

УДК 541.64.543.422.25

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2000 г. Л. П. Смирнов

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

Поступила в редакцию 22.03.2000 г.
Принята в печать 30.03.2000 г.

Кратко излагаются основные теории спектров ЯМР сетчатых полимеров; более подробно рассматривается концепция эффективных дипольных взаимодействий, используемая при получении характеристик топологической структуры. Систематизированы результаты ЯМР-исследования молекулярного и надмолекулярного дизайна сетчатых полимеров, эволюции их структуры в процессе синтеза, термической и механотермической деструкции. На ряде конкретных примеров продемонстрированы возможности метода ЯМР для изучения сетчатых полимеров различного типа.

ВВЕДЕНИЕ

Структура сетчатых полимеров (**СП**) характеризуется топологической и надмолекулярной неоднородностью [1]. Это обстоятельство нередко рассматривают как фактор, отрицательно влияющий на эксплуатационные свойства СП, но ряд исследователей смог улучшить физико-механические и другие показатели материала, создавая структуры с оптимальной степенью неоднородности [2, 3]. Более того, в последние годы одним из перспективных направлений при разработке полимерных материалов стал синтез гетерофазных материалов на основе исходно гомофазных смесей реакционноспособных олигомеров с модифицирующими полимерными или олигомерными добавками.

Помимо чисто прикладных аспектов несомненный научный интерес представляет изучение эволюции структуры во время синтеза и деструкции СП, когда их структура и свойства претерпевают значительные изменения; благодаря этому создаются благоприятные условия для выявления существующей зависимости свойств от структуры СП и, тем самым, для более глубокого понимания фундаментальных закономерностей, отражающих такую связь. Эти данные также необходимы для детального изучения механизмов синтеза и деструкции СП.

Получение СП с определенным комплексом свойств требует разработки соответствующих

средств контроля. Поскольку существующие методы изучения структуры полимеров базируются в основном на исследовании свойств их разбавленных растворов, многие полимеры, в том числе композиты и СП, в принципе не могут быть проанализированы этими методами. Таким образом, создание методов анализа структуры СП без применения растворителя и предварительного отделения наполнителей весьма актуально. Современные экспериментальные методы исследования структуры и свойств СП рассмотрены в сборнике [4] и обзорах [5, 6]. Однако традиционно используемые для этой цели методики исследования не всегда могут дать необходимую информацию о структуре исследуемой системы.

Существует тесная связь между строением и молекулярной подвижностью полимера. Времена корреляции молекулярных движений в полимерах могут принимать значения от 10^{-10} с (мелкомасштабные движения отдельных групп и сегментов цепи) до минут и выше (движения цепи как целого) [7]. Метод ЯМР-спектроскопии позволяет регистрировать молекулярные движения в указанном интервале времен корреляции. Однако следует иметь в виду, что для изучения молекулярных движений вещества по спектрам ЯМР необходима хорошо развитая теория, позволяющая связать структурные параметры и времена корреляции молекулярных движений с характеристиками спектров.

Цель настоящего обзора – попытка проанализировать основные данные, полученные при ис-

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

следовании топологической и надмолекулярной структуры СП методом ЯМР-спектроскопии.

При изучении химической структуры большое применение получил метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле, с помощью которого охарактеризовано большое число СП [8, 9]. В этом случае методы ИК- и ЯМР-спектроскопии являются взаимодополняющими. Некоторым преимуществом ЯМР-спектроскопии является возможность изучать полимерные композиты и образцы большего размера.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СП

При анализе топологической структуры СП обычно рассматривают узлы сетки, межузловые цепи, цепи, соединенные с сеткой только одним концом ("подвески"), цепи, оба конца которых присоединены к одному и тому же узлу (циклы). Помимо стабильных, химических узлов в СП имеются лабильные, физические узлы ("зацепления"). Топологическую структуру СП характеризуют функциональностью, концентрацией и однородностью распределения узлов, концентрацией сшивок (или связанный с ней средней ММ межузловых цепей), функцией ММР межузловых цепей.

Теории спектров ЯМР

Приложив к спиновой системе сильного стационарного поля динамику намагничивания ядер характеризует осевая симметрия. Из-за осевой симметрии поведение поперечной компоненты ядерной намагченности отлично от поведения продольной компоненты [10]. Необратимая динамика компоненты, параллельной направлению магнитного поля, чувствительна только к квазирезонансному обмену, существующему между энергией Зеемана спиновой системы и тепловой энергией, которая приводит к молекулярной подвижности; соответствующей шкалой, используемой для характеристики случайных движений молекул, является ларморова частота ядерных спинов. Из-за отсутствия квазирезонансного обмена энергией динамика поперечной компоненты позволяет детектировать медленные молекулярные процессы.

Структура макромолекул накладывает ограничения на флуктуации [7, 11]. У полимеров с большой ММ наблюдаются молекулярные движения в сильно различающихся временных масштабах. Определение времен релаксации в ЯМР-экспериментах дает возможность измерить спектральные

плотности движений $J(\omega)$ на соответствующих частотах переходов ω . Скорость релаксации T_i^{-1} пропорциональна $J(\omega)$ на соответствующей частоте перехода

$$J(\omega) = \int \exp(i\omega t) G(t) dt \quad (1)$$

В уравнении (1) временная корреляционная функция $G(t)$ определяется характером молекулярной подвижности и содержит практически исчерпывающую информацию обо всех модах движения макромолекул, поскольку именно ими обусловлена временная зависимость дипольных взаимодействий $\check{D}(t)$, а $G(t) \approx \langle \check{D}(t)\check{D}(0) \rangle$ (угловые скобки обозначают усреднение по различным реализациям этих движений).

