

УДК 541.64.539.2

## МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 1995 г. Б. Э. Крисюк, Г. И. Сандаков

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук*

*142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 05.04.94 г.

Методами ЭПР и ЯМР исследован ряд линейных и сетчатых полимеров в области температуры стеклования ( $T_g - 100$  К,  $T_g + 100$  К). Показано, что существует температурный интервал ( $T_g, T_g + \Delta T$ ;  $\Delta T = 30 - 70$  К), в котором в исследованных полимерах наблюдается структурная неоднородность. В сетчатых полиуретанах обнаружены области с разной сегментальной подвижностью, которые имеют характерные размеры около 100 Å и время жизни более 1 мс. Для оценки размеров неоднородностей из экспериментов по переносу спиновой поляризации учтен механизм спиновой диффузии, обусловленный раузовской подвижностью макромолекул.

Процесс стеклования интенсивно изучается последние полвека, однако до сих пор нет общеизвестной концепции этого явления. Существует множество теорий стеклования (обзор приведен в работе [1]), которые рассматривают его либо как фазовый переход, либо как кинетический процесс. Многие концепции предполагают наличие в системе значительных флуктуаций плотности при температурах, близких к температуре стеклования  $T_g$ . Такие флуктуации плотности могут приводить к появлению двух типов релаксационных процессов (хорошо известные  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы) даже при непрерывном распределении плотности и едином типе кинетических единиц [1]. Если это так, то в системах с высокой локальной вязкостью (например, в полимерах) должна существовать область температур выше  $T_g$ , где эти флуктуации являются достаточно "долгоживущими" и их можно прямо фиксировать по динамике молекулярных движений. Настоящая работа посвящена исследованию этого вопроса.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Молекулярную динамику гибкоцепных полимеров изучали методом ЭПР с помощью радикалов-зондов и импульсными методиками ЯМР. Исследовали каучуки СКН, СКД (линейный и сетчатый), полисилоксаны (линейный ПДМС) и полиуретановые эластомеры<sup>1</sup> на основе диэтиленгликольдипината, 2,4-толуилендиизоцианата и 1,1,1-триметилолпропана с различной плотностью спшивания (ПУ-1 –  $1.09 \times 10^{-4}$ , ПУ-2 –  $0.37 \times 10^{-4}$ , ПУ-3 –  $0.034 \times 10^{-4}$  и ПУ-4 –  $2.23 \times 10^{-4}$  моль/г).

<sup>1</sup> Образцы ПУ синтезированы и охарактеризованы Ю.А. Ольховым (Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук).

Плотность спшивания определяли по методике Клаффа [2]. В качестве зондов использовали стабильные нитроксильные радикалы 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (радикал 1) и 2,2,6,6-тетраметил-4-(окси-3,5-дихлор-2,4,6-триазен)пиперидин-1-оксил (радикал 2). Спектры ЭПР нитроксильных радикалов регистрировали на радиоспектрометре фирмы "Радиопан" SE/X-2544 в трехсантиметровом диапазоне. Радикал 1 вводили в полимеры из паров [3]. Радикал 2 вводили в образцы полимера из раствора в ТГФ по методике [4]. Равномерность распределения зонда по образцу контролировали как на макро-, так и на микроуровне, изучая спектры различных срезов образца и диполь-дипольное уширение линий ( $T = 77$  К) при разных концентрациях радикала в образце [5].

Вращательную подвижность зонда характеризовали временем корреляции  $\tau_c$ , которое определяли стандартными методами [6, 7] при отсутствии дипольного и обменного взаимодействий (концентрация радикала не превышала  $10^{-4}$  моль/кг).

Эксперименты по магнитной релаксации выполняли на многоимпульсном ЯМР-спектрометре РИ-2303 с рабочей частотой 60 МГц и длительностью 90-градусного импульса радиочастотного (РЧ) поля – 1.5 мкс.

Образцы для ЯМР готовили следующим образом: полимер помещали в стеклянную ампулу диаметром 8 мм, вакуумировали (давление не выше  $10^{-4}$  Па) и запаивали. Спад свободной индукции (ССИ) регистрировали как огибающую амплитуд спинового эха в последовательности  $\pi/2 - \tau - \pi$  [8].

