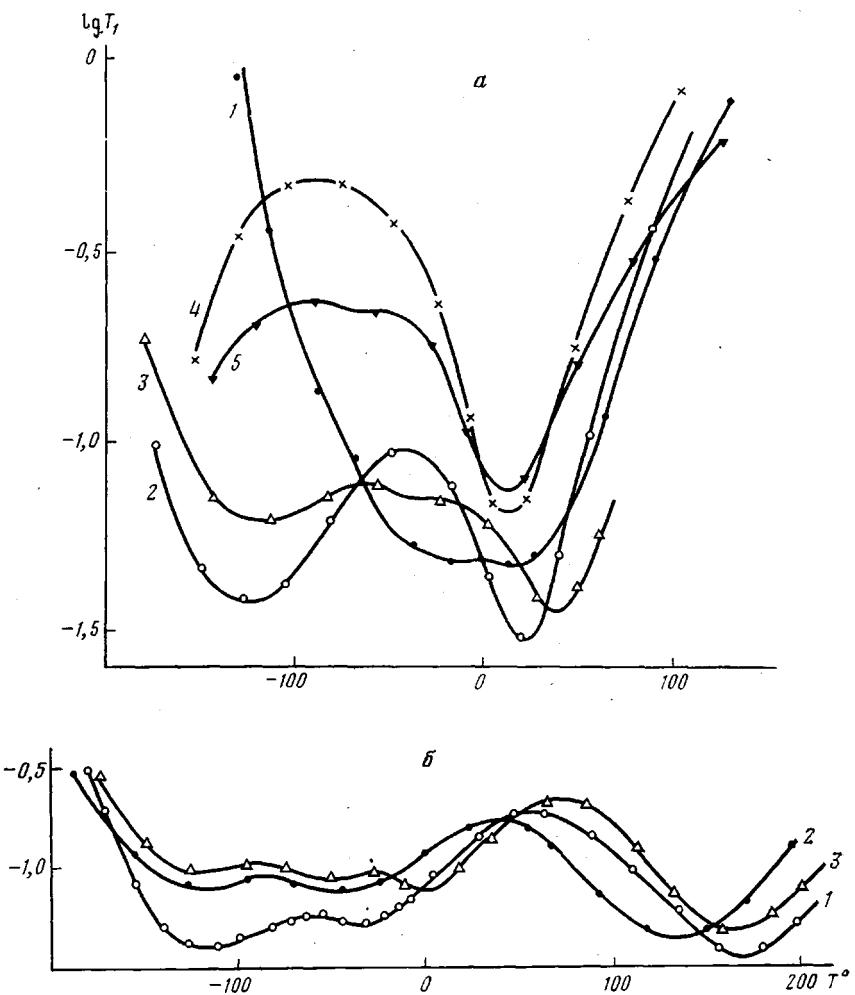


Рис. 1. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 исходных материалов (а) и отверженных систем (б). а: 1 – смола ЭД-20, 2 – отвердитель ДЯА, 3 – неотверженная смесь ЭД-20 – ДЯА, 4 – модификатор МФСЦ, 5 – модификатор МФСЛ; б: 1 – ЭД-20 : ДЯА : ТАФ = 100 : 68 : 7,6; 2 – ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ = 100 : 67,8 : 7,4 : 56,8; 3 – ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЛ = 100 : 67,8 : 7,4 : 49,4

и отвердителя. Основываясь на данных по спин-решеточной релаксации в полимерах, содержащих в основной или боковых цепях фрагменты, аналогичные по химическому строению диановной группировке эпоксидной смолы или алкенильному радикалу ДЯА [8], можно утверждать, что указанные области минимумов T_1 обусловлены вращательной подвижностью метильных групп в диапазонных фрагментах (-40°) и метильных групп алкенильногорадикала отвердителя (-120°). Подвижность метильных групп в МФСЦ и МФСЛ проявляется в виде снижения времени T_1 в области температур $<-100^\circ$ (минимум T_1 лежит при $\approx -190^\circ$).