Теория спектров ЯМР неполимерных веществ [12], учитывающая не только дипольные взаимодействия (ДВ), но и молекулярные движения, применима и для полимерных веществ при $T < T_c + 50^\circ\text{C}$, где молекулярные движения так же, как и в обычных веществах, носят мелкомасштабный характер и могут быть описаны спектром времен корреляций [13]. Эта теория позволяет учесть как продольное, так и поперечное локальное поле.

Первые работы, направленные на создание теории ЯМР-спектров СП в области температур $T > T_c + 50^\circ\text{C}$, были посвящены анализу формы линии ЯМР. При разработке такой теории наряду с мелкомасштабными необходимо было учитывать и крупномасштабные движения полимерных цепей. Известно, что ядерная магнитная релаксация спинов в СП обнаруживает при высоких температурах псевдотвердое поведение [14, 15]. Чтобы понять особенности поведения ЯМР-спектров СП, предложена концепция частичного усреднения ДВ [15–21]. В работах [16, 17, 22–26] были выявлены и объяснены особенности спектров, обусловленные анизотропией локальных полей в полимерах.

Концентрация сшивок. Концентрация сшивок и средняя ММ межузловых цепей являются простейшими характеристиками топологической структуры СП. Определению этих параметров посвящены первые работы по применению метода ЯМР для изучения структуры СП.

В работе [25] получена связь концентрации сшивок n со временем релаксации T_2 в области высокотемпературного плато

$$n = 5.6 / \{T_2 s \gamma [(\Delta H)_0^2]^{0.5}\}, \quad (2)$$

где s – число мономерных звеньев в статистическом сегменте, $\bar{\gamma}(\Delta H)_0^2 0.5$ – второй момент жесткой решетки, измеренный ниже T_c . Справедливость формулы (2) была экспериментально подтверждена на примере ряда СП [16, 27, 28].

Для характеристики СП предложен [29] структурный параметр χ_c , определяемый средней ММ междуузловых цепей, а также получено соотношение, связывающее параметр χ_c со скоростью релаксации поперечной намагниченности. Исследовано изменение этого параметра при образовании сетчатой структуры, при набухании и растяжении СП (подробнее см. обзор [29]).

В работе [30] установлена связь между шириной линии ЯМР и средней длиной $\langle N \rangle$ цепи между сшивками, как при $N < N_e$, так и в случае $N > N_e$, (N_e – “длина зацепления”).

Функция ММ междуузловых цепей. Функция ММ по длине полимерных цепей между узлами $P(N)$ является одной из наиболее информативных структурных характеристик СП. Для определения функции $P(N)$ предложено несколько методик, основанных на анализе таких макроскопических параметров, как скорость релаксации напряжений, температуры кипения и кристаллизации пластификатора и т.д. [31–36]. Из-за отсутствия теоретических моделей, связывающих эти характеристики с функцией ММ, результаты, полученные указанными методиками, вряд ли являются вполне достоверными. Альтернативный подход к определению функции $P(N)$ возник благодаря развитию теории ЯМР-спектров СП [17], основанной на концепции эффективных ДВ [16].

При температурах выше T_c полимерные цепи движутся хаотично, что делает ДВ, которое зависит от относительного расположения протонов, случайнно осциллирующим. Если температура достаточно высока, так что частота молекулярных движений выше, чем ширина линии, происходит усреднение ДВ и сужение линии спектра. Этот эффект хорошо известен для жидкостей, характеристическое время ССИ которых увеличивается монотонно с ростом температуры [19]. В СП полимерные цепи, в отличие от молекул жидкости, не являются свободными, наличие узлов приводит к появлению анизотропии движения сегментов. Будучи незначительной, эта анизотропия вносит существенные изменения в ССИ. Она является причиной упомянутых выше псевдотвердых эффектов, наблюдавшихся при магнитной релаксации СП. Из-за анизотропии движения цепей усреднение ДВ неполно. Гамильтониан ДВ $\check{D}(t)$ можно представить как сумму “флуктуирующую”

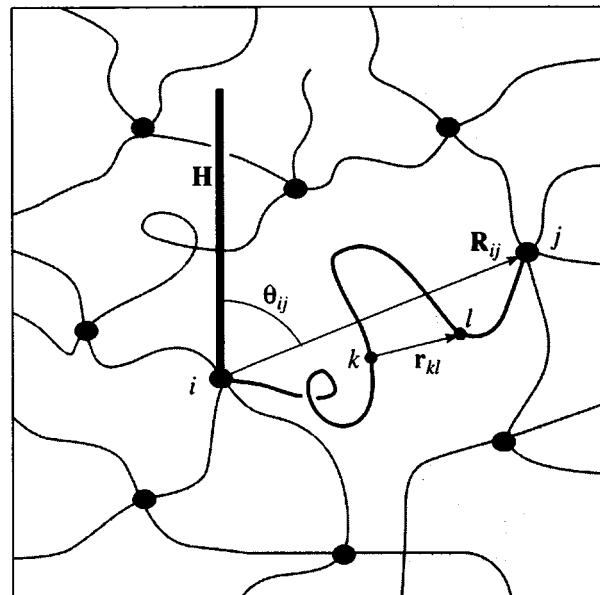


Рис. 1. Сетчатый полимер. Большие и малые черные кружки обозначают узлы между цепями и протоны. R_{ij} – концевой вектор.

