

УДК 541.64.536.7:539.199

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ¹

© 1997 г. Д. Ш. Идиятуллин*, В. С. Смирнов**

*Казанский институт биологии Казанского научного центра Российской академии наук
420503 Казань, ул. Лобачевского, 2/31

**Казанский государственный университет
420008 Казань, ул. Ленина, 18

Поступила в редакцию 02.08.96 г.
Принята в печать 16.10.96 г.

Исследована спин-спиновая и спин-решеточная ЯМР-релаксация в ряде сегментированных полиуретанов на основе полидизтиленгликольадипината, 2,4-толуилендиамина и 2,4-толуилендиизоцианата. Предположено, что ЯМР-релаксация определяется существованием физического взаимодействия между жесткими блоками, а также между жесткими и гибкими блоками. Определены зависимости степени сегрегации от ММ жестких и гибких блоков. Достаточно высокая степень сегрегации в исследованных системах и проявление за счет этого индивидуальных особенностей гибких блоков, позволила проследить за динамикой молекулярной цепи, закрепленной по концам, за изменением температуры стеклования и энергии активации сегментального движения такой цепи в зависимости от ее ММ.

Характерным для сегментированных полиуретанов (**СПУ**), макромолекулы которых состоят из чередующихся жестких и гибких блоков, является процесс сегрегации, приводящий к образованию микрофаз жестких блоков (жесткие домены) в среде, обогащенной гибкими блоками (гибкие домены). СПУ можно рассматривать как сетчатую структуру, где жесткие домены выполняют роль узлов. Кроме этого, узлами могут служить физические сшивки, возникающие за счет водородных связей между гибкими и жесткими блоками. Механические свойства СПУ определяются степенью сегрегации жестких блоков, а также динамическими и структурными характеристиками гибких и жестких доменов [1–4]. Ранее в ряде работ была показана эффективность методов ЯМР для изучения процессов сегрегации [5–7] и морфологических особенностей доменных структур в подобных системах [8–11]. В настоящей работе исследуется ЯМР-релаксация в ряде модельных СПУ в широком диапазоне температур с целью выяснения связи фазового состояния и характера молекулярной подвижности с ММ гибких и жестких блоков.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали сегментированные полиуретанмочевины на основе полидизтиленгликольадипи-

ната (**ПДЭГА**), 2,4-толуилендиамина (**ТДА**) и 2,4-толуилендиизоцианата (**ТДИ**) [12, 13]. Жесткие блоки этих образцов имели узкое ММР [14]. Образцы в виде пленок готовили методом полива 30%-ного раствора полимера в ДМФА на стекло с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 1 суток и вакуумной сушкой при 353 К в течение 8 ч и в течение 1 ч при 373 К. Для обозначения образцов использовали два числа (например, 5я3.2), первое из которых равно числу ароматических ядер в жестком блоке (3я, 5я и 9я соответствуют образцам с ММ жестких блоков, равными 505, 800 и 1392), а второе – ММ гибких блоков в тысячах единиц.

Эксперименты проводили на частоте резонанса H^1 , равной 19 МГц.

Спин-спиновую релаксацию исследовали по спадам свободной индукции (**ССИ**). На рис. 1 представлен характерный ССИ для исследованных образцов. Спад состоит из хорошо различимых быстро и медленно релаксирующих компонент. За время $t_1 = 60$ мкс быстро релаксирующая компонента затухает до нуля. Скорость затухания быстро релаксирующей компоненты не зависит от температуры. В связи с тем, что это выполнялось для всех исследованных систем, процедура разделения компонент была одинакова. Медленно релаксирующая компонента аппроксимировалась функцией $\exp(-t/T_2^H)$, проведенной методом наименьших квадратов в интервале t_2-t_1 , равном 39 мкс. После вычитания этой функции из ССИ оставшаяся компонента аппроксимировалась

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09346а).

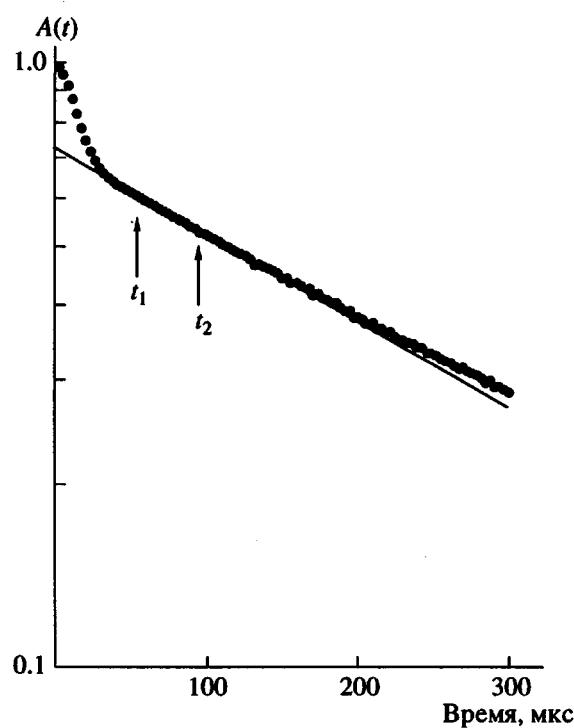


Рис. 1. Характерный ССИ и экспоненциальная функция, аппроксимирующая медленно релаксирующую компоненту. Образец 5я1.36, $T = 323$ К.

гауссовой функцией. Таким образом, ССИ представлялся в виде

$$A(t) = p_c \exp(-t^2 W_2/2) + p_a \exp(-t/T_2^H), \quad (1)$$

где $W_2 = 0.4 \times 10^{10} \text{ с}^2$, T_2^H – начальный наклон медленно релаксирующей компоненты и p_c , p_a – доли компонент. Ниже используются два параметра: p_c – доля ядер, находящихся в областях с неразвитым молекулярным движением и T_2^H – среднее время релаксации более подвижных ядер в системе.

Времена спин-решеточной релаксации измеряли последовательностью инверсия – восстановление [15]. Функция спин-решеточной релаксации во всех исследуемых СПУ близка к экспоненциальной (см. Приложение).

Для измерения времен релаксации во вращающейся системе координат T_2^{eff} использовали последовательность MW-4 [16] на эффективной частоте 78.5 кГц. Функция релаксации во вращающейся системе координат, в исследованных СПУ отличается от экспоненциальной, поэтому за величину T_2^{eff} принимали время затухания релаксационного спада в e раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спин-спиновая релаксация

На рис. 2 представлены зависимости p_c и T_2^H от обратной температуры. Для наглядности на рис. 2а и 2в сгруппированы данные для образцов, имеющих различные ММ жестких блоков M_h при фиксированной ММ гибких блоков M_s , а на рис. 2б и 2г для образцов с различными M_s при одинаковых M_h . На этом же рисунке представлены данные для гомополимера ПДЭГА с $M = 3.2 \times 10^3$ (рис. 2б). Стрелками на рис. 2а и 2б отмечены значения $p_c = \phi_h^H$, где ϕ_h^H – доля протонов, приходящихся на жесткие блоки.

При низких температурах $p_c = 1$. С повышением температуры значение p_c начинает сравнительно быстро уменьшаться, однако с дальнейшим ростом температуры скорость уменьшения p_c замедляется и зависимости выходят на плато, которое достигается в различных образцах при разных температурах и сохраняется до максимальных температур эксперимента. Начало уменьшения p_c свидетельствует о появлении сегментальной подвижности в гибкой матрице. Поэтому температура, при которой это происходит, соответствует минимальной температуре стеклования гибкой матрицы T_g^{\min} . Для определения верхней границы области стеклования гибкой матрицы T_g^{\max} принималась температура, при которой p_c становится равной доле протонов, приходящихся на жесткие блоки ($p_c = \phi_h^H$). Сопоставление данных позволяет отметить по крайней мере три особенности: независимость T_g^{\min} от ММ жестких блоков (рис. 2а), существенное повышение T_g^{\min} при переходе от гомополимера ПДЭГА к полиуретану и последующий рост с уменьшением длины гибкого блока (рис. 2б), расширение температурного интервала стеклования гибкой матрицы ($T_g^{\max} - T_g^{\min}$) как с уменьшением ММ гибких блоков, так и с увеличением ММ жестких блоков (рис. 2а, 2б).

Из наиболее существенных факторов, влияющих на увеличение температуры стеклования гибкой матрицы СПУ, можно выделить два [12, 17]. Первый обусловлен ограничениями конформационного набора закрепленных по концам гибких блоков. Последние химически связаны с жесткими блоками, образующими, согласно данным ИК-спектроскопии [18], сетку Н-связей. Второй фактор обусловлен присутствием в гибкой матрице жестких блоков, не вошедших в жесткие домены. В нашем случае отсутствие зависимости

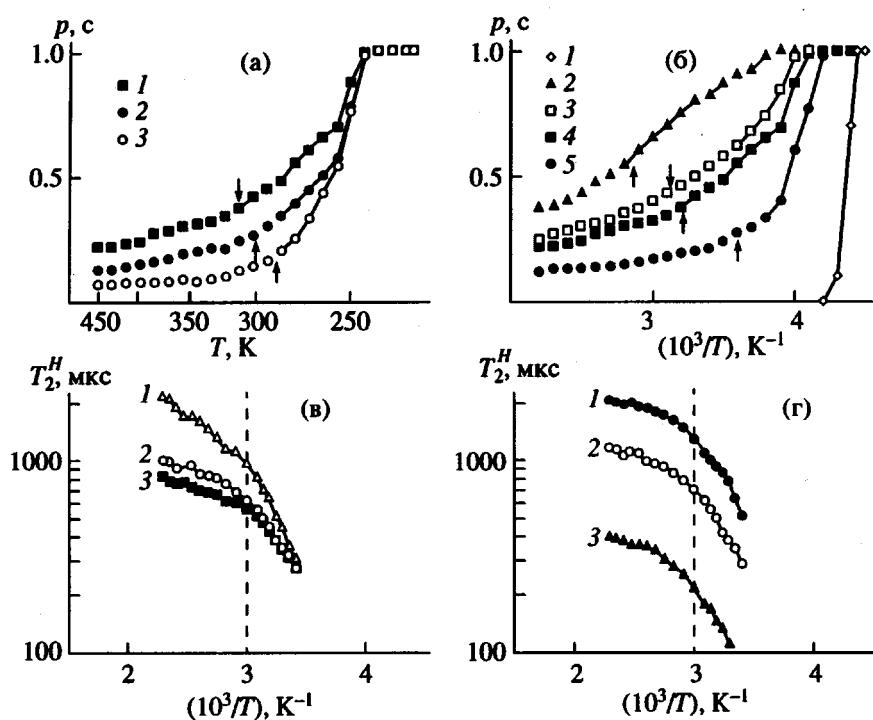


Рис. 2. Зависимости p_c (а) и T_2^H (в, г) от обратной температуры в СПУ и зависимость p_c (б) в ПДЭГА ($M = 3200$). Стрелками обозначены значения $p_c = \phi_h^H$. Штриховая линия проведена при температуре, равной 333 К. а: образцы 9я1.78 (1), 5я1.78 (2) и 3я1.78 (3); б: образцы ПДЭГА 3.2 (1), 9я0.78 (2), 9я1.36 (3), 9я1.78 (4) и 9я3.2 (5); в: образцы 3я1.78 (1), 9я1.78 (2) и 5я1.78 (3); г: образцы 9я3.2 (1), 9я1.78 (2) и 9я0.78 (3).

T_g^{\min} от ММ жестких блоков, дает основание заключить, что T_g^{\min} не зависит от второго фактора. Тогда, согласно методу определения T_g^{\min} – это температура стеклования наиболее подвижных цепей гибкой матрицы, к которым относятся цепи, имеющие максимальную ММ между сшивками M_c . Считая, что все жесткие блоки физически связаны, можно заключить, что максимальная M_c в системе определяется значением M_s . Величина T_g^{\min} приобретает конкретный смысл – это температура стеклования молекул массой, равной M_s , с закрепленными концами. В таком аспекте анализ зависимостей T_g^{\min} от M_s представляет существенный интерес для изучения динамики молекул в сетчатых полимерах [17, 19].

Исходя из общих соображений, можно ожидать, что функциональная зависимость T_g^{\min} от M_s должна иметь две асимптотики: $T_g^{\min} \rightarrow T_{gh}$ при $M_s \rightarrow 0$ и $T_g^{\min} \rightarrow T_{gs}$ при $M_s \rightarrow \infty$, где $T_{gh} = 523$ К и $T_{gs} = 226$ К соответственно температуры стеклования высокомолекулярных гомополимеров, со-

ставляющих жесткие и гибкие блоки [12, 13]. С учетом этих асимптотик, была подобрана кривая, описывающая экспериментальные данные (рис. 3, штриховая линия), удовлетворяющая уравнению

$$T_g^{\min} = \frac{T_{gh} - T_{gs}}{1 + M_s/A} + T_{gs} \quad (2)$$

($A = 137$ – подгоночный параметр). На рис. 3 приведена также зависимость температуры стеклования гомополимера ПДЭГА от ММ (сплошная линия), построенная по данным работы [20]. Как видно из представленных на рисунке кривых, изменение T_g в зависимости от M_s происходит в противоположных направлениях. На наш взгляд, это объясняется тем, что в обоих случаях температура стеклования меняется за счет влияния концов цепей [17], только в одном случае – свободных, а в другом – закрепленных. Последний факт является дополнительным свидетельством того, что движение рассматриваемых гибких блоков ограничено только за счет закрепленных концов.

Таким образом, в области температур стеклования T_g^{\min} все жесткие блоки образуют физические сшивки, времена жизни которых превышают

время эксперимента. При этом жесткие блоки, не вошедшие в жесткие домены, образуют физические сшивки с гибкими блоками [2]. За счет статистического характера образования сшивок между жесткими и гибкими блоками следует ожидать присутствия в гибкой матрице цепей, характеризующихся различными значениями M_c . Согласно уравнению (2), эти цепи имеют различные температуры стеклования (распределены до температур T_g^{\max}), что объясняет существование наблюдаемой в эксперименте широкой области стеклования гибкой матрицы. В связи с тем, что густота и характер распределения физических сшивок зависит от многих факторов (например, степени сегрегации), числа активных центров в жестком блоке и т. д., величина T_g^{\max} в отличие от T_g^{\min} не может быть представлена в аналитическом виде.

Как видно из рис. 2, значения T_g^{\max} зависят от ММ как жестких, так и гибких блоков.

Неопределенность величин T_g^{\max} связана также с тем, что интенсивное молекулярное движение, развивающееся при этих температурах в гибкой матрице, приводит к разрушению физических сшивок между жесткими и гибкими блоками. С этим можно связать уменьшение p_c до значений, меньших ϕ_h^H . Выход p_c на плато означает, что здесь p_c определяется только долей протонов, находящихся в жестких доменах. Отношение платового значения p_c к ϕ_h^H характеризует фазовое состояние образцов, а именно, степень сегрегации жестких блоков p_{hh} :

$$p_{hh} = p_c / \phi_h^H \quad (3)$$

Полученные значения p_{hh} в зависимости от M_h представлены на рис. 4а. Несмотря на значительный разброс данных, можно заметить, что степень сегрегации мало зависит от M_s , а с увеличением M_h сначала растет, затем остается практически одинаковой на уровне ~0.6. Увеличение степени сегрегации с повышением M_h лишь до некоторых значений ММ жестких блоков является характерным для СПУ [21].

Приведенные рассуждения основывались на анализе изменения доли ядер, находящихся в "заторможенном" состоянии. Дополнительная информация об исследуемых системах может быть получена из анализа времен спин-спиновой релаксации T_2^H , характеризующих подвижность другой части ядер исследуемых систем.

Наклон зависимостей T_2^H (рис. 2в, 2г) при высоких температурах примерно совпадает для образцов с одинаковой ММ жестких блоков. При понижении температуры наклон зависимостей возрастает. Наиболее сильное изменение происходит в области температур порядка 333 К, что можно связать с процессом стеклования гибкой матрицы. Величина T_2^H растет с увеличением ММ гибких блоков (рис. 2г).

Отсутствие плато на температурных зависимостях T_2^H является свидетельством того, что физические сшивки не накладывают постоянных ограничений на движение участков гибких блоков [22, 23].

Из выводов, сделанных из температурных зависимостей p_c , следует, что ограничениями в дан-

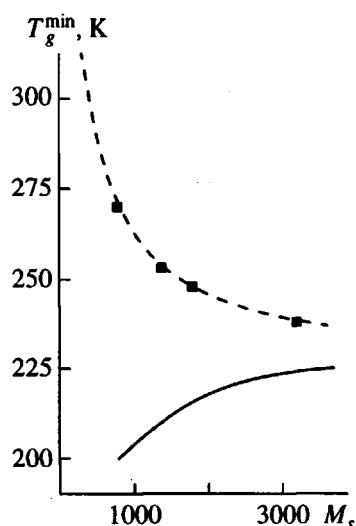


Рис. 3. Зависимость минимальной температуры стеклования гибкой матрицы от ММ гибких блоков в СПУ (штриховая линия) и температуры стеклования гомополимера ПДЭГА от ММ [20] (сплошная линия).

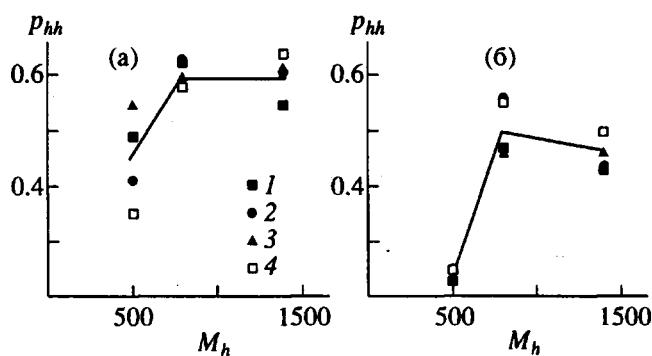


Рис. 4. Зависимости степени сегрегации от ММ жестких блоков, полученные с использованием уравнения (3) (по значениям p_c) (а) и уравнение (4) (по значениям T_2^H) (б) при 423 К. $M = 3200$ (1), 2000 (2), 1360 (3) и 780 (4).

ном случае служат физические сшивки как между жесткими блоками (жесткие домены), так и между жесткими и гибкими блоками. Абсолютные значения T_2^H определяются общим числом сшивок в системе, а изменение величины T_2^H при температурах выше 333 К их разрушением [22]. Так как исследуемая область температур ниже температур разрушения жестких доменов, эти изменения можно связать с разрушением сшивок между жесткими и гибкими блоками. Доля таких сшивок в системе пропорциональна доле жестких блоков, не вошедших в жесткие домены, т.е. величине $1 - p_{hh}$. Действительно, в эксперименте наблюдаются одинаковые изменения T_2^H в образцах с одинаковыми M_h (рис. 2г). В этих образцах степени сегрегации, т.е. значения $1 - p_{hh}$ близки (рис. 4). Максимальные изменения наблюдаются в образцах с наименьшей длиной жестких блоков (рис. 2в), имеющих, как было обнаружено выше, наименьшую степень сегрегации, т.е. максимальные значения $1 - p_{hh}$.

Итак, существование физических сшивок и разрушение менее устойчивых из них с ростом температуры отражаются на релаксационных параметрах p_c и T_2^H . Эти величины характеризуют различные стороны одной и той же системы. Исследуемые объекты, выше температур стеклования гибкой матрицы, согласно проведенному анализу, могут быть представлены в виде сетчатых структур, в которых p_c отражает долю ММ, находящейся на узлы (относительно общей ММ) в системе, а T_2^H определяет подвижность участков молекул между этими узлами. За узлы в данном случае принимаются участки цепей, движение которых "заторможено" физическими сшивками. Сравнивая зависимости T_2^H и p_c при температурах выше 333 К (рис. 2а, 2в), отметим различную чувствительность параметров p_c и T_2^H к процессам разрушения сшивок между жесткими и гибкими блоками, которая наиболее четко проявляется в данных для образца 3я1.8. Из рисунка видно, что значительные изменения в значениях T_2^H происходят при практически постоянных p_c . Это можно объяснить тем, что доля сегментов в узлах, образованных сшивками между жесткими и гибкими блоками, мала по сравнению с долей сегментов, движущихся анизотропно между этими узлами. Поэтому разрушение таких сшивок может привести к малым изменениям p_c (но к большим в T_2^H) за счет уменьшения степени анизотропии движения большого количества сегментов между узлами. С повышением концентрации

жестких блоков и уменьшением температуры, когда тормозящее действие физической сшивки будет расти и приводить к эффективному увеличению массы узла, эта разница будет уменьшаться и приводить к более сильным зависимостям p_c от густоты сшивок, что можно проследить на рис. 2.

Продолжая сравнивать информацию об исследуемых объектах, получаемую по значениям p_c и T_2^H , оценим степень сегрегации жестких блоков, которую выше получили по значениям p_c , используя параметр T_2^H . С этой целью воспользуемся формулой $T_2 = 5.6Z/\sqrt{W_2}$, полученной в работе [24] для сетчатых систем с химическими сшивками. Эта формула справедлива и в нашем случае, если времена жизни физических сшивок превышают время эксперимента. С учетом соотношения $Z = M_s/N_c M_Z$, где M_Z – ММ статистического сегмента, $N_c = M_s/M_c$ – густота сшивок (число сшивок, приходящихся на один гибкий блок) получим

$$T_2^H = \frac{5.6M_s}{\sqrt{W_2}N_cM_Z} \quad (4)$$

С некоторыми оговорками можно считать, что при максимальной температуре измерений густота сшивок определяется только сшивками между жесткими блоками. В этом случае $N_c = p_{hh}$. Тогда, используя уравнение (4), значения T_2^H на высокой температуре (423 К) и считая, что статистический сегмент ПДЭГА равен его мономерному звену ($M_Z = 216$), оценим степень сегрегации. Данные, полученные таким образом, представлены на рис. 4б в зависимости от M_h . Из сравнения рис. 4а и 4б можно заметить хорошее согласие в данных, полученных разными способами.

Спин-решеточная релаксация

На рис. 5 представлены зависимости времен T_1 и T_2^{eff} от обратной температуры. Данные для образцов, имеющих различные M_s при фиксированных M_h , сгруппированы на рис. 5а, для образцов с различными M_h при одинаковых M_s – на рис. 5б.

На всех зависимостях T_1 от $1/T$ наблюдается один минимум. Минимум становится более широким и сдвигается в сторону больших температур с уменьшением ММ гибких блоков (рис. 5а). В то же время в образцах с одинаковыми M_s температуры в минимуме кривых совпадают (рис. 5б).

Наличие единственного минимума на кривых для линейного гомополимера ПДЭГА, приблизительно совпадающего со значением температуры для СПУ, дает основание предположить, что он

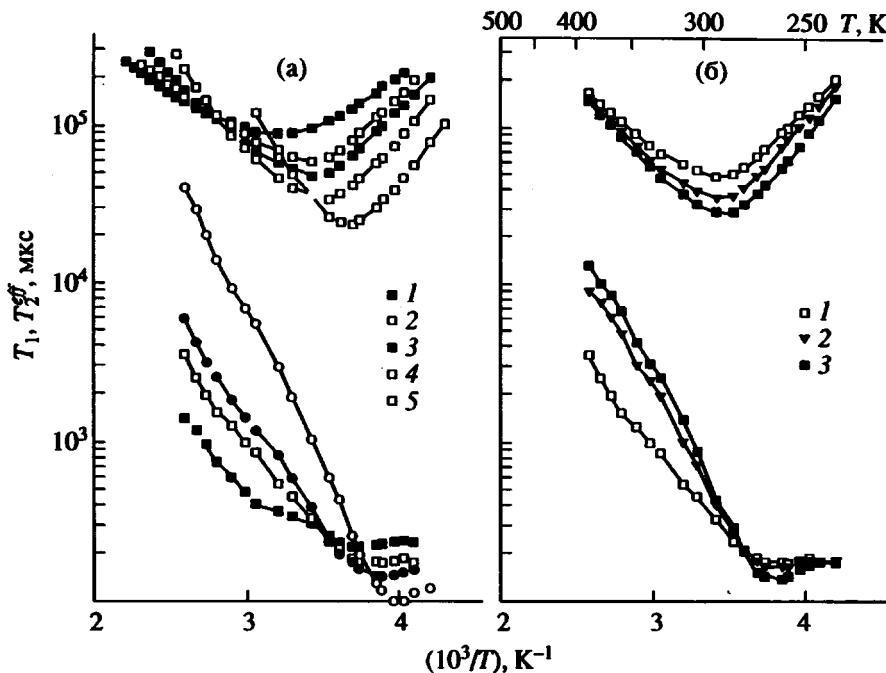


Рис. 5. Зависимости времен T_1 и T_2^{eff} от обратной температуры в СПУ с различными ММ гибких (а) и жестких (б) блоков и для гомополимера ПДЭГА ($M = 3200$). а: образцы 9я0.78 (1), 9я1.36 (2), 9я1.78 (3), 9я3.2 (4) и ПДЭГА (5); б: образцы 9я1.36 (1), 5я1.36 (2) и 3я1.36 (3).

связан с сегментальным движением цепи ПДЭГА. Сдвиг минимума в сторону больших температур (рис. 5а) при переходе от гомополимера к СПУ и с уменьшением ММ гибких блоков свидетельствует о более заторможенном сегментальном движении гибких блоков. Уширение минимума при этом показывает относительное расширение спектрального состава сегментального движения. Согласно рис. 5б, наиболее вероятное время корреляции (которое определяет температуру минимума) в этом спектре не зависит от M_h и определяется только значением M_s . Исходя из этого, можно заключить, что наиболее вероятное время корреляции относится к временам корреляции сегментального движения той части гибких блоков, движение которых ограничено только за счет закрепления их концов. Напомним, что температуру стеклования именно этих гибких блоков характеризует величина T_g^{\min} , которую оценивали по температурным зависимостям p_c .

Значения T_2^{eff} (рис. 5) во всем температурном диапазоне намного превышают значения T_2^H этих образцов (рис. 2в, 2г), что является прямым следствием анизотропии молекулярного движения [25]. При низких температурах на всех зависимостях T_2^{eff} наблюдается минимум. Температуры минимумов в образцах с одинаковой ММ гибких блоков

совпадают (рис. 5б), однако с уменьшением M_s минимум сдвигается в сторону больших температур и становится более широким (рис. 5а). Можно заметить, что температуры минимумов для всех исследуемых образцов одинаково превышают (на ~15 К) значения T_g^{\min} этих же образцов. Отмеченные закономерности дают основание заключить, что низкотемпературный переход на зависимостях p_c и минимумы на зависимостях T_1 и T_2^{eff} характеризуют движение одних и тех же кинетических единиц.

Используя температуры минимумов на зависимостях T_1 и T_2^{eff} , предполагая при этом аррениусовую зависимость наиболее вероятного времени корреляции, мы получили значения энергий активации E , которые для разных M_s представлены на рис. 6. Энергия активации свободной молекулы ПДЭГА, полученная тем же методом, равна 74 кДж/моль. Согласно рисунку, E молекулы, закрепленной за концы, растет с уменьшением M_s , что свидетельствует о больших активационных барьерах, которые преодолеваются сегментами вблизи спивок. Зависимость энергии активации от M_s может быть аппроксимирована функцией вида $E = A \exp(-M_s/B) + 74$ кДж/моль, где $A = 195$ кДж/моль, $B = 1300$ (сплошная линия на рис. 6). Эти данные свидетельствуют о значительном влиянии физических спивок на сегмен-

тальную подвижность гибких блоков, которая предсказывалась авторами работы [19] по компьютерному моделированию молекулярной динамики цепей со спивками. Заметим, что в модели цепи из жестких звеньев со слабо заторможенным внутренним вращением, рассчитанной ими, влияние спивки вдоль цепи пропадает быстрее, чем в наших экспериментах. Согласно рис. 6, в данном случае влияние спивок пропадает лишь при величинах M , порядка ММ механического сегмента ПДЭГА (4000 [20]).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Спиновая диффузия в СПУ

Выше мы отмечали, что несмотря на то, что ССИ состоит из хорошо различающихся двух компонент, спад спин-решеточной релаксации является экспоненциальным. Такое различие объясняется процессами спиновой диффузии, приводящими к быстрому (по сравнению с T_1) обмену намагниченностями между жесткими и гибкими доменами [26]. Покажем это более строго.

Для оценки скорости спинового обмена между доменами проследим за процессом установления равновесия в одной и той же, но выведенной из равновесия двумя разными способами спин-системе. В первом случае сведем к нулю Z -составляющую намагниченности ("размагнитим" спин-систему полностью), а во втором только Z -составляющую быстро релаксирующую компоненты ("размагнитим" только жесткие домены).

Для реализации первого эксперимента использовалась двухимпульсная последовательность $90^\circ - \tau - 90^\circ$ -ССИ, в которой первый 90-градусный импульс уничтожает Z -составляющую намагниченности, а второй проявляет релаксационный спад от намагниченности, восстановленной в течение времени τ . Второй эксперимент провели, используя последовательность Гольдмана-Шена [27] ($90^\circ - t_0 - 90^\circ - \tau - 90^\circ$ -ССИ), в которой время t_0 выбиралось так, чтобы к концу этого интервала быстро релаксирующая компонента уменьшалась до нуля при практически неизменной величине медленно релаксирующей компоненты. Из релаксационных спадов в обоих случаях выделялись доли короткой p_c и длинной p_a компонент, зависимости которых от τ представлены на рис. 7.

В первом эксперименте наблюдается одинаковая скорость восстановления намагниченности в жестких и гибких доменах (p_c (кривая 1') и p_a (кривая 1)) с временем $T_1 \sim 40$ мс. Во втором эксперименте при малых τ происходит уменьшение p_a (кривая 2) и более быстрое увеличение p_c (кривая 2'), по сравнению с первым случаем (кривая 1'), что явно демонстрирует процесс "перекачки намагниченности" из гибких доменов в жесткие.

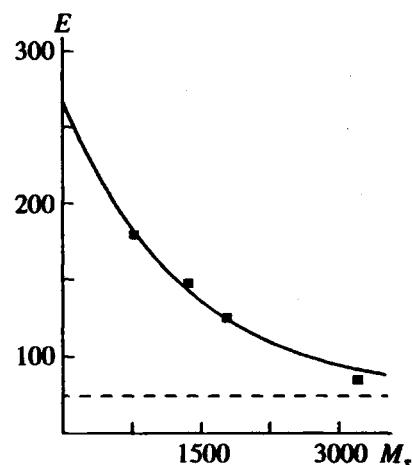


Рис. 6. Зависимость энергии активации сегментального движения гибких блоков, закрепленных за концы, от их ММ. Штриховая линия соответствует значению 74 кДж/моль.

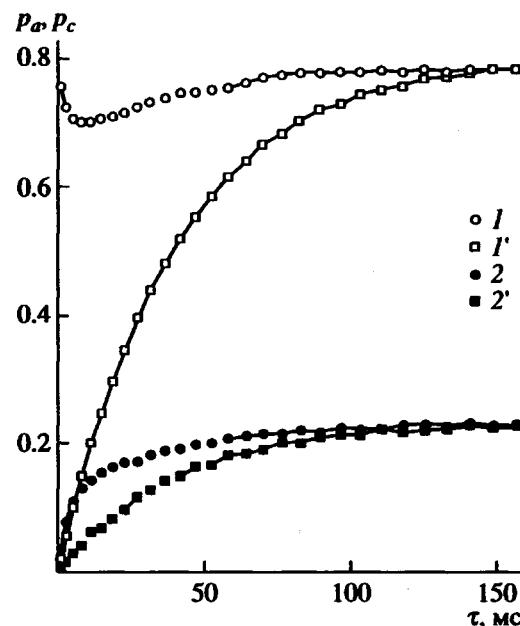


Рис. 7. Зависимости p_a (1, 2) и p_c (1', 2') от τ в последовательностях Гольдмана-Шена (1, 1') и 90- τ -90-ССИ (2, 2'). Образец 5я1.78, $T = 323$ К.

Итак, среднее время спин-решеточной релаксации в исследованном образце $T_1 \sim 40$ мс, что по крайней мере на порядок превышает среднее время обмена намагниченностью между доменами, составляющее $t' \sim 2$ мс, если его оценивать по минимуму в зависимости p_a (рис. 7, кривая 2). Также мы оценили время спин-решеточной релаксации в жестких доменах T_1^h . Для этого было проведено измерение в образце, состоящем только из жест-

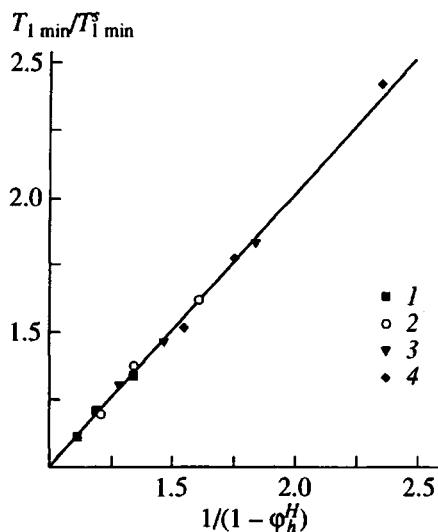


Рис. 8. Зависимость $T_{1\min}/T_{1\min}^s$ от $1/(1 - \phi_h^H)$. $M = 3200$ (1), 1780 (2), 1360 (3) и 780 (4).

ких блоков (ТДА-ТДИ). Согласно измерениям, при температуре 323 К $T_1^h = 7$ с.

С учетом полученных результатов можно записать выражение

$$1/t' \gg 1/T_1 \gg 1/T_1^h, \quad (5)$$

которое является условием быстрого обмена и объясняет одноэкспоненциальность функции спин-решеточной релаксации в СПУ. Это соотношение выполняется и в других исследованных системах.

Исходя из формулы (5), можно также заключить, что стоками магнитной энергии на решетку являются гибкие домены. В связи с этим, вернемся к анализу температурных зависимостей спин-решеточной релаксации (рис. 5). Известно [28], что при быстром обмене положение минимума на температурных зависимостях T_1 определяется положением минимума в спин-решеточной релаксации стоков, а величина T_1 в минимуме выражением

$$1/T_{1\min} = (1 - \phi_h^H)/T_{1\min}^s, \quad (6)$$

где $T_{1\min}^s$ – время спин-решеточной релаксации в отсутствие жестких блоков. Величины $T_{1\min}^s$ были найдены путем экстраполяции величин $T_{1\min}$ для образцов одинаковой M_s к нулевой ММ жесткого блока. Они оказались соответственно равными 39 мс (для образцов с $M_s = 780$), 31.5 (1360), 31 (1780) и 27 (3200). На рис. 8 представлены зависимости $T_{1\min}/T_{1\min}^s$ от $1/(1 - \phi_h^H)$. Хорошее согласие экспериментальных данных с линейной зави-

симостью свидетельствует о справедливости уравнения (6).

Таким образом, в исследованных СПУ происходит быстрый (по сравнению с временами спин-решеточной релаксации) спиновый обмен между гибкими и жесткими доменами, стоками магнитной энергии на решетку являются гибкие домены. В связи с этим температурные зависимости спин-решеточной релаксации несут в основном информацию о молекулярной подвижности в гибких доменах, что позволило провести их интерпретацию в представленном виде.

Авторы благодарят М.П. Летуновского за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cooper S.L., Tobolsky A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. № 12. P. 1837.
- Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. С. 280.
- Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979. С. 224.
- Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. С. 288.
- Assink R.A., Wilkes G.L. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. № 8. P. 606.
- Идиатуллин Д.Ш., Смирнов В.С., Летуновский М.П., Страхов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 738.
- Idiyatullin D.Sh., Doroginikii M.M., Smirnov V.S. // 9th Specialized Colloque Ampere "Magn. Res. in Polymers". Prague, 1989. V. 1. P. 42.
- Assink R.A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1233.
- Cheung T.T.P., Gerstein B.C. // J. Appl. 1981. V. 52. № 9. P. 5517.
- Идиатуллин Д.Ш., Смирнов В.С., Летуновский М.П., Страхов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1500.
- Idiyatullin D.Sh., Khozina E.V., Smirnov V.S. // Solid State Nuclear Magn. Res. 1996. № 7. P. 17.
- Летуновский М.П., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Оранская Е.А., Крючков Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 289.
- Летуновский М.П., Китурина Г.С., Жарков В.В., Крючков Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 281.
- Крючков Ф.А., Лобанова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 23. № 11. С. 2504.
- Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. С. 236.
- Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1978. С. 179.
- Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. С. 240.

18. Coelman M.M., Skrovanck D.J., Hu J., Painter P.C. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 59.
19. Неелов И.М., Даринский А.А., Гомлиб Ю.Я., Балабаев Н.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1761.
20. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Синявский В.Г., Липатников Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1340.
21. Rulland W. // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4. № 1. P. 70.
22. Charlesby A., Bridges B.J. // Radiation Phys. Chem. 1982. V. 19. P. 155.
23. Гомлиб Ю.Б., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 413.
24. Гомлиб Ю.Б., Лишиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
25. McBrierty V.J., Douglass D.C. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 295.
26. McBrierty V.J., Packes K.J. NMR in Solid Polymers. Cambridge Univ. Press, 1993. P. 348.
27. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 1. P. 321.
28. Crist B., Peterlin A. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 1165.

Phase State and Molecular Mobility of Segmented Polyurethanes

D. Sh. Idiyatullin* and V. S. Smirnov**

* Institute of Biology, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Lobachevskogo 2/31, Kazan, Tatarstan, 420503 Russia

** Kazan State University,
ul. Lenina 18, Kazan', Tatarstan 420008 Russia

Abstract—Spin-lattice and spin-spin NMR relaxation was studied in a series of segmented polyurethanes based on poly(diethylene glycol adipate), 2,4-tolylene diamine, and 2,4-toluene diisocyanate. It was concluded that NMR relaxation is determined by physical interactions between rigid blocks and also between rigid and flexible blocks. The dependence of the degree of segregation on the molecular weights of rigid and flexible blocks was determined. A quite high degree of segregation in the investigated systems and the related manifestations of individual features of flexible blocks enabled to follow the dynamics of the molecular chain with fixed end and study variation of the glass transition temperature and the activation energy of the segmental motion of this chain as a function of its molecular weight.