

УДК 541.64:543.422.25

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОТОЖЖЕННЫХ ПОЛИЭПОКСИАМИННЫХ ПЛЕНОК¹

© 1998 г. Л. М. Богданова, Н. Н. Волкова, А. В. Ланкин, Л. П. Смирнов

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 02.06.97 г.
Принята в печать 16.09.97 г.

Методами солид-эхо и локальной ЯМР-спектроскопии при температурах ниже температуры стеклования T_c изучена молекулярная подвижность неотожженных полиэпоксиаминных пленок толщиной δ от 0.02 до 2.05 мм, имеющих значительный неравновесный избыточный свободный объем. На основе анализа формы линии ЯМР-спектра и данных о величине неравновесного избыточного свободного объема показано наличие в этих пленках как малых дефектов (n -дефекты), имеющих разные размеры, сравнимый с атомным, так и дефектов величиной не менее кинетического сегмента (микропоры). Микропоры отсутствуют в пленках с $\delta < 0.2$ мм и в поверхностных слоях (соответствующей толщины) более массивных образцов. В центральных слоях образцов с $\delta > 0.7$ мм преимущественно имеются микропоры. Предложена физическая модель образования микродефектов (n -дефектов и их кластеров, микропор) из-за химической усадки при синтезе сетчатых полимеров выше T_c .

При создании новых полимерных материалов и систем широко применяют густосшитые полимеры как компоненты лаков, клеев и связующих полимерных композитов. Полезные свойства густосшитых полимеров в его рабочем (стеклообразном) состоянии формируются главным образом на той стадии приготовления густосшитых полимеров, когда параллельно с протекающей химической реакцией образования сетки происходит релаксация физической структуры. Достаточно большое количество экспериментальных данных указывает на то, что полимеры, застеклованные в этих условиях, обладают особыми релаксационными и иными свойствами, которые зачастую другим способом не могут быть получены [1–5].

Современные полимерные материалы являются в основном гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз, и потому поверхностные явления и структура поверхностных слоев этих материалов играют важную роль при регулировании их свойств. Последние, как известно, в значительной степени определяются различными дефектами его структуры как на уровне молекулярной подсистемы, так и на уровне подсистемы свободного объема. Для понимания релаксационного поведения густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии, а следовательно, и для предсказания изменения ряда других свойств, явно недостаточно знать суммарную дефектность, характеризуемую общей

величиной избыточного свободного объема [1]. Только сравнительно недавно предпринято систематическое изучение феноменологии образования макроскопических усадочных дефектов при синтезе густосшитых полимеров [6]. Показано, что в таких полимерах существует распределение микродефектов по размерам и что в движении участвует небольшая часть избыточного свободного объема, представляющая самые крупные микродефекты [7]. Установлено также, что структура и свойства поверхностных слоев густосшитых полимеров существенно отличаются от таковых в объеме полимера [8]. Однако многие вопросы, связанные с формированием структуры густосшитых полимеров (в частности, структуры поверхностных слоев) в ходе химической реакции пока остаются открытыми.

Метод ЯМР является одним из современных экспериментальных методов, позволяющих извлекать информацию о структуре и молекулярных движениях в поверхностных слоях полимеров [9]. Теорию ЯМР простых веществ с успехом используют для изучения полимеров при низких температурах, меньших температуры стеклования T_c : в застеклованном состоянии полимер независимо от химической структуры имеет спектр ЯМР гауссовой формы, типичный для большинства низкомолекулярных твердых веществ [10]. Большие возможности изучения структуры поверхностных слоев полимеров дает развитие методов локального ЯМР [11, 12].

В настоящей работе приведены новые, полученные на модельной системе с помощью метода

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 96-358).

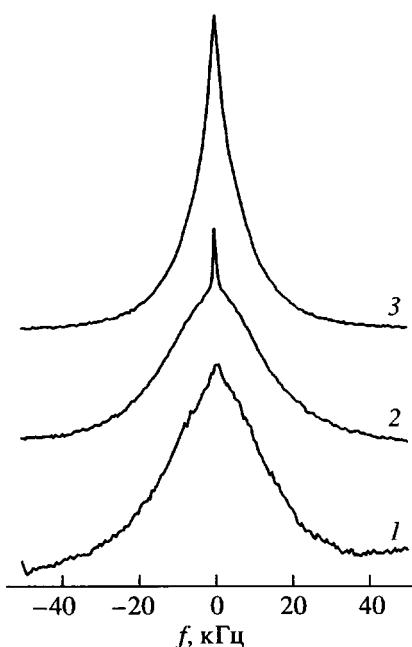


Рис. 1. Форма линии ЯМР-спектра образца ПЭА толщиной 2.05 мм при 293 (1), 350 (2) и 420 К (3).

ЯМР-спектроскопии, экспериментальные данные по исследованию структуры неотожженных пленочных образцов полиэпоксиаминов, имеющих, как показано в работе [8], значительный неравновесный избыточный свободный объем V_{nef} . Основное внимание было обращено на выявление зависимости дефектности, связанной с V_{nef} (микродефектности) полимерных пленок, сформированных на твердой поверхности (модель композита), от толщины пленки, а также на определение распределения микродефектности по толщине пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки ПЭА толщиной δ от 0.02 до 2.05 мм, полученные при конденсации эпоксидиановой смолы ЭД-20 и *m*-фенилендиамина, предварительно очищенного возгонкой в вакууме. Исходные компоненты брали в стехиометрическом соотношении. Использовали образцы, полученные на обработанной антиадгезивом стеклянной подложке и не имеющие макроскопических дефектов (пор, трещин). Условия приготовления пленок описаны в работе [8]. Перед ЯМР-измерениями образец помещали в стеклянную ампулу, тщательно сушили, выдерживая в течение 20 ч при остаточном давлении 0.1 Па и температуре 333 К, а затем ампулу запаивали. В случае тонких пленок ($\delta < 0.1$ мм) для повышения точности измерений использовали пакет пленок с суммарной толщиной ~0.2 мм.

ЯМР-параметры молекулярных движений образцов ПЭА изучали с помощью радиоспектрометра РИ-2303 с рабочей частотой для протонов 60 МГц [13]. Блок термостатирования позволяет изменять температуру образца с точностью ± 2 К. Форму линии сигнала ЯМР изучаемых образцов на ядрах ^1H регистрировали с помощью метода солид-эхо в широком интервале температур, начиная от комнатной, до температуры 445 К, что превышает температуру стеклования исследуемых образцов.

Поверхностный слой образца толщиной 2.05 мм (“массивный” образец) исследовали с помощью метода локальной ЯМР-спектроскопии [12]. На образец, помещенный вблизи края радиочастотной катушки датчика, подавали последовательность импульсов $(\alpha - \tau_1 - \alpha - \tau_2)_n - \beta$, где n – целое число, α – селектирующий импульс, β – считывающий импульс, τ_1 и τ_2 – интервалы между радиочастотными импульсами. Разрешение улучшается с увеличением длительности селектирующего импульса t_α . Максимальное значение t_α определяется временем спин-спиновой релаксации T_2 , поскольку интенсивность сигнала резко уменьшается при $t_\alpha < T_2$. Хотя для исследуемых образцов расчетное разрешение составляет 8.5 мкм, из-за ограниченной чувствительности прибора и нестабильности радиочастотного поля во время прохождения импульсной последовательности реально было достигнуто разрешение 200 мкм. Интервалы τ_1 и τ_2 , равные 0.2 и 1 мс соответственно, были больше T_2 изучаемых образцов, поэтому искажения спектра не происходило. Для точной установки чувствительного слоя относительно поверхности образца снимали зависимость интенсивности сигнала от длительности импульсов t_α . Точка появления сигнала соответствует началу входа слоя в образец, а выход интенсивности на плато означает, что весь слой находится внутри образца. Поскольку поверхность образца была плоской, длина участка нарастания сигнала характеризует реальную толщину чувствительного слоя.

Обработку ЯМР-спектров проводили на ЭВМ. Концентрацию подвижной компоненты C определяли как отношение площади пика к общей площади спектра. При 350 К ошибка определения величины C составляла 1–2 отн. % (метод солид-эхо) и 10–15 отн. % (метод локальной ЯМР-спектроскопии при числе накоплений 40×10^3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование ЯМР-сигнала образцов ПЭА методом солид-эхо показало, что форма линии ЯМР зависит от температуры (рис. 1). При температурах ниже 323 К для всех образцов независимо от их толщины она представляет собой гауссову

линию шириной 25 кГц, соответствующую застеклованному аморфному веществу. При 323 К у образцов с $\delta > 0.2$ мм (рис. 2) на широкой гауссовой линии появляется узкий пик шириной 2 кГц с подвижностью, характерной для систем, в которых диполь-дипольное взаимодействие магнитных ядер усредняется быстрым движением молекул или атомов, как у жидкости или аморфного полимера при температуре выше T_c . Относительная концентрация протонов подвижной компоненты растет с увеличением температуры вплоть до 350 К, а затем остается неизменной. При температурах выше 400 К происходит сужение широкой компоненты спектра, и разделение спектра становится невозможным. Основные измерения были проведены при 350 К, так как при этой температуре узкая и широкая компоненты спектра максимально различимы.

Как видно из рис. 3 (кривая 2), при увеличении толщины пленки концентрация протонов подвижной компоненты постепенно возрастает от нуля (для образцов с $\delta \leq 0.2$ мм) до 2.7% (в "массивном" образце). Появление при $T < T_c$ небольшого количества подвижной компоненты может быть связано как с "дефектными" элементами молекулярной подсистемы (молекулы и цепи-подвески, не содержащие реакционноспособных или имеющие непрореагировавшие функциональные группы), так и с элементами подсистемы свободного объема (n -дефекты, кластеры n -дефектов и другие дефекты [1, 7, 14]). Поскольку все изученные образцы, приготовленные в одинаковых условиях из исходной смеси реагентов одного и того же состава, отличались только по своей толщине, вряд ли можно полагать, что существование подвижной компоненты у образцов с $\delta > 0.2$ мм обусловлено различиями в структуре сетки. Невозможно также объяснить S-образный вид зависимости С-δ диффузией неподшипных молекул в окружающую среду при хранении образцов; к тому же при комнатной температуре диффузия неподшипных молекул идет с крайне низкой скоростью, так как у всех образцов в этих условиях отсутствует заметная молекулярная подвижность (рис. 1). Поскольку установлено [8], что плотность изученных образцов зависит от их толщины, представляется логичным сопоставить подвижную компоненту ЯМР-спектра с величиной V_{nef} , прямо связанной с декрементом плотности. Отметим, что в работах [15, 16] узкая линия в ЯМР-спектрах твердого поликарбоната также сопоставляется с концентрацией дефектов свободного объема.

В соответствии с представлениями о влиянии V_{nef} на молекулярную подвижность стеклообразной системы [7, 14–16] можно полагать, что протоны подвижной компоненты принадлежат полимерным сегментам, находящимся вблизи элемен-

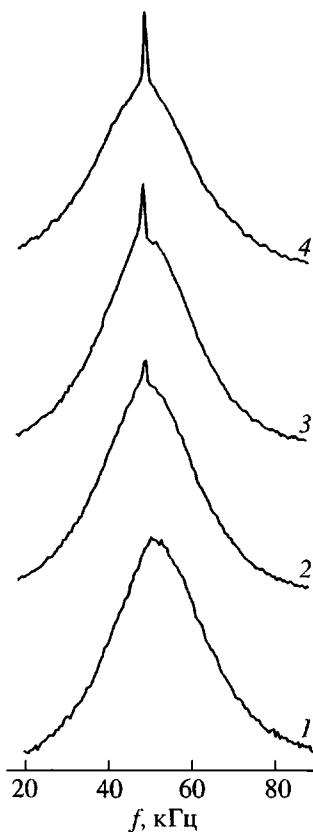


Рис. 2. Форма линии ЯМР-спектра при 350 К у образцов ПЭА с толщиной, равной 0.2 (1), 0.5 (2), 0.7 (3) и 2.05 мм (4).

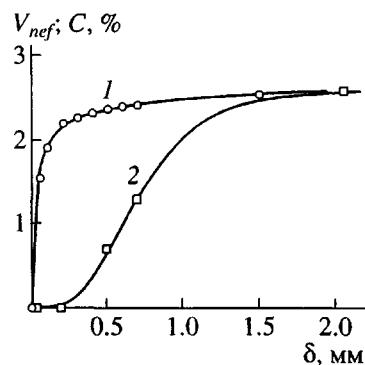


Рис. 3. Зависимость доли неравновесного избыточного свободного объема V_{nef} (по данным работы [8]) (1) и относительной концентрации подвижной компоненты C (2) от толщины δ образца ПЭА.

тов V_{nef} , а характерный размер этих элементов должен быть по крайней мере не меньше размера кинетической единицы. Судя по значению времени T_2 , рассматриваемое движение является сегментальным движением, и его масштаб равен

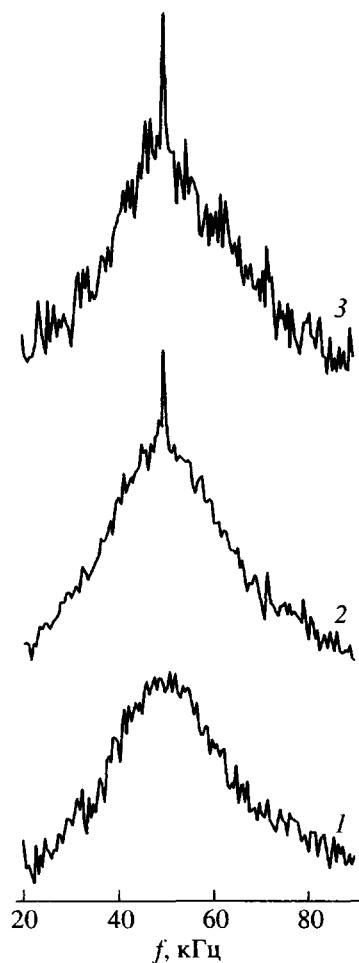


Рис. 4. Форма линии локального ЯМР-спектра слоев 0–0.1 (1), 0–0.2 (2) и 0.1–0.3 мм (3) для образца толщиной 2.05 мм. Температура 350 К.

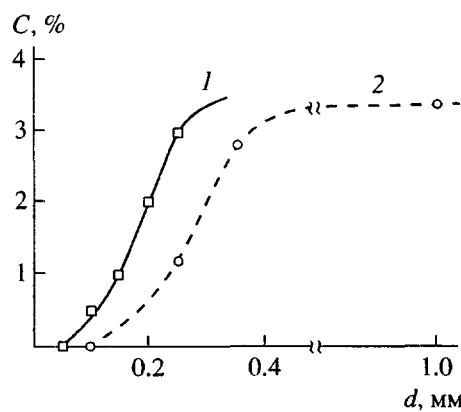


Рис. 5. Сопоставление распределения относительной концентрации подвижной компоненты (метод локальной ЯМР-спектроскопии) по образцу ПЭА толщиной 2.05 мм (1) и зависимости концентрации подвижной компоненты (метод солид-эхо) в середине тонких пленок ПЭА от их толщины (2).

~2 нм. С этой оценкой нижнего размера подобных дефектов неплохо совпадают данные [7] о наличии в густосшитых образцах ПЭА толщиной 2.5 мм эллиптических пустот с размером главной оси 10–15 нм, а объемная доля этих пустот, равная 0.02–0.04, совпадает с концентрацией подвижной фазы в массивном образце (2.7%). Для удобства условимся называть эти микродефекты “микрополостями”. Оценка показывает, что объем одной микрополости составляет не менее 10^3 атомных объемов.

Полученные результаты находятся также в соответствии с данными о размере дефектов и микрогетерогенном характере структуры стеклообразных полимеров [5, 14–17].

На рис. 3 проведено сопоставление величины V_{nef} , рассчитанной по данным работы [8], с концентрацией подвижной компоненты ЯМР-спектров. В образцах с $\delta > 0.7$ мм концентрация подвижной компоненты ЯМР-спектра максимальна и хорошо совпадает с долей V_{nef} , т.е. в указанных образцах преобладают микрополости. Пленки с $\delta \leq 0.2$ мм имеют несколько меньший, но все же заметный V_{nef} . Однако у образцов с $\delta \leq 0.2$ мм подвижная компонента ЯМР-спектра отсутствует. Это свидетельствует о том, что, хотя в тонких пленках нет микрополостей, способствующих появлению сегментальной подвижности при $T < T_c$, в них все же имеются дефекты, но меньшего размера. Образцы с δ от 0.2 до 0.7 мм, по-видимому, имеют в сопоставимых количествах дефекты как большого, так и малого размеров.

Локальные ЯМР-спектры, полученные для слоев массивного образца, лежащих на глубине $d = 0-0.1$, 0–0.2 и 0.1–0.3 мм, показаны на рис. 4. Так как область регистрации в каждом эксперименте сдвигалась на половину ширины чувствительного слоя, можно определить распределение подвижной компоненты ЯМР-спектра с разрешением, равным величине этого сдвига. На рис. 5 представлено рассчитанное по данным локальных ЯМР-спектров (таблица) распределение концентрации подвижной компоненты (кривая 1) в массивном образце. Там же приведена зависимость концентрации подвижной компоненты в середине тонких пленок (кривая 2), которая рассчитана по данным рис. 3. При обработке данных локальных ЯМР-спектров за координату d принимали середину анализируемого слоя; при расчете использовали также то обстоятельство, что данные слои частично перекрываются; это позволило определить концентрацию подвижной компоненты в центре неперекрываемой части соседних слоев. Концентрацию C в центре ($d = 0.5\delta_1$) образца толщиной δ_1 рассчитывали по формуле

$$C = (C_1\delta_1 - C_2\delta_2)/(\delta_1 - \delta_2) \quad (\delta_1 > \delta_2),$$

где C_i – средняя концентрация в образце толщиной δ_i .

Как видно из рис. 5, микропоры распределены неоднородно по толщине массивного образца. Передаваемые кривыми 1 и 2 зависимости совпадают качественно. Это указывает на то, что структура поверхности массивного образца аналогична структуре тонких пленок. Количественное отличие приведенных кривых обусловлено большим влиянием факторов, определяющих структурные особенности поверхностных слоев, на концентрацию дефектов в центре пленки толщиной δ по сравнению с точкой массивного образца, имеющей координату $d = 0.5\delta$.

Существование распределения микродефектов по размерам и зависимость концентрации этих дефектов от толщины образца подтверждается также характером спадов свободной индукции (ССИ), полученных при температурах выше T_c (рис. 6). Короткий начальный участок ССИ, описываемый гауссовой зависимостью от времени, по-видимому, соответствует полимерным цепям, находящимся в бездефектных областях образца. Второй длинный участок ($t > 50$ мкс) описывается лоренцевой зависимостью и соответствует более подвижным цепям полимера, находящимся в его дефектной области. ССИ образцов, толщиной 0.7 и 2.05 мм, очень близки, причем времена T_2 и относительная доля длинного участка у них больше, чем у образца с $\delta = 0.04$ мм. Из рис. 6 видно, что зависимость $\ln A - t$ на длинном участке не описывается одним временем T_2 , что, вероятнее всего, обусловлено существованием распределения микродефектов по размерам.

Итак, в неотожженных образцах ПЭА существует распределение микродефектов по размерам и координате. Если толщина образца достаточно велика, то в центральной его части имеются в основном только микропоры. В поверхностных слоях толщиной ~ 0.1 мм, напротив, – только мелкие дефекты, а между поверхностным слоем и центральной частью расположена переходная зона толщиной ~ 0.1 – 0.2 мм, которая содержит в сравнимых количествах как крупные, так и мелкие дефекты. Происхождение, структура и свойства поверхностных (межфазных) слоев в аморфных полимерах исследуют во многих работах (см., например, работы [1, 9, 18]).

Естественно предположить, что появление неравновесных дефектов малого размера прямо связано с протеканием химической реакции образования сетки, уравнение которой можно записать как



где $\sim A$ и $\sim B$ – функциональные группы, реагирующие между собой с образованием $\sim P \sim$,

Относительная концентрация подвижной компоненты в различных слоях образца ПЭА толщиной 2.05 мм по данным локальных ЯМР-спектров

Глубина слоя d , мм	Относительная концентрация подвижной компоненты C , %
0–0.1	0
0–0.2	0.5
0.1–0.3	2.0

V – среднее изменение объема в элементарном акте (дефект минимального размера: n -дефект, “дырка” [1]).

Можно показать, что в случае ПЭА “дырка” при образовании сшивки должна иметь атомные размеры. В исходной жидкой реакционной массе подобный дефект лабилен: вследствие высокой подвижности молекул “дырка” быстро диссирирует, размывается по объему, так что в конечном счете коллектив атомов в несколько координационных сфер находится в слегка разрыхленном состоянии (n -дефект). Из-за быстрой релаксации по локальному и диффузионному механизмам избыточный неравновесный свободный объем V_{nef} при малых конверсиях η не достигает большой величины.

Микропоры имеют гораздо больший размер, чем n -дефекты, и они не могут непосредственно появиться при образовании сшивки. Можно полагать, что в некоторых отношениях механизм возникновения и эволюции микропор в сшитом полимере близок к механизму образования и роста вакансационных пор в кристаллах [19]. Падение молекулярной подвижности реагирующей системы (особенно сильное после точки гелеобразования η_r) приводит к существенному росту концентрации n -дефектов. Возникающее пересыщение создает условия для выделения неравновесного избыточного свободного объема в

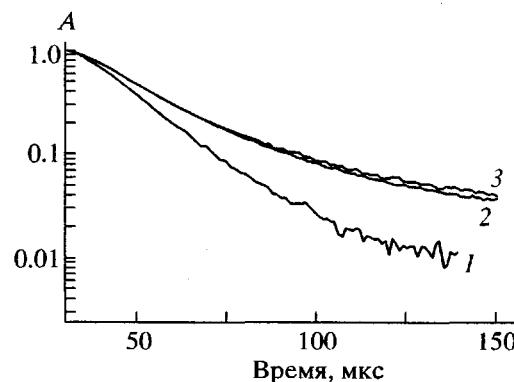


Рис. 6. ССИ образцов ПЭА толщиной 0.04 (1), 0.7 (2) и 2.05 мм (3) при 445 К. A – амплитуда ССИ.

собственную фазу, причем преимущественно в центральных слоях образца. В этих слоях пересыщение максимально и менее выражено влияние факторов, определяющих структурные особенности поверхностных слоев. Сначала по механизму ступенчатой ассоциации образуются кластеры n -дефектов V_i размером в 10–20 n -дефектов [1]



Разрыхленное состояние полимера, обусловленное образованием n -дефектов и их кластеров, т.е. увеличенное межсегментальное расстояние, связано в основном с внутренней энергией образца [7], или, иначе говоря, с появлением локальных структурных напряжений. Отметим, что с конверсией приращение величины структурных напряжений в расчете на один акт химической реакции постоянно увеличивается.

Достигнув критического размера, кластер n -дефектов превращается в микрополость M_j



“Спусковым крючком” этого превращения, возможно, является разрыв небольшого числа перенапряженных химических связей. Образование микрополости является термодинамически выгодным процессом, поскольку оно приводит к уменьшению внутренней энергии (падению локальных структурных напряжений) и росту энтропии [7]. В нативном состоянии микрополость по своему строению можно представить как некое образование нанометровых размеров, состоящее из рыхлого слоя полимера, расположенного вокруг свободного пространства. Макроцепи этого слоя обладают заметной молекулярной подвижностью, так как они не напряжены, а на надмолекулярном и топологическом уровне этот слой имеет менее упорядоченную структуру, чем поверхностный слой образца, поскольку условия их получения сильно различаются. Микрополости представляют собой неравновесные образования и могут быть удалены при отжиге. Возможно, что именно наличие микрополостей в неотожженных пленках объясняет особенности их релаксационного поведения по сравнению с отожженными пленками.

За счет поглощения более мелких микрополостей и присоединения “дырок”, образующихся в дальнейшем в ходе реакции, микрополость может расти, достигая при некоторых условиях макроскопических размеров [6]. Из-за резкого падения молекулярной подвижности системы при стекловании процессы возникновения и роста микро- и макродефектов сильно замедляются при $\eta \geq \eta_c$ (η_c – конверсия, соответствующая глубине превращения в момент концентрационного стеклования). Если химическая реакция идет и по

достижении η_c , рост структурных напряжений приводит к разрыву напряженных химических связей, возникновению трещин или отслоений.

Таким образом, изучена молекулярная подвижность пленок ПЭА, имеющих заметный неравновесный избыточный свободный объем. Показано, что в этих пленках имеются три вида дефектов: небольшие, сравнимые по размеру с атомами, n -дефекты, комплексы n -дефектов и крупные дефекты величиной не менее кинетического сегмента (микрополости). В отличие от n -дефектов и их кластеров в микрополостях полимерные цепи не напряжены и обладают значительной молекулярной подвижностью даже при $T < T_c$. Установлено, что микрополости отсутствуют в пленках с $\delta < 0.2$ мм и поверхностных слоях более массивных образцов. В центральных слоях образцов с $\delta > 0.7$ мм преимущественно имеются микрополости. Предложена физическая модель образования n -дефектов, кластеров n -дефектов и микрополостей при синтезе сетчатых полимеров выше T_c .

Авторы работы благодарны Л.Н. Ерофееву и К.В. Ермолаеву за помощь при проведении эксперимента, а также В.И. Иржаку и Б.А. Розенбергу за ценные советы при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: Структура и свойства. М.: Наука, 1979.
3. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
4. Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
5. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
6. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 684.
7. Gupta V.B., Brahatheeswaran C. // Polymer. 1991. V. 32. № 10. P. 1875.
8. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
9. Фабуляк Ф.Г. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров. Киев: Наукова думка, 1991.
10. Powls J.G., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1695.
11. Blümich B., Füller C., Weigand F., Spiess H.W. // Extended Abstrs of XXVII Congress AMPERE. Kazan, 1994. P. 111.
12. Ermolaev K.V., Dubovitskij V.A., Volkova N.N., Erofeev L.N. // Book of Abstrs of the 3rd Int. Conference on

- Magnetic Resonance Microscopy. Würzburg, Germany, 1995. P. 147.
13. Ерофеев Л.Н., Ветров О.Д., Шумм Б.А. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 2. С. 145.
 14. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2133.
 15. Li K.L., Inglefield P.T., Jones A.A., Bendler J.T., English A.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 2940.
 16. Li K.L., Jones A.A., Inglefield P.T., English A.D. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4298.
 17. Козлов В.Г., Белошенко В.А., Газаев М.А., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1423.
 18. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
 19. Максимов Л.А., Рязанов А.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1980. Т. 79. № 6(12). С. 2311.

NMR Study of Unannealed Poly(epoxyamine) Films

L. M. Bogdanova, N. N. Volkova, A. V. Larkin, and L. P. Smirnov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The molecular mobility of unannealed poly(epoxyamine) films with thicknesses δ ranging from 0.02 to 2.05 mm and having a considerable nonequilibrium excess free volume was studied at temperatures below the glass transition temperature by the methods of solid-echo and local NMR spectroscopy. An analysis of the NMR line shapes and the data on the nonequilibrium excess free volume showed that the films contain both small defects (n -defects, having an average size comparable to the atomic dimensions), and greater defects (microvoids) with a size not less than that of the kinetic segment. The microvoids are missing from the films with $\delta < 0.2$ mm and from the surface layers (having the corresponding thickness) of thicker samples. The central layers of samples with $\delta > 0.7$ mm contain predominantly defects in the form of microvoids. A physical model is suggested for the microdefect formation (n -defects and their clusters, microvoids) as a result of the chemical shrinkage taking place in the course of synthesis of the cross-linked polymers at temperatures above T_g .