Спин-решеточную релаксацию во вращающейся системе координат изучали с использованием последовательности  $\pi/2 - \tau - (\varphi_x - 2\tau)^N$  [9], где  $\varphi_x$  – импульс РЧ-поля, поворачивающий намагничен-

ность вокруг оси  $x$  на угол  $\varphi$ . Расстояние между импульсами радиочастотного поля в последовательности  $2t = 10$  мкс,  $\varphi_x = \pi/6$ .

Для определения вторых моментов спектра поглощения  $M_2$  регистрировали ССИ при температуре 170 К по методике, предложенной в работах [10, 11]:  $M_2 = 4.2 \times 10^8$  Гц<sup>2</sup>, для ПУ-3 и  $3.1 \times 10^8$  Гц<sup>2</sup> для ПУ-2.

Процессы спиновой диффузии в ПУ изучали с помощью трехимпульсной методики Гольдмана – Шена [12]. Зависимость намагниченности после третьего импульса РЧ-поля от времени между вторым и третьим импульсом аппроксимировали суммой двух функций:  $\exp(-t/T_{ex})$  и  $(1 - \exp(-t/T_1))$ . Первая учитывает передачу намагниченности из одних областей в другие, вторая – восстановление намагниченности за счет спин-решеточной релаксации ( $T_{ex}$  – время спин-диффузионного обмена,  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ЭПР радикала 2 в ПУ и ПДМС. Аналогичные данные получены и для остальных образцов. Видно, что в этих полимерах существует температурный интервал (от  $T_g$  до  $T_g + \Delta T$ ,  $\Delta T = 70$  К), в котором спектры ЭПР нитроксильных радикалов приобретают вид,

характерный для зондов, движущихся с двумя различными временами корреляции. Вне этого интервала ЭПР-спектры зондов имеют вид, типичный для радикалов, движущихся в изотропной среде, и движение зондов описывается единственным временем корреляции, зависящим от температуры по закону Аррениуса. В указанном интервале спектр ЭПР состоит из двух компонент – широкой, характерной для медленного движения зондов, и узкой, соответствующей быстрому движению. Соотношение компонент в спектре меняется с температурой: при нагревании доля узкой компоненты увеличивается, а доля широкой уменьшается. Следует отметить, что в спектрах радикала 1 компоненты разрешены хуже, чем в случае радикала 2.

Наличие двух компонент в спектрах ЭПР может быть обусловлено помимо гетерогенности системы анизотропией движения зонда, связанной, например, со специфическим взаимодействием зонда с матрицей, либо несферичностью движущейся частицы. Однако приведенный выше результат получен для очень широкого набора полимеров разной химической природы и структуры с использованием различных зондов. Это обстоятельство, на наш взгляд, позволяет исключить данные причины, а также иные причины, специфичные для какого-либо одного объекта.

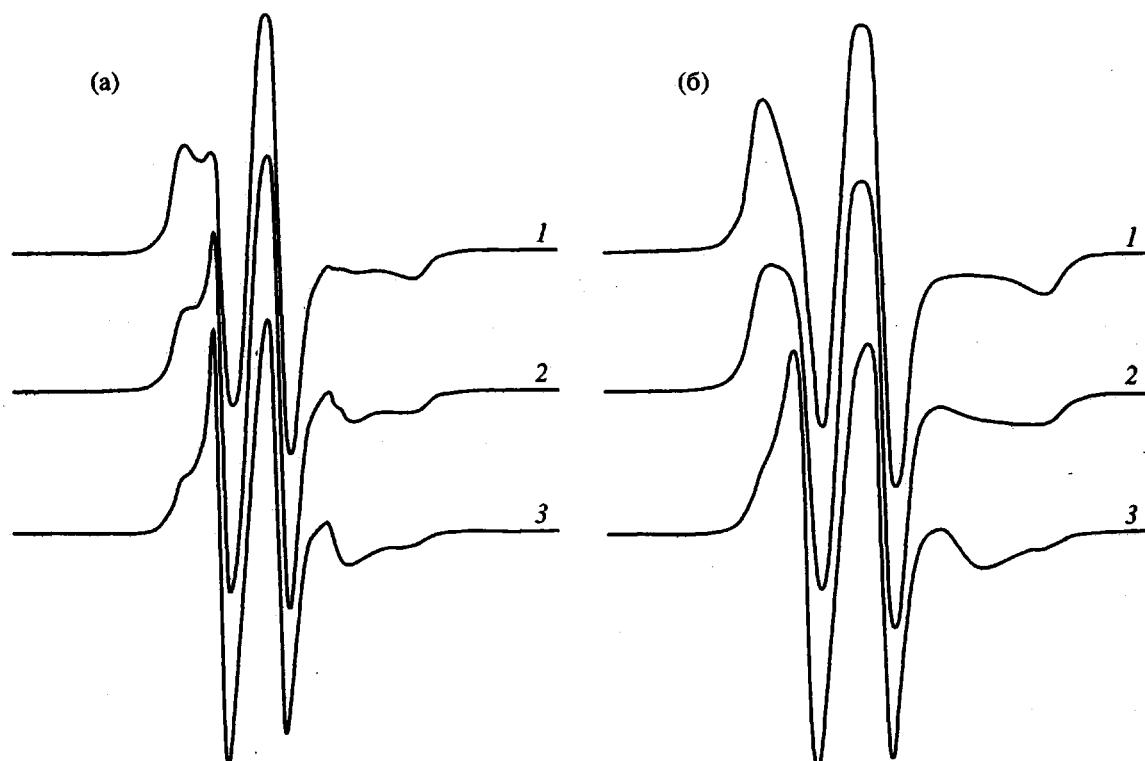


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала 2 в ПУ-1 (а) и ПДМС (б) при разных температурах: а –  $T = 273$  (1), 283 (2) и 293 К (3); б –  $T = 200$  (1), 205 (2) и 210 К (3).

Другими словами, двухкомпонентные спектры ЭПР в таком случае действительно обусловлены микрогетерогенностью полимеров, которая не связана с фазовым расслоением или неоднородностью сшивания. Надо сказать, что двухкомпонентные спектры могут появляться также при сложном виде корреляционной функции движения зонда и отражать разные моды движения. Об этом ниже.

Чтобы понять природу наблюдаемой неоднородности, мы исследовали динамику движения макромолекул в ПУ с различной плотностью сшивания. Измеряли ССИ, который в ПУ выше  $T_g$  (по данным ЯМР для ПУ  $T_g = 258 \pm 5$  К) состоит из двух участков (рис. 2), отличающихся по форме и времени затухания: Начальный участок имеет большую долю в ССИ по сравнению с конечным и характеризуется зависимостью от времени близкую к  $\exp(-at^z)$ , где  $z = (1.5 - 2)$ . Второй участок (его доля составляет 5 - 10%) в пределах точности регистрации ССИ удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией от времени. Экспериментальные кривые магнитной релаксации характеризовали следующим образом: начальный участок – временем  $T_2^f$ , за которое амплитуда сигнала ЯМР спадала в  $e$  раз; конечный участок – экспоненциальной зависимостью от времени с декрементом  $T_2^{sl}$  и амплитудой  $A^{sl}$  (табл. 1). Таким образом, данные ЯМР свидетельствуют о той же особенности динамики макроцепей в рассматриваемом интервале температур, что и данные ЭПР.

Такие результаты могут быть объяснены либо наличием непрерывного распределения плотности полимера, либо наличием двух пространственно разделенных фаз, либо сложным видом корреляционной функции движения макроцепей. Чтобы выяснить, с каким из этих типов неоднородностей мы имеем дело, были выполнены эксперименты по измерению времени продольной релаксации во вращающейся системе координат в условиях импульсного спин-локинга  $T_{2e}$ . Выше температуры стеклования наблюдали неэкспоненциальное затухание намагниченности. Кривые магнитной релаксации в этих условиях в пределах точности регистрации удовлетворительно описываются суммой двух экспонент. Зависимости  $T_{2e}$  от температуры представлены на рис. 3. В отличие от данных по  $T_2$  эти результаты позволяют однозначно утверждать, что мы имеем дело с двумя фазами, которые пространственно разделены межфазной границей и различаются частотами молекулярных движений. Время обмена поляризацией между этими фазами  $T_{ex}$  можно оценить по модели [13] с использованием измеренных величин  $M_2$  и доли каждой из фаз (из дан-

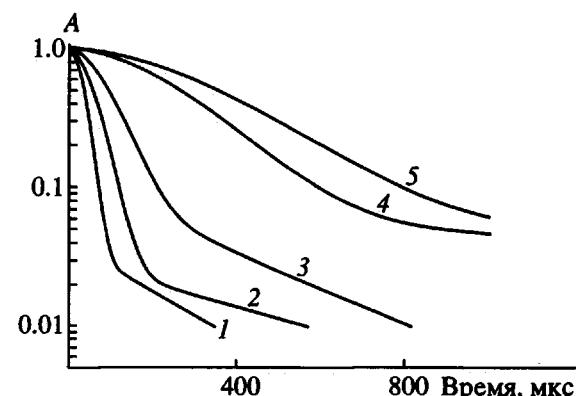


Рис. 2. Спад свободной индукции ПУ-4 при 283 (1), 293 (2), 303 (3), 320 (4) и 330 К (5).

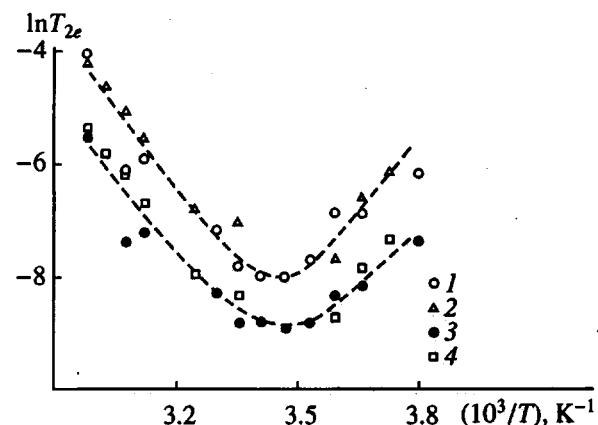


Рис. 3. Зависимость времени, характеризующего медленнозатухающую (1, 2) и быстрозатухающую (3, 4) компоненты спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат в условиях импульсного спин-локинга, от обратной температуры для ПУ-2 (1, 3) и ПУ-4 (2, 4) с разной плотностью сшивания.

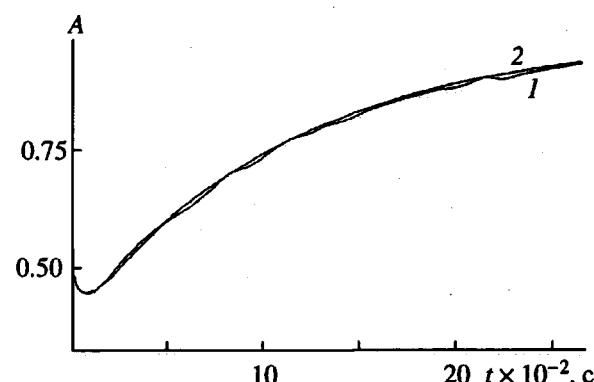


Рис. 4. Амплитуда намагниченности после третьего импульса РЧ-поля как функция времени задержки между вторым и третьим импульсами последовательности Гольдмана-Шена (1) и аппроксимирующая кривая (2). Пояснения в тексте.

**Таблица 1.** Время продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации, время обмена поляризацией между фазами  $T_{ex}$ , и доля медленно затухающей компоненты  $A^{sl}$  в ПУ при различных температурах

Полимер	$T, \text{ К}$	$T_{ex} \times 10^3, \text{ с}$	$T_1 \times 10^3, \text{ с}$	$T_2^f \times 10^3, \text{ с}$	$T_2^{sl} \times 10^3, \text{ с}$	$A^{sl}$
ПУ-2	283	3.96	186.84	0.04	0.14	0.14
	293	2.05	147.99	0.06	0.36	0.03
	303	2.14	122.35	0.11	0.81	0.02
	320			0.29	1.09	0.12
	330			0.45	5.35	0.05
	340			0.63	6.20	0.05
ПУ-4	283	1.33	178.53	0.04	0.25	0.04
	293	1.74	156.10	0.07	0.52	0.03
	303	2.74	126.74	0.11	0.34	0.11
	320	4.74	110.12	0.31	2.41	0.07
	330	5.58	108.30	0.42	5.58	0.06
	340	5.15	124.39	0.52	2.48	0.04

ных по  $T_2$ ). Эта оценка дает величину  $T_{ex} = 2 \times 10^{-3}$  с при 278 К.

Полученный выше качественный результат не слишком надежен, так как данные рис. 3 иска- жены за счет спиновой диффузии, обеспечиваю- щей перемешивание поляризации различных фаз. Чтобы устранить эту неточность, мы выполнили эксперимент с использованием импульсной последовательности Гольдмана–Шена [12]. Кривая восстановления намагниченности после третьего импульса приведена на рис. 4. Линейная экстраполяция экспериментальных значений дает величину  $T_{ex} = 1 \times 10^{-3}$  с при 278 К, что хорошо со-ответствует оценке на основе данных по  $T_{2e}$ . Резуль-таты изучения обмена поляризацией еще раз подтверждают, что полимер представляет собой двухфазную систему. Эти результаты позволяют оценить размеры найденных неоднородностей.

**Таблица 2.** Коэффициенты спиновой диффузии  $D$ , время корреляции  $\tau_c$  и размер областей с боль- шей подвижностью цепей  $R_0$  в ПУ-4 при разных температурах

$T, \text{ К}$	$D_p^f \times 10^{11}$	$D_p^{sl} \times 10^{11}$	$R_0 \times 10^8, \text{ см}$	$\tau_c^f \times 10^7, \text{ с}$	$\tau_c^{sl} \times 10^7, \text{ с}$
	см $^2/\text{с}$	см $^2/\text{с}$		с	с
283	1.73	5.31	47.7	168	175
293	1.81	6.11	55.7	57.8	55.6
303	3.61	6.98	98.8	21.3	19.1
320	2.76	8.86	114	4.55	3.62
330	2.73	11.7	123	1.97	1.47
340	2.69	15.9	117	0.898	0.633

Принятые в литературе способы таких оценок страдают рядом недостатков. Прежде всего используется некий усредненный коэффициент спиновой диффузии, полученный для жесткой решетки [14], а мы исследуем в основном эластомеры в высокоэластическом состоянии. Во-вторых, не учитывается перенос поляризации за счет пространственной диффузии, которая в нашем случае может играть существенную роль. Правильно учесть этот эффект можно в рамках следующих представлений.

При переносе спиновой поляризации за счет взаимного переворота ближайших спинов коэффициент спиновой диффузии  $D_s = b^2 W$  [14]. Здесь  $b$  – среднее расстояние между магнитными ядрами,  $W$  – вероятность взаимного переворота спинов в единицу времени, которая определяется взаимодействием с окружающими магнитными ядрами

$$W = \gamma M_2^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

Как видно,  $W \propto 1/T_2$ , коэффициент спиновой диффузии  $D_s \propto b^2/T_2$ , а расстояние, на которое переносится поляризация за время спин-диффузионного обмена,  $L^2 \propto b^2 T_{ex}/T_2$ . В полимерах ниже  $T_g$  такой механизм спиновой диффузии является основным, как и в обычном твердом теле (для полимеров  $b$  – размер сегмента макромолекулы). Выше  $T_g$  из-за интенсивного движения макромолекул может осуществляться взаимный переворот не только соседних спинов. В результате смещения сегментов макромолекул возможно сближение и взаимный переворот спинов, расположенных на расстояниях, больших, чем  $b$ . Иными словами, на процесс миграции намагниченности

в образце влияет сегментальное движение макромолекул. В этом случае коэффициент спиновой диффузии можно оценить с помощью модели Рауза [15]

$$D_p \propto b^2 (1 + (T_{ex}/\tau_c)^{1/2}) / T_2. \quad (2)$$

Время спин-диффузионного обмена определяется наиболее медленным механизмом миграции и размером областей, в которых этот механизм реализуется, поэтому коэффициент спиновой диффузии оценивали по уравнению (2) для областей с большей подвижностью макромолекул. Для  $T_2$  при  $\Phi_x = \pi/6$  можно пользоваться выражением [16]

$$1/T_{2e} = M_2 \tau_c / (1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2), \quad (3)$$

где  $\omega_1 = \Phi_x/2t$  – поле, создаваемое последовательностью импульсов. В минимуме зависимости  $T_{2e}$  от обратной температуры  $\tau_c = t/\Phi_x$ , отсюда предэкспонент  $\tau_c^0 = 9.6 \times 10^{-5}$  с. Зависимость  $\tau_c$  от температуры для каждой фазы получали с использованием значений энергии активации, полученных из наклона зависимостей  $\ln T_{2e}^f$  и  $\ln T_{2e}^{sl}$  от обратной температуры. Для компоненты, характеризуемой  $T_{2e}^f$ ,  $\tau_c^f = 4.82 \times 10^{-19} \exp(8.82 \times 10^3/T)$ , а для компоненты, характеризуемой  $T_{2e}^{sl}$ ,  $\tau_c^{sl} = 4.87 \times 10^{-20} \exp(9.48 \times 10^3/T)$  (табл. 2). Следует отметить, что из-за влияния спин-диффузионного обмена между областями с различной подвижностью сегментов макромолекул наклон прямой  $\ln T_{2e}^f(1/T)$  дает завышенное значение энергии активации мелкомасштабного сегментального движения для областей с большей подвижностью, а наклон прямой  $\ln T_{2e}^{sl}(1/T)$  – заниженное энергии активации для областей с меньшей. Как видно из табл. 2, коэффициент спиновой диффузии  $D_p^f$  в областях с большей подвижностью сегментов в 3 - 5 раз меньше, чем в областях с меньшей. Исходя из этого для оценки размеров неоднородностей выберем следующую модель полимера: в области с большей подвижностью сегментов макромолекул затухание намагниченности происходит быстрее, и за счет спиновой диффузии осуществляется подкачка намагниченности из областей с меньшей подвижностью. В последних спиновая поляризация постоянна, так как в них намагниченность выравнивается из-за спиновой диффузии. Задача нахождения распределения намагниченности  $M_s$  в областях с большей подвижностью сегментов аналогична задаче нахождения распределения температуры внутри шара, на поверхности которого поддерживается постоянная температура. Решение такой задачи записывается в виде ряда [17]. Для оценок

размера областей воспользуемся первым членом ряда

$$M_s = M_s^0 - \frac{2R_0 M_s^0}{\pi r} \sin \frac{\pi r}{R_0} \exp \left( -\frac{D_p \pi^2 t}{R_0^2} \right), \quad (4)$$

где  $R_0$  – радиус сферы,  $M_s^0$  – намагниченность на границе сферы. Поток намагниченности в сферу

$$\begin{aligned} j_s &= -4\pi r^2 D_p \frac{\partial M_s}{\partial r} \Big|_{r=R_0} \propto \exp \left( -\frac{D_p \pi^2 t}{R_0^2} \right) \propto \\ &\propto \exp(-t/T_{ex}), \end{aligned} \quad (5)$$

т.е.  $R_0 = \pi(D_p T_{ex})^{1/2}$ . Результаты оценок по приведенным формулам представлены в табл. 2. Увеличение размеров областей ( $R_0$ ) при повышении температуры, по-видимому, происходит из-за роста подвижности сегментов макромолекул и является кажущимся.

Изложенные выше результаты и выполненные нами оценки позволяют утверждать, что в изученных ПУ выше  $T_g$  существуют микрообласти с разной подвижностью сегментов макромолекул. Эти области стабильны на временных масштабах 1 мс и пространственно разделены. Доля областей с более быстрыми движениями сегментов макромолекул составляет при 280 К около 6%, а их размер ( $\approx 100$  Å) в 2.5 раза меньше размера областей с меньшей подвижностью. Это позволяет представить структуру ПУ в виде жесткой матрицы с “подвижными” включениями.

Результаты по изучению подвижности спинового зонда также указывают на гетерогенность ПУ, но на частотах движения зонда (10<sup>9</sup> Гц) доля областей с быстрыми движениями растет от 0 до 1 с увеличением температуры в рассматриваемом интервале. Это связано, скорее всего, с явлением обмена зондами между областями. В работе [18] приведены расчетные спектры радикалов, находящихся в двух врачательных состояниях, с учетом переходов между этими состояниями. Из данной работы следует, что уже при сравнительно низких частотах обмена  $5 \times 10^7$  - 10<sup>8</sup> Гц спектры ЭПР таких радикалов становятся схожими со спектром радикалов, находящихся в одном врачающем состоянии. При меньших частотах переходов спектры ЭПР имеют вид, характерный для системы с двумя врачающими состояниями. Известно, что энергия активации поступательной диффузии спиновых зондов в 1.5 - 2 раза выше, чем энергия активации врачающейся диффузии [4]. Обмен зондами между пространственно разделенными микрообластями обеспечивается за счет поступательной диффузии, следовательно, частоты обмена в такой системе растут быстрее частот вращения. Это и объясняет тот факт, что при низких температурах (но выше  $T_g$ )

наблюдается двухкомпонентный спектр ЭПР (частота обмена зондами между областями меньше  $5 \times 10^7$  Гц), а при повышении температуры обмен зондами все более эффективно усредняет спектр ЭПР, и при температуре выше 330 - 340 К наблюдается однокомпонентный сигнал (случай быстрого обмена зондами между областями). Таким образом, быстрый рост доли "подвижных" областей по данным ЭПР является следствием предположения о наличии двух невзаимодействующих состояний радикала. Подтверждают этот вывод данные изучения ПУ с помощью радикала 1. В этом случае двухкомпонентный характер спектров выражен менее явно, что обусловлено большей подвижностью зонда и, следовательно, его более эффективным обменом между областями.

Результаты настоящего исследования позволяют утверждать, что в некотором температурном интервале ( $T_g$ ,  $T_g + \Delta T$ ) в полимерах различных типов существуют микрообласти, которые различаются по подвижности и плотности сегментов макромолекул и, по-видимому, являются "зародышами" стеклования.

Авторы благодарят А.К. Хитрина за интерес, проявленный к работе, и полезное обсуждение результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
2. Claff E.F., Gladding E.K., Pariser R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 146. P. 341.
3. Griva A.P., Denisov E.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 1051.
4. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986.
5. Kovarskii A.L., Wasserman A.M. // Molecular Motion in Polymers by ESR / Ed. by Boyer R., Keinath S. Chur: MMI Press, 1980. P. 177.
6. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
7. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
8. Hahn E.L. // Phys. Rev. 1950. V. 80. № 4. P. 580.
9. Mansfield P., Ware P. // Phys. Lett. 1966. V. 23. P. 421.
10. Schmiedel H., Schneider H. // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. № 5. P. 298.
11. Rhim W.-K., Pines A., Waugh J.S. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 3. P. 684.
12. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 1. P. 321.
13. Zimmerman J.R., Brittin W.E. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 10. P. 1328.
14. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Наука, 1963.
15. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1273.
16. Rhim W.-K., Burum D.P., Elleman D.D. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 2. P. 692.
17. Карслоу Г., Егер Д. // Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. С. 230.
18. Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.Н., Лившиц В.А., Наземец Н.С. // Атлас спектров. М.: Наука, 1977.

## Microheterogeneity of Polymers Near the Glass Transition Temperature

B. E. Krisyuk and G. I. Sandakov

Institute of Chemical Physics at Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

**Abstract** – A number of linear and network polymers were studied in the temperature range of glass transition ( $T_g - 100$  K,  $T_g + 100$  K) with the ESR spin probe method and NMR. It was found that there is a certain temperature interval ( $T_g$ ,  $T_g + \Delta T$ ;  $\Delta T = 30 - 70$  K), where polymers studied manifest spatial inhomogeneity. Domains characterized with different segmental mobility and having spatial dimensions about 100 Å and lifetime over 1 ms were discovered in network polyurethanes. The mechanism of spin diffusion together with the mechanism of polarization transfer related to the Rouse-type mobility of macromolecules were taken into account in order to estimate the spatial dimensions of inhomogeneities on the basis of experiments on spin polarization transfer.