Внутримолекулярная подвижность в молекулах исходных веществ и вращение молекул как целого обуславливает появление минимумов T_1 при температурах $>0^\circ$. После отверждения систем процесс этого типа (при 10°) наблюдается только для образцов, содержащих химически инертный МФСЛ, которые визуально гетерогенны (мутны), что указывает на выделение МФСЛ в отдельную фазу.

Высокотемпературные минимумы T_1 в отверженных системах связаны с подвижностью сегментального типа. Вследствие фазового разделения системы и химической инертности МФСЛ последний не влияет на образование сетчатой структуры и практически не пластифицирует матрицу. В результате область сегментального минимума T_1 для композиций, содержащих МФСЛ, находится при той же температуре, что и в немоди-

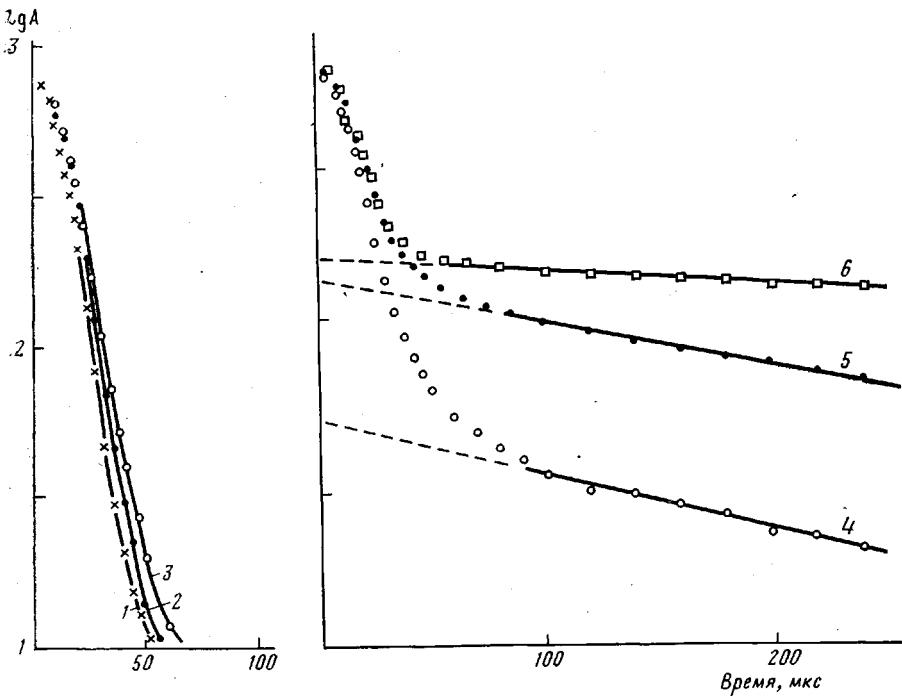


Рис. 2. Зависимости амплитуды ССИ от времени при 20° для системы ЭД-20:ДЯА: ТАФ=100:64,9:2,1 (1), а также для систем на этой основе, содержащих МФСЦ (2-5) и МФСЛ (6) в количестве 31,3 (2); 52,6 (3); 83,7 (4); 128 (5) и 83,9 вес. ч. на 100 вес. ч. ЭД-20 (6)

фицированной системе. Напротив, химически активный МФСЦ, способный встраиваться в образующуюся сетку и приводить как к увеличению кинетической гибкости цепей между узлами, так и к уменьшению густоты сетки, вызывает смещение сегментального минимума T_g в сторону низких температур. Отметим также отсутствие для системы, модифицированной МФСЦ, области минимума T_g , характерной для гомофазы этого модификатора, и визуальную гомогенность (прозрачность) образцов.

Кривые ССИ при 20° для исходной отверженной матрицы и той же системы, модифицированной МФСЦ, при различных концентрациях последнего приведены на рис. 2. В системах с содержанием МФСЦ > 50 вес. ч. ССИ имеет двухкомпонентный характер. Медленно спадающая составляющая сигнала может быть отнесена к подвижной фазе модификатора. Аналогичный вид имеет кривая ССИ для системы, содержащей химически инертный МФСЛ. При содержании МФСЦ ≤ 50 вес. ч. системы, по-видимому, гомогенны. Однако при повышении температуры наблюдается появление медленно спадающей части ССИ, свидетельствующее о неоднородности структуры сетки. Можно полагать, что более подвижные (менее спиртовые) области содержат химически связанный модификатор. При содержании 84 и 128 вес. ч. МФСЦ можно говорить о микрофазовом разделении систем, поскольку они сохраняют прозрачность. Доля протонов медленно спадающего компонента ССИ для образцов, содержащих 84 и 128 вес. ч. МФСЦ, при 20° составляет соответственно 0,07 и 0,20, что заметно ниже доли протонов модификатора в этих системах, рассчитанной по исходному составу реакционной смеси и равной соответственно 0,27 и 0,36. Это указывает на иммобилизацию значительной части модификатора путем его химического встраивания в образующуюся сетку либо за счет распределения его в сетке на молекулярном уровне как пластификатора.

О возможности частичной иммобилизации модификатора вследствие образования сольватных связей свидетельствует тот факт, что определенная в тех же условиях по ССИ доля протонов химически инертного МФСЛ в образце с 84 вес. ч. этого олигомера составляет 0,23 по сравне-

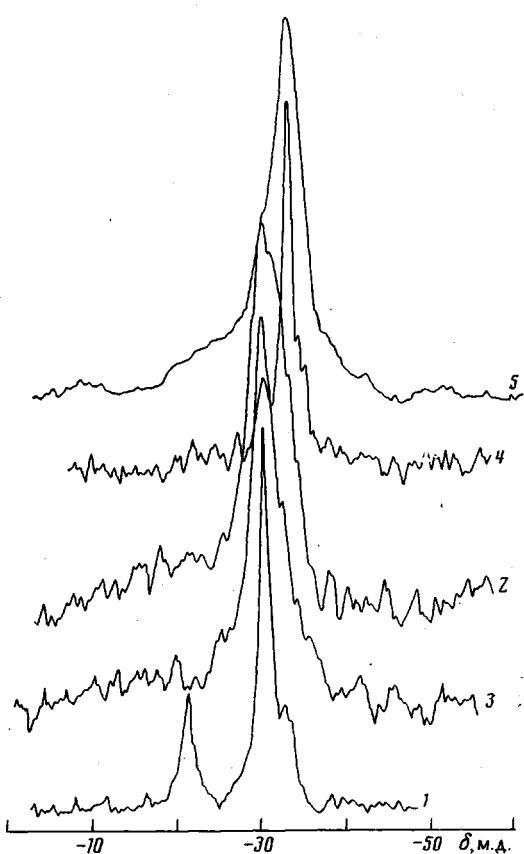


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЯМР ядер ^{29}Si : 1 – МФСЦ (жидкая смесь разнозвездных пиклов); 2–5 – отвержденные образцы, содержащие 31,3 (2) и 84,6 вес. ч. МФСЦ (3), 85 вес. ч. МФСЦ-3-цис (4, 5) на 100 вес. ч. ЭД-20. Хим. сдвиги в м. д. от ТМС

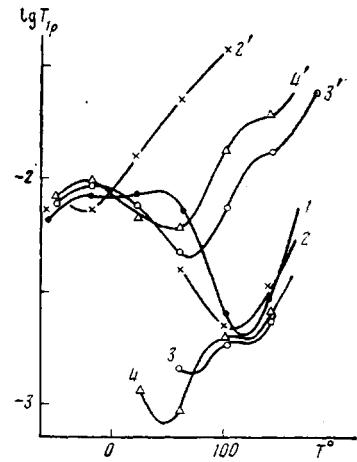


Рис. 4

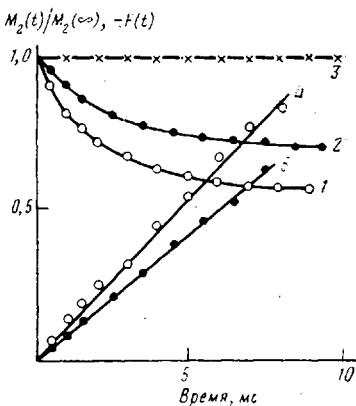


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат $T_{1\rho}$ для систем ЭД-20 : ДЯА : ТАФ = 100 : 64,9 : 2,1 (1); ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЛ = 100 : 64,9 : 2,1 : 83,9 (2, 2'); ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ = 100 : 64,9 : 2,1 : 84 (3, 3'); ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ = 100 : 64,9 : 2,1 : 128 (4, 4'). 2–4 – для быстро, 2'–4' – для медленно релаксирующих компонентов

Рис. 5. Относительное изменение намагниченности фазы модификатора при обмене с матрицей при 20° для систем ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ = 100 : 64,9 : 2,1 : 84 (1); ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЦ = 100 : 64,9 : 2,1 : 128 (2); ЭД-20 : ДЯА : ТАФ : МФСЛ = 100 : 64,9 : 2,1 : 83,9 (3), а также зависимости $F(t)$ для систем 1 и 2 (кривые 4 и 5 соответственно)

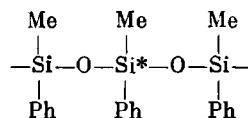
нию с 0,28, рассчитанной по составу. В исследуемых системах отвердитель ДЯА является одновременно растворителем для МФСЦ. Отсутствие или малое количество отвердителя в системе ведет к выделению модификатора в отдельную фазу даже при содержании его <50 вес. ч. Выделение самого отвердителя в отдельную фазу происходит лишь при значительном превышении его содержания по сравнению со стехиометрическим соотношением. Отметим также, что в присутствии катализатора ТАФ происходит спшивание смолы ЭД-20 за счет собственных функциональных групп. Этот процесс идет, по-видимому, и при наличии отвердителя.

В модифицированных системах доля протонов, приходящаяся на подвижную часть, условно называемую фазой модификатора, при повышении температуры возрастает. Для систем с 84 и 128 вес. ч. МФСЦ при 80° указанная доля составляет соответственно 0,42 и 0,57, т. е. превышает расчетные по составу значения. Это, во-первых, указывает на наличие

вклада в медленно спадающую часть ССИ от протонов молекул смолы и отвердителя, входящих в состав слабо спищих областей матрицы, содержащих модификатор (как свободный, так и химически связанный); во-вторых, свидетельствует о том, что сложная по составу подвижная фаза обладает широким спектром времен корреляции. В системе, содержащей химически инертный МФСЛ, доля протонов подвижной фазы при 80° соответствует расчетной по составу.

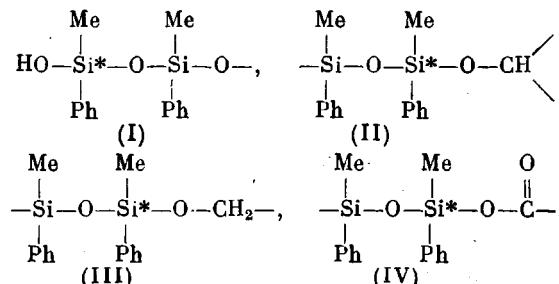
Спектры ЯМР высокого разрешения ядер ^{29}Si в отверженных модифицированных системах и жидком МФСЦ (рис. 3) были измерены с целью исследования путей химического превращения циклического модификатора в системе эпоксидная смола — отвердитель и установления природы медленно спадающего компонента ССИ. Спектр жидкого МФСЦ (смесь разнозвенных циклов не кристаллизуется) свидетельствует о том, что исходный модификатор наряду с трехчленными циклами (хим. сдвиг $-21,1$ м.д. от ТМС) содержит четырехчленные циклы ($-30,7$ м.д.), а также циклы с числом звеньев ≥ 5 (общий сигнал при $-33,4$ м.д.) [9, 10]. Содержание различных циклов соответствует отношению интенсивностей сигналов $1 : 3 : 1$.

На рис. 3 также приведены спектры образцов, отверженных в присутствии 31 и 85 вес. ч. МФСЦ. Отсутствие в этих спектрах сигнала при $-21,1$ м.д. позволяет считать, что практически все трехчленные циклы раскрыты [9–11]. При их раскрытии происходит смещение сигналов от центральных атомов Si* во фрагментах



и перекрывание их со спектральными линиями раскрытых и нераскрытых четырех- и пятизвенных циклов, дающее в результате интенсивный усиленный сигнал с вершиной при $-(30,8-31,2)$ м.д. Определить полноту раскрытия четырех- и пятизвенных циклов не представляется возможным вследствие перекрывания сигналов в области $-(30-36)$ м.д. Вместе с тем в образце, содержащем 85 вес. ч. МФСЦ, более четко проявляются максимумы при $-30,8$ и $-33,3$ м.д., т. е. в области сигналов нераскрытых четырех- и пятизвенных циклов в жидком МФСЦ. Существование для того же образца медленно спадающего компонента ССИ протонов служит указанием на выделение непрореагировавших (преимущественно четырех- и пятизвенных) молекул МФСЦ в отдельную микрофазу.

Сигналы от ядер нецентральных атомов Si* раскрытых циклов, вступивших в реакцию с молекулами смолы или отвердителя и образовавших фрагменты типа



расположены в области хим. сдвигов, меньших -30 м.д. (для фрагментов I–III в диапазоне $-(20-30)$ м.д., а для фрагмента IV ниже -21 м.д.) [11]. На спектре образца с 31 вес. ч. МФСЦ четко видно плечо в области $-(11-25)$ м.д., обусловленное перекрыванием сигналов атомов Si* в перечисленных выше фрагментах.

Чтобы исключить мешающие сигналы, перекристаллизацией из исходной смеси была выделена фракция, содержавшая $>80\%$ трехчленных

циклов в *цис*-конфигурации (МФСЦ-3-*цис*) с температурой плавления кристаллов 99,5°. Контроль состава данной фракции проведен по спектрам ПМР высокого разрешения при 112°.

Спектр высокого разрешения ядер ^{29}Si при разных уровнях интегрирования шумов в отверженном образце, содержащем 85 вес. ч. МФСЦ-3-*цис* на 100 вес. ч. ЭД-20, представлен на рис. 3. Для этого образца наблюдается сдвиг интенсивного спектрального пика к $-(33,7-33,8)$ м.д. и сохранение относительно слабого сигнала при $-30,6$ м.д. Сравнение спектров показывает, что сигнал при $-33,7$ м.д. связан с центральным атомом Si^+ в раскрытии трехчленных циклах, поскольку отсутствует сигнал при $-21,1$ м.д. Сигнал при $-30,6$ м.д. связан, вероятно, с примесными нераскрытыми четырехзвенными циклическими молекулами, находящимися в выделившейся микрофазе. Сигналы при $-(34,7-35,5)$ м.д. относятся к центральным атомам Si^+ раскрытии примесных циклов, химически связанных с молекулами смолы или отвердителя (встроенных в сетку или образующих привески). О химической связи молекул МФСЦ-3-*цис* свидетельствует также наличие в спектре области перекрывающихся сигналов в диапазоне $-(8-28)$ м.д., относящихся к атомам Si^+ типа I-IV.

Таким образом, трехчленные циклы практически полностью вступают в реакцию, тогда как менее реакционноспособные четырех- и пятизвенные циклические молекулы при большом содержании модификатора выделяются преимущественно в отдельную фазу, обусловливая появление медленно спадающего компонента ССИ протонов. Вместе с тем параметр релаксации T_2 этого компонента сигнала значительно меньше, чем T_2 чистого жидкого модификатора (соответственно 1,1 и 27,8 мс), что указывает на заторможенный характер движения молекул модификатора в микродоменах его фазы.

Кривые восстановления намагниченности в лабораторной системе координат для системы, где по ССИ наблюдается микрофазовое разделение, описываются до температур 100–120° единственной экспонентой с постоянной времени T_1 . Это свидетельствует о быстром спин-диффузионном обмене намагниченностью между подвижной фазой модификатора и сущей эпоксидной матрицей, который эффективно выравнивает скорости релаксации обеих фаз.

Времена спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат на порядок меньше, чем в лабораторной системе координат, а их обратные значения соизмеримы со скоростью спин-диффузионного обмена. Поэтому кривые релаксации от комнатных температур и выше описываются суперпозицией двух составляющих с коротким и длинным временами релаксации $T_{10\text{ к}}$ и $T_{10\text{ дл}}$. Зависимости этих величин от температуры приведены на рис. 4. Для систем с МФСЦ указанные зависимости имеют по две области минимума (условие минимума $T_{10} - \omega_c = 0,5$), одна из которых по температурному положению совпадает с областью минимума T_{10} для немодифицированной матрицы, а положение другой зависит от концентрации модификатора. Такой ход наблюдаемых зависимостей свидетельствует, во-первых, о гетерогенности модифицированных систем и наличии спин-диффузионного обмена между микрофазой модификатора и матрицей; во-вторых, о том, что матрица сама неоднородна по структуре и содержит области, близкие по подвижности структурных фрагментов сетки к немодифицированной системе, и более подвижные (с меньшей плотностью спивки) участки, содержащие химически встроенный модификатор. Наличие областей с различной плотностью спивки способствует выделению микрофазы модификатора (нераскрытых циклов) в менее спитых областях эпоксидной матрицы [12].

Для образца с инертным МФСЛ на температурных зависимостях $T_{10\text{ к}}$ и $T_{10\text{ дл}}$ обнаруживается по одной области минимума. Минимум $T_{10\text{ к}}$ близок по температурному положению к минимуму для немодифицированной матрицы, а область минимума $T_{10\text{ дл}}$ соответствует области релаксации МФСЛ в жидкой гомогенной фазе. Это указывает на сегрегацию компонентов системы и отсутствие обмена намагниченностью между фазами.

Последнее связано с образованием крупных доменов химически инертного МФСЛ.

Скорость спин-диффузионного обмена между эпоксидной матрицей и фазой модификатора определена с помощью метода Гольдмана – Шена [7]. Решения системы дифференциальных уравнений [13], описывающих эволюцию намагниченности компонентов в двухфазной системе (матрица – модификатор) при начальных условиях, когда намагниченность одной из фаз равна нулю, а другой – близка к равновесной, и скорость передачи намагниченности от одной фазы к другой превышает скорости спин-решеточной релаксации каждой из фаз, будут иметь вид

$$\begin{aligned} M_1(t) &= K_2 M_2(\infty) \{1 - \exp[-(K_1 + K_2)t]\} / (K_1 + K_2) \\ M_2(t) &= M_2(\infty) \{K_1 + K_2 \exp[-(K_1 + K_2)t]\} / (K_1 + K_2) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $M_1(t)$ и $M_2(t)$ – нормированные намагниченности компонентов; $M_1(\infty)$ и $M_2(\infty)$ – их равновесные значения при $t \rightarrow \infty$. $K_1 = K/M_1(\infty)$ и $K_2 = K/M_2(\infty)$, где K – константа скорости спин-диффузионного обмена намагниченностью. Экспериментально удобнее наблюдать обмен по уменьшению намагниченности фазы модификатора за счет ее передачи фазе матрицы. Тогда величина константы K может быть определена по наклону зависимости

$$F(t) = M_1(\infty) M_2(\infty) \ln[M_2(t)/M_2(\infty) M_1(\infty) - M_2(\infty)/M_1(\infty)] = -Kt$$

Поскольку обмен намагниченностью между компонентами происходит на поверхности раздела фаз, то чем выше отношение поверхности дисперсной фазы модификатора к объему, тем выше должна быть скорость обмена. На рис. 5 показано изменение намагниченности фазы модификатора в рассмотренном эксперименте. Для гетерогенного образца с МФСЛ, образующим крупные домены, передача намагниченности не происходит. Напротив, для образцов с МФСЦ, выделяющимся в микрофазу с большой эффективной поверхностью, обнаружено заметное уменьшение намагниченности этой фазы за счет обмена с матрицей. Как следует из уравнения (1), отношение $M_2(t)/M_2(\infty)$ должно стремиться к величине населенности подвижной фазы. На рис. 5 видно, что для образцов с 84 и 128 вес. ч. МФСЦ эти величины равны соответственно 0,55 и 0,70, т. е. в 2 раза превышают доли протонов модификатора, рассчитанные по составу. Этот результат подтверждает, что в подвижной микрофазе модификатора присутствуют молекулы смолы и отвердителя. Константы скорости спин-диффузионного обмена, определенные по наклону $F(t)$, которые приведены на том же рисунке, для указанных выше образцов при 20° составляют соответственно 107,7 и 83,8 с^{-1} .

Средние размеры доменов дисперсной фазы можно оценить, зная константы скорости обмена [6]. Будем считать, что домены имеют сферическую форму, диффузия спиновой поляризации изотропна и скорость обмена намагниченностью лимитируется лишь скоростью переноса спиновой поляризации в пределах подвижной фазы. Тогда среднеквадратичное расстояние, на которое переносится поляризация за время порядка $1/K$ составляет $\bar{R}^2 = 6D/K$. Величина коэффициента спиновой диффузии D может быть оценена по формуле [6]

$$D = 2r_0^2/T_{2(2)},$$

где r_0 – радиус атома водорода ($1,17 \text{ \AA}$). Для образца с 84 вес. ч. МФСЦ при 20° по ССИ $T_{2(2)} = 240 \text{ мкс}$, $D = 1,14 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, откуда $\bar{R} = 2,5 \text{ нм}$. То же значение получено для системы с 128 вес. ч. МФСЦ. Оцененный таким образом средний радиус домена микрофазы по порядку величины согласуется с размерами структурных неоднородностей (областей с низкой плотностью сшивки), которые определены аналогичным методом для

диановой смолы, спитой диэтилентриамином и набухшей в воде (подвижная фаза) [14].

Авторы выражают свою признательность В. М. Денисову за снятие спектров ПМР и А. И. Кольцову за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Daly J., Pethrick R. A., Fuller P., Cunliff A. V., Datta P. K.* // *Polymer*. 1981. V. 22. № 1. P. 32.
2. *Штейнберг В. Г., Волков В. П., Заспинок Г. С., Карцовник В. И., Мелентьев А. Г., Найдовский Е. С., Раппопорт Л. Я., Розенберг Б. А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2298.
3. *Sayre J. A., Assink R. A., Lagasse R. R.* // *Polymer*. 1981. V. 22. № 1. P. 87.
4. *Mangione L. P., Gillham J. K., McPherson C. A.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1981. V. 26. № 3. P. 889.
5. *Дериновский В. С., Закиров И. Н., Ланцов В. Н., Волков В. П., Розенберг Б. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2390.
6. *Assink R. A.* // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 6. P. 1233.
7. *Goldman M., Shen L.* // *Phys. Rev.* 1966. V. 144. P. 321.
8. *Михайлов Г. П., Шевелев В. А.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 763. Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2442.
9. *Engelhardt G., Mägi M., Lippmaa E.* // *J. Organometal. Chem.* 1973. V. 54. № 1. P. 115.
10. *Пестунович В. А., Ларин М. Ф., Воронков М. Г., Энгельгардт Г., Янке Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. Я.* // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 578.
11. *Engelhardt G., Jancse H.* // *Polymer Bull.* 1981. V. 5. № 11/12. P. 577.
12. *Хозин В. Г., Полянский А. А., Будник Ю. М., Воскресенский В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2308.
13. *Wardell J. E., McBrierty V. J., Douglass D. C.* // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. № 8. P. 3441.
14. *Lind A. C.* // *Polymer Preprints*. 1980. V. 21. № 2. P. 241.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1985

Институт химической и биологической
физики АН ЭССР

NMR STUDY OF THE PHASE STRUCTURE AND RELAXATIONAL PROPERTIES OF EPOXIDE COMPOSITIONS

*Gasilova Ye. R., Kotelyants N. P., Lippmaa E. T.,
Mägi M. Ya., Semenova L. S., Shevelev V. A.*

Summary

The protonic magnetic relaxational properties and high-resolution ^{29}Si NMR spectra in crosslinked polymer-oligomer compositions on the basis of diane epoxide resin and siloxane modifiers have been studied. Cyclic methylphenyl siloxane reacting with opening of cycles is shown to be incorporated into the formed network resulting in the change of relaxational characteristics of the crosslinked matrix. Epoxide compositions modified with cyclic methylphenyl siloxanes are microheterogeneous systems. The process of spin-diffusion magnetization exchange between microdomains of the dispersive phase of a modifier and the epoxide matrix have been studied. The rate constants of exchange were determined and the domain dimensions were evaluated.