“заряженной” (если $\theta_{ij} = 0$) и “нейтральной” (если $\theta_{ij} = 90^\circ$) компоненты, зависящей от времени компоненты $\check{D}^{(f)}(t)$, имеющей усредненное по времени нулевое значение $\langle \check{D}^{(f)}(t) \rangle_t = 0$, и не зависящей от времени “эффективной” компоненты $\check{D}^{(e)}$. Отличная от нуля компонента появляется только как результат анизотропии сегментального движения. При низких температурах компонента $\check{D}^{(f)}(t)$ имеет амплитуду почти на 2 порядка больше, чем компонента $\check{D}^{(e)}$, и доминирует в ССИ. Однако, как показывает эксперимент [37], влияние $\check{D}^{(f)}(t)$ быстро падает с ростом температуры и становится преенебрежимо малым при температурах на 50–100°C выше T_c . Таким образом, при достаточно высоких температурах спектр ЯМР определяется преимущественно независимым от времени и температуры остаточным эффективным взаимодействием $\check{D}^{(e)}$. Этот переход к “спектрам эффективных взаимодействий” экспериментально наблюдается как независимость ССИ у СП от температуры (“высокотемпературное плато”).

Имеются два типа ДВ: внутримолекулярное (между протонами одной цепи) и межмолекулярное (между протонами различных цепей). Вычисления эффективного ДВ $\check{D}^{(e)}$, проведенные рядом авторов, показали, что “внутримолекулярное” взаимодействие сильно зависит от длины N и концевого вектора цепи (вектор R_{ij} на рис. 1). Та-

ким образом, внутримолекулярные эффективные взаимодействия отражают параметры отдельных молекул, что может быть использовано для получения детальной информации о структуре. Межмолекулярные взаимодействия связаны только с усредненными характеристиками сетки (такими, как плотность сшивок) и могут “замаскировать” связь между структурой и спектром ЯМР. Как показали эксперимент [37] и оценка порядка величины N , вкладом межмолекулярных взаимодействий можно пренебречь для не слишком коротких цепей (грубая оценка дает для нижнего предела значение $N \sim 10$). Таким образом, высокотемпературный ССИ отражает свойства ММР полимерных цепей СП. Это является существенным достоинством ЯМР-спектроскопии при определении функции ММР между сшивками по сравнению с другими методами анализа функции $P(N)$, при применении которых межмолекулярные взаимодействия не могут быть проигнорированы. Отметим, что автокорреляционная функция $G(t)$, соответствующая поперечной релаксации магнитных моментов протонов межузловых цепей, отражает распределение полей локальных диполей, связанное с сетчатой структурой, только в том случае, когда исключены взаимодействия, не зависящие от сетчатой структуры, такие как негомогенность магнитного поля. Исключить вклад подобных взаимодействий в ССИ можно, используя, например, двухимпульсную последовательность Хана [10].

В работе [17] получены соотношения, позволяющие определить по ССИ индекс полидисперсности цепей сетки, а также параметры двух видов (гауссовой или экспоненциальной) функции $P(N)$.

Обратная задача – отыскание неизвестной функции ММР межузловых цепей по виду спектра ЯМР решена в работах [38, 39]. Теоретическую основу этой методики также составляет концепция эффективных взаимодействий. В этом случае гамильтониан ДВ двух произвольно выбранных протонов k и l на μ -й цепи, характеризуемой длиной N (измеряемой в статистических сегментах) и концевым вектором \mathbf{R}_{ij} (или \mathbf{R}_μ), связывающим узлы i и j , которые фиксируют концы цепи (рис. 1), дается выражением

$$\check{D}_{kl} = b(\mathbf{r}_{kl}(t))(3\hat{S}_k^z\hat{S}_l^z - (\hat{S}_k\hat{S}_l)), \quad (3)$$

где $b(\mathbf{r}_{kl}) = \gamma^2\hbar P_2(\cos(\theta(\mathbf{r}, \mathbf{H}))/|\mathbf{r}|^3$ – константа ДВ; $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ – полином Лежандра; $\theta(\mathbf{r}, \mathbf{H})$ – угол, составляемый вектором \mathbf{r} и направлением постоянного магнитного поля \mathbf{H} ; γ и \hbar – гиromагнитное отношение протонов и константа Планка; \hat{S}_k^z – кван-

тово-механический оператор проекции спина k -го протона на ось α ($\alpha = x, y, z$).

Как сказано выше, ДВ и соответственно константа $b(\mathbf{r}_{kl}(t))$ может быть представлена как сумма не зависящей от времени “усредненной” $b_{kl}^{(e)}$ и флюктуирующей $b_{kl\mu}^{(f)}(t)$ компонент. Величина $b_{kl}^{(e)}$ зависит от числа s_{kl} мономерных единиц между рассматриваемыми протонами. Флюктуирующая часть имеет усредненное по времени нулевое значение $\langle b_{kl\mu}^{(f)}(t) \rangle_t = 0$. Эффективная компонента определяется как усредненное по времени значение $b_{kl}^{(e)}(s_{kl}, N_\mu, \mathbf{R}_\mu) = \langle b(\mathbf{r}_{kl}(t)) \rangle_t$, которое эквивалентно усреднению по функции распределения $P(\mathbf{r}_{kl}|s_{kl}, N_\mu, \mathbf{R}_\mu)$ вектора \mathbf{r}_{kl}

$$b_{kl}^{(e)}(s_{kl}, N_\mu, \mathbf{R}_\mu) = \int P(\mathbf{r}_{kl}|s_{kl}, N_\mu, \mathbf{R}_\mu) b(\mathbf{r}_{kl}) d\mathbf{r}_{kl} \quad (4)$$

Вычисления среднего значения (4) выполнены несколькими авторами [14, 16, 17, 40]. Показано, что для цепей, описываемых гауссовой статистикой (т.е. не слишком коротких и не слишком деформированных)

$$b_{kl}^{(e)}(s_{kl}, N_\mu, \mathbf{R}_\mu) = b_{kl}^0 P_2(\cos(\theta(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{H}))) / N_\mu, \quad (5)$$

где амплитуда эффективных дипольных взаимодействий b_{kl}^0 зависит от химической структуры полимерной цепи и ее физических характеристик, таких как длина статистического сегмента.

В приближении модели Андерсона–Вейса [10] ССИ k -го протона без учета межцепного взаимодействия диполей дается произведением “эффективной” и “флюктуирующей” компонент

$$G_{k\mu}(t) = G_{k\mu}^{(e)}(t|N_\mu, \cos(\theta(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{H}))) G_{k\mu}^{(f)}(t) \quad (6)$$

При высоких температурах и коротких временах корреляции τ_c молекулярного движения “флюктуирующей” компонента равна [10]

$$G_{k\mu}^{(f)}(t) = \exp(-9\tau_c t \sum \langle (b_{ji\mu}(0))^2 \rangle / 4) \quad (7)$$

Угловые скобки в выражении (7) означают усреднение по конфигурациям полимерной цепи. С ростом температуры $\tau_c \rightarrow 0$, и вклад “флюктуирующей” компоненты в общий спад поперечной намагниченности становится пренебрежимо малым, так что появляется “высокотемпературное плато”. Таким образом, динамическая часть спектра ЯМР, обусловленная тепловым движением полимерных цепей, “выключается”, и спектр определяется “статической” компонентой. Это объясняет, почему у сетчатых полимеров ССИ, экс-

поненциальный при низких температурах, становится гауссовым при дальнейшем повышении температуры.

В случае эффективного взаимодействия каждый протон полимерной цепи взаимодействует с большим числом соседних протонов [17]. Тогда можно предположить гауссово распределение локальных дипольных полей, приводящее к “эффективной” компоненте ССИ, описываемой гауссовой функцией [10]

$$\begin{aligned} G_{k\mu}^{(e)}(t|N_\mu, \cos(\theta(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{H}))) &= \\ &= \exp(-\omega_l^2 P_2^2(\cos(\theta(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{H}))) t^2 / 2 N_\mu^2) \end{aligned} \quad (8)$$

(ω_l – характеристическая частота локального дипольного поля).

ССИ всего образца $G^{(e)}$ (индекс e подчеркивает, что ССИ обусловлен эффективными ДВ) можно определить суммированием (8) по всем протонам k и молекулам μ . Если предположить, что все спины имеют одну и ту же характеристическую частоту ω_l , то суммирование по k и μ может быть заменено интегрированием по полярному углу θ и распределению длины цепей $P(N)$, что дает

$$G^{(e)}(t) = \int_0^\infty P(N) G_0(t, N) dN, \quad (9)$$

где $G_0(t, N)$ – ССИ, который наблюдался бы, если бы все цепи имели одинаковую длину N . Эта величина может быть определена численно

$$G_0(t, N) = \int_0^1 \exp(-\omega_l^2 P_2^2(z) t^2 / 2 N^2) dz \quad (10)$$

Если высокотемпературный ССИ $G^{(e)}(t)$ определен экспериментально, то по уравнению (9) можно определить функцию $P(N)$. В работе [39] применена более точная методика решения уравнения (9), чем в работе [38], а также сформулированы возможные ограничения модели: 1) так как уравнения (9) и (10) включают неизвестный параметр ω_l , метод дает длину цепи с точностью до неизвестного множителя; 2) межмолекулярная компонента эффективного ДВ $\bar{D}^{(e)}$ зависит только от первого момента функции ММР и не дает более детальной информации о структуре СП; ее влияние может быть существенным в случае сетки с очень высокой плотностью сшивок; 3) ССИ не позволяют сделать различие между сшивками и зацеплениями, поскольку и те и другие одинаково приводят к анизотропии молекулярного движения; и, наконец, 4) молекулы пластификатора и “подвески” при высоких температурах соверша-

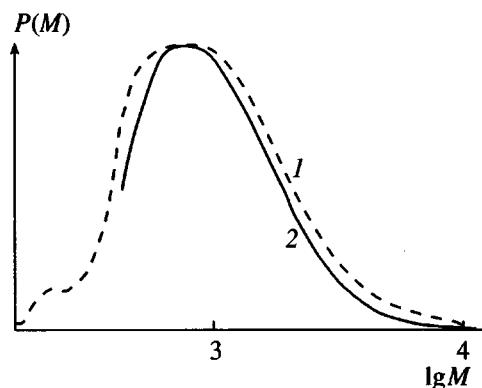


Рис. 2. Функции ММР, определенные по гель-хроматограмме форполимера (1) и ССИ циклотромера на основе политетрагидрофурана (2) [38].

ют быстрые изотропные молекулярные движения и вносят в ССИ компоненту с очень большим характеристическим временем; при расчете ММР цепей эта компонента дает пики, соответствующие очень длинным молекулам.

Экспериментальное изучение топологической структуры редко сшитых полимеров

Теория спектров ЯМР, связывающая ССИ и функцию ММР межузловых цепей редко сшитых полимеров, использована при анализе экспериментальных результатов [38, 39, 41–43].

В работе [38] изучен циклотример политетрагидрофурана, синтезированный из форполимера на основе полифурита с концевыми изоцианатными группами в условиях, когда тримеризация идет по концевым группам [44]. В этом случае функция ММР межузловых цепей СП должна быть близкой к функции ММР исходного форполимера, полученной с помощью ГПХ. Из рис. 2 видно, что эти функции ММР хорошо совпадают, т.е. метод ЯМР позволяет количественно определять функцию ММР межузловых цепей в редко сшитых полимерах.

Известно, что структура СП, полученного в присутствии растворителя, зависит от концентрации раствора. По ССИ определены функции ММР межузловых цепей трех образцов полиэфиуретанов, синтезированных из сополимера адипиновой кислоты и диэтиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и 1,1,1-триметилолпропана в присутствии растворителя (диэтилового эфира диэтиленгликоля – ДЭДЭГ) [39]. Сетка с самыми короткими цепями получена из наиболее концентрированного раствора (рис. 3). В этом случае сетка содержит некоторое количество очень коротких цепей, что, по-видимому, обусловлено присутствием доменов с

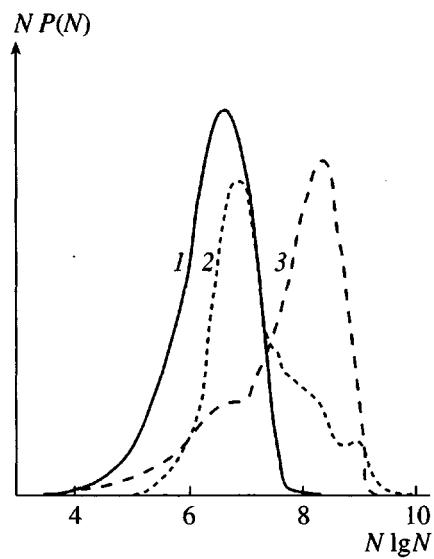


Рис. 3. Функции $P(N)$ образцов сшитого полифурита, синтезированных в присутствии ДЭДЭГ. Концентрация ДЭДЭГ $\xi = 7.3$ (1), 28.0 (2) и 38.7% (3) [39].

высокой плотностью сшивок ("зерен"). С увеличением концентрации ДЭДЭГ содержание зерен уменьшается, ММР сдвигается в сторону более длинных цепей и становится бимодальным. Таким образом, полученные данные совпадают с известными положениями теории: применение "хорошего" растворителя при синтезе СП приводит к структуре сетки, содержащей меньшее количество зерен, и к более широкой функции ММР межузловых цепей.

Эволюция функции ММР при термической деструкции СП. Изучение эволюции функции $P(N)$ в ходе термической деструкции СП необходимо для создания реальной модели термической деструкции СП. Методом ЯМР-спектроскопии изучена эволюция функции $P(N)$ в ходе термодеструкции сшитого полизифируретана, имеющего унимодальное ММР со средней длиной межузловых цепей, равной N_0 [41, 42]. Установлено, что уже в самом начале процесса происходит переход от унимодального ММР к более широкому, бимодальному распределению (рис. 4), что можно рассматривать как качественный переход системы из неравновесного в квазиравновесное состояние. Появляются не только более длинные межузловые цепи; образуется и некоторое количество коротких цепей, т.е. наряду с разрывом сшивок идет процесс сшивания. На второй стадии деструкции изменение системы носит количественный характер и происходит более медленно: положение пиков остается неизменным, изменяется лишь их

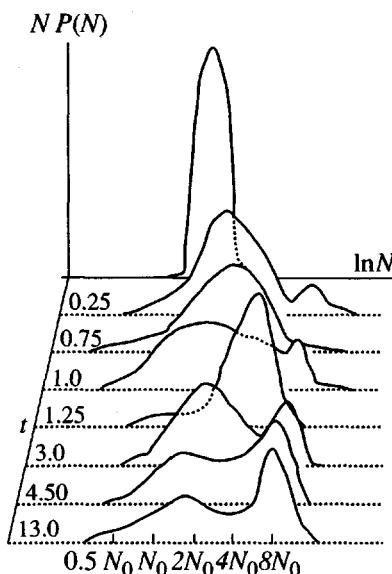


Рис. 4. Эволюция функции ММР межузловых цепей сшитого полизифируретана при термической деструкции при 498 К. Время деструкции (в часах) показано слева [41, 42].

амплитуда. Интересной особенностью процесса является "осцилирующий" характер изменения во времени числа цепей $G(N)$, имеющих одинаковую длину N (рис. 5).

Эволюция функции ММР эластомеров под нагрузкой. Экспериментальное исследование эволюции функции ММР межузловых цепей эластомеров под нагрузкой, проведенное в работе [43], позволило ответить на те важные вопросы о макромеханизме разрушения эластомеров, по кото-

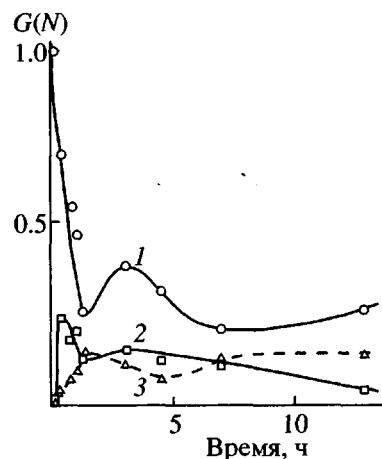


Рис. 5. Количество межузловых цепей данной длины $G(N)$ как функция времени деструкции сшитого полизифируретана при 498 К: 1 – $G(N_0)$, 2 – $G(2N_0)$, 3 – $G(4N_0)$ [42, 43].

рым в литературе имелись противоположные мнения [45–47].

С этой целью были измерены при 413 К ССИ двух типов сетчатых полиэфиуретанов, полученных из олигомера (сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (образец 1), поли(диэтиленгликольадипинат)диол (образцы 2 и 3)), 2,4-толуилендиизоцианата и 1,1,1-триметилолпропана. Образцы выдерживали в течение определенного времени при комнатной температуре в вакууме при постоянной нагрузке растяжения (образец 1) или при постоянной деформации (образцы 2 и 3). Показано, что функция ММР контрольного образца, который выдерживали без нагрузки в подобных условиях, не изменилась за время испытаний.

На рис. 6 представлены функции ММР после выдержки образца 1 при трех различных напряжениях σ . Исходная сетка имеет бимодальную функцию ММР, причем количество длинных цепей существенно превосходит количество коротких. Изменения в функции $P(N)$ зависят от величины σ : с повышением напряжения площадь под правым пиком постепенно уменьшается. Эти данные показывают, что скорость деструкции увеличивается с ростом σ и что наибольшую скорость деструкции имеют более длинные цепи.

Эволюция функции ММР в случае постоянной деформации ε имеет более сложный характер (рис. 7). В исходном состоянии образец характеризуется относительно узкой функцией ММР. Сначала функция $P(N)$ смещается в сторону более коротких цепей и приобретает отчетливо выраженную бимодальную форму. В дальнейшем появляется третий пик, соответствующий образованию более длинных цепей. Однако, как и в случае постоянного напряжения, одновременно с образованием длинных цепей число цепей с длиной, меньшей, чем у исходного образца (левый пик), также увеличивается. Появление коротких цепей показывает, что наряду с разрывом деформированных цепей происходит “обратный” процесс сшивания. Скорость изменения функции ММР растет с увеличением ε . Исходная форма функции $P(N)$ мало влияет на поведение ММР сетчатого полиэфиуретана под нагрузкой. В случае постоянной деформации происходит разрыв не всех, а только некоторых цепей сетки.

Полученные результаты подтвердили справедливость термофлуктуационного механизма разрушения, общепризнанного для линейных полимеров, и в случае эластомеров. Во многих отношениях изменение сетчатой структуры полиуретанов в деформированно-напряженном состоянии происходит так же, как и при их термической деструкции.

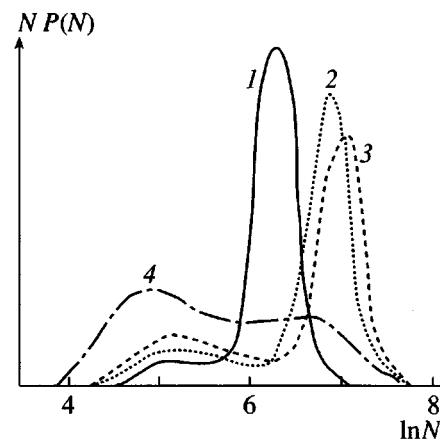


Рис. 6. Функция ММР межузловых цепей образца 1 после нагружения в течение 21 суток при 300 К. Напряжение растяжения $\sigma = 0$ (1), 0.75 (2), 1.0 (3) и 1.25 МПа (4) [44].

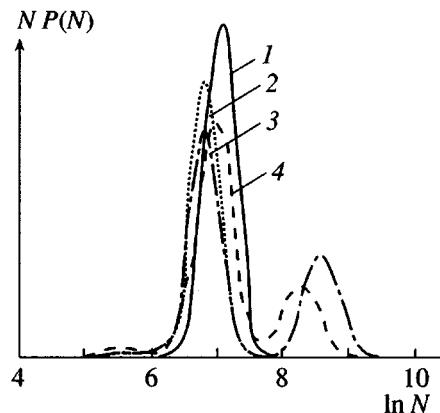


Рис. 7. Эволюция функции ММР межузловых цепей образца 2, деформированного при 300 К до 300%. Время нагружения 0 (1), 17 (2), 47 (3) и 137 суток (4) [44].

Экспериментальное изучение топологической структуры густо сшитых полимеров

Как отмечалось выше, теория спектров ЯМР, развитая в работах [38, 39], неприменима к густо сшитым полимерам. Нередко ССИ этих полимеров имеют сложный вид и характеризуются двумя (а иногда и тремя) временами релаксации [48–52]. Так, в работе [48] показано, что ССИ, полученные при реакции диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭДФП) и 1,3-бис-(аминометил)адамантана могут быть разделены на две компоненты, соответствующие двум лоренцевым или лоренцевой и гауссовой формам (рис. 8). В ходе отверждения времена T_{2a} (подвижный) и T_{2b} (менее подвижный ансамбль протонов) монотонно уменьшаются, т.е. в реагирующей системе нет частиц с предельной

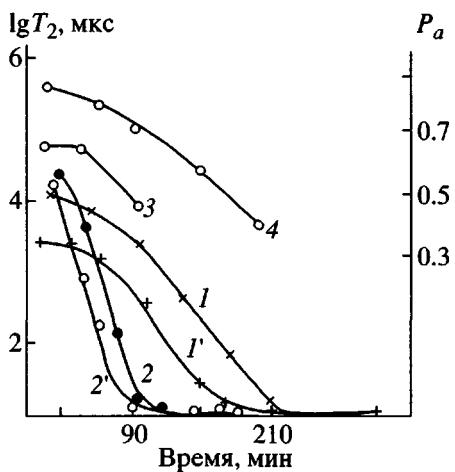


Рис. 8. Эволюция времен спин-спиновой релаксации T_{2a} (1, 2), T_{2b} (1', 2') и населения ансамбля подвижных протонов P_d (3, 4) при реакции ДГДФП и 1,3-бис-(аминометил)адамантана при 303 (1, 1', 4) и 313 К (2, 2', 3) [48].

концентрацией сшивок. При анализе экспериментальных данных, полученных для густо сшитых полимеров, предполагается, что сложный вид ССИ обусловлен топологической неоднородностью структуры: подвижность узла и примыкающих к нему звеньев существенно отличается от подвижности звеньев, удаленных от узла [48, 53–55]. Методом спин-локинга изучена динамика узлов в полиэпоксиде [49]. Более детально динамику узлов полимерной сетки можно охарактеризовать методом двумерного обменного ЯМР [56].

Модель крупномасштабных движений [55], основанная на гипотезе о зависимости анизотропии сегментального движения междуузловых цепей от жесткости цепи и связности узлов, к которым она присоединена, носит качественный характер.

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СП

Свойства гетерофазного полимера в значительной степени определяются его морфологией [57]. Образование гетерогенной структуры может быть обусловлено рядом причин. Как правило, исходные реагенты при синтезе СП содержат функциональные группы, способные вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия, образуя гомо- или гетероассоциаты. Структурная организация исходной реакционной смеси может быть зафиксирована образованием сшивок; причем статические домены, не обнаруживаемые ЯМР в растворе, могут быть выявлены после того, как реакция сшивания свяжет реагенты, входящие в эти домены, химическими связями. Это приведет к надмолекулярной структуре СП, контролируемой размера-

ми доменов, которые определяются концентрацией реагентов. В ряде случаев реакционная система в ходе отверждения претерпевает фазовый распад с образованием двух- или многофазного полимера. Для понимания закономерностей процессов фазового разделения и формирования морфологии при синтезе таких систем важно получать подробную информацию обо всех протекающих в ней физико-химических процессах (химических превращениях, кристаллизации, стекловании, гелеобразовании, фазовом разделении).

В гетерогенных полимерных системах ядра с различной подвижностью могут иметь разные времена релаксации, что широко используется для изучения структуры гетерогенных полимеров, а также самого процесса разделения полимерных систем на различные фазы. Появление двух фаз проявляется как возникновение доменов с сильно различающейся молекулярной подвижностью, что приводит к разнице в ширине линий [10]. Если домены различаются только плотностью сшивок, то короткая компонента ССИ соответствует протонам густо сшитых доменов, имеющих топологически более завершенную сетчатую структуру, а длинная компонента – протонам редко сшитых доменов с топологически несовершенной, дефектной структурой. Домены обычно имеют небольшие размеры и практически одинаковую химическую структуру, поэтому между ними нет четкой границы (иногда даже удается выделить промежуточный слой), так что в этом случае говорить о гетерофазности материала можно с некоторой долей условности.

Для измерения размеров гетерофазных включений в диапазоне 1–10 нм можно применить метод спиновой диффузии [58]. Известно, что времена релаксации твердых полимеров определяются не только динамическими явлениями. Если две населенности протонов имеют различные спиновые температуры, то они будут стремиться к общей спиновой температуре с помощью спиновой диффузии. Последняя вызывает переход намагниченности из района с изначально более низкой спиновой температурой в район с более высокой спиновой температурой. Вероятность перескока между двумя противоположными спинами, имеющими одинаковую частоту прецессии, уменьшается с расстоянием между ядрами.

В простейшем варианте в методе спиновой диффузии используется трехимпульсная последовательность Гольдмана–Шена [59]. Характерное время выравнивания намагниченности прямо связано с коэффициентами спиновой диффузии D_s и размерами включений. Максимальную длину спиновой диффузии L для диффузионной продол-

жительности t можно записать как $L \sim (6D_s t)^{0.5}$. Поскольку для твердых полимеров D_s – величина $\sim 10^{-11}$ см²/с, в полимерных системах спиновая диффузия может быть существенна на масштабах длины порядка 10 и 1 нм при определении времен релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ соответственно. В зависимости от соотношения характерных размеров доменов (областей микрогетерогенности), их коэффициентов спиновой диффузии и времен релаксации материал по данным ЯМР может быть охарактеризован как гомогенный или как гетерогенный. Если, например, он состоит из регулярно чередующихся доменов a и b , характеризуемых размерами L_a и L_b , временами релаксации T_{1a} и T_{1b} и коэффициентами спиновой диффузии D_{sa} и D_{sb} , то при $T_{1a} > T_{1b} > L_{a,b}^2 / D_{sa,b}$ спиновая диффузия является самым быстрым механизмом релаксации: все протоны образца дают одно и то же время релаксации. Напротив, если $L_{a,b}^2 / D_{sa,b} > T_{1a}$ и $L_{a,b}^2 / D_{sa,b} > T_{1b}$, т.е. спиновая диффузия – медленный процесс, то протоны доменов a и b релаксируют независимо со своими временами релаксации.

Применение метода спиновой диффузии для исследования морфологии полимеров [60, 61] показало, что он дает информацию о форме и размерах неоднородностей. При этом пространственно неоднородная спиновая поляризация может создаваться не только за счет разницы во временах ССИ, но и с помощью многоимпульсных последовательностей, таких как дипольные [62] или многоквантовые фильтры.

Экспериментально обосновано применение метода ЯМР-интроскопии для изучения макроскопической пространственной неоднородности в наполненных и ненаполненных СП [63, 64].

Экспериментальное изучение микрогетерогенности СП

Редко сшитые полимеры. Экспериментально (методом электронной микроскопии) и теоретически показано [65–67], что сшитые полиуретаны обычно являются микрогетерогенными системами. Результаты, полученные при изучении молекулярной динамики ряда эластомеров, также подтверждают микрогетерогенный характер надмолекулярной структуры сшитых полиуретанов. В частности, показано, что их ССИ при $T > T_c$ состоят из двух участков, отличающихся по форме и времени затухания [43, 68, 69]. О наличии двух пространственно разделенных фаз свидетельствуют и кривые магнитной релаксации в условиях

спин-локинга, которые выше T_c неплохо описываются суммой двух экспонент. Время обмена поляризацией между этими фазами, рассчитанное по модели, предложенной в работе [70], при 278 К составляет 10^{-3} с. Размер доменов с более быстрыми движениями сегментов макромолекул (~ 10 нм) в 2.5 раза меньше размера доменов с меньшей подвижностью. Эти результаты неплохо соответствуют данным о размерах доменов в сшитых полиуретанах, полученным экспериментально и при расчете [65–67]. Предположение о том, что домены с меньшей подвижностью являются зародышами стеклования [69], представляется маловероятным, поскольку даже при температурах, значительно превышающих T_c , их доля весьма значительна (не менее 90%).

Густо сшитые полимеры. Известно, что эпоксидные олигомеры сильно ассоциированы [71], что, как полагают авторы работы [72], является причиной двухкомпонентности их ССИ. Обычно предполагается (см. выше), что сложный вид ССИ полиэпоксидов обусловлен неоднородностью их топологической структуры.

Модификация эпоксидных смол – широко распространенный прием повышения физико-механических свойств отверженных систем [50, 73–76].

Исследованы [77, 78] протонные магнитные релаксационные свойства и спектры высокого разрешения ^{29}Si в сшитых полимер-олигомерных композициях на основе ЭД-20, додецинилантарного ангидрида и модификаторов – циклического и линейного метилфенилсилоксанов. Показано, что циклический силоксан, вступая в реакцию путем раскрытия цикла, встраивается в образующуюся сетку. Методом спиновой диффузии установлено, что эпоксидные композиции, модифицированные таким силоксаном, представляют собой микрогетерогенные системы. По значениям времени спин-спиновой релаксации в области высокотемпературного плато по формуле (2) оценена плотность сетки для наиболее сшитых областей композиций и показано, что она снижается при введении циклического силоксана. Определены константы скорости обмена намагниченностью между доменами дисперсной фазы модификатора и эпоксидной матрицей и оценены размеры доменов (~ 5 нм) [77]. Размер доменов микрофазы согласуется по порядку величины с размерами областей с низкой плотностью сшивки, которые определены аналогичным методом для эпоксидированной смолы, сшитой диэтилентриамином и набухшей в воде (подвижная фаза) [79].

Изучение спин-решеточной релаксации протонов сшитого ПС показало, что сшивание влияет и

на мелкомасштабные движения [53, 80, 81]. Установлено, что зависимости $\lg T_1$ от $1/T$ представляют собой суперпозицию двух областей релаксации. С ростом концентрации ПС наблюдался сдвиг областей релаксации в сторону высоких температур и совмещение областей минимумов T_1 . Аналогичные явления вызываются увеличением концентрации сшивющего агента. Теоретическая оценка показала [82], что этот сдвиг может быть объяснен как топологической, так и пространственной неоднородностью сшитого ПС.

Изучена [83] протонная магнитная релаксации дисперсной фазы ударопрочного ПС, которая состоит из сшитого ПБ, содержащего привитой и окклюдированный ПС. Установлено, что полимеры в дисперсной фазе сегрегированы, так как температурная зависимость T_1 обладает двумя минимумами, обусловленными сегментальной подвижностью ПС- и ПБ-компонент. ССИ может быть представлен в виде суммы двух составляющих; доля протонов "длинной" составляющей совпадает с долей протонов каучука, что подтверждает вывод о сегрегации ПБ и ПС в композиции. Параметры поперечной релаксации свидетельствуют о взаимном влиянии ПС- и ПБ-компонент дисперсной фазы, выраженном в пластификации ПС-компоненты и заторможенности движения сегментов ПБ-компоненты.

Значительный интерес представляет определение времен релаксации намагниченности ядер ^{13}C или ^{19}F , поскольку при этом селективность методики позволяет независимо исследовать релаксацию различных структурных составляющих СП [9]. При изучении релаксации ядер ^{19}F в сшитых полифторалкилакрилатах, содержащих в боковой цепи от двух до шести фторметиленовых групп, обнаружен неэкспоненциальный характер спин-спиновой релаксации у полимера с шестью группами [84]. Предполагается, что быстро затухающая компонента связана с ассоциированными группами, склонными к взаимному упорядочению. Проведен теоретический расчет параметра локальной ориентационной упорядоченности звеньев боковых цепей у сшитых полизэфиракрилатов как функции числа фторметиленовых групп [85]. Сопоставление теории с экспериментом показало возможность существования в сшитых полифторалкилакриатах отдельных гибких боковых цепей и участков с малоподвижными, ассоциированными группами.

Фазовое разделение при отверждении смеси олигомеров. Особенности самоорганизации реакционной системы при формировании взаимопроникающих полимерных сеток из мономеров и

олигомеров проанализированы в работе [86]. Этот процесс характеризуется появлением и развитием гетерогенной структуры в первоначально однородной среде. В его основе лежат золь-гель-переход при формировании каждой составляющей сетки и фазовое разделение системы при определенной глубине превращения из-за появления термодинамической несовместимости фрагментов разнородных сеток. Вследствие быстрого нарастания вязкости фазовое разделение по спиродальному механизму становится возможным только в узком интервале концентраций. Далее процесс происходит в выделившихся областях. Конечная структура определяется существованием микробластей незавершенного фазового разделения, являющихся диссипативными структурами и отличающихся по составу друг от друга, и неравновесной переходной области. Резкое гелеобразование одной из сеток может обусловить разделение по механизму нуклеации.

Исследование преполимеров для последовательных взаимопроникающих сеток методом ЯМР показало [87], что при полимеризации диаллиловых мономеров в присутствии ДГЭДФП образуется полимер-олигомерная система с неполной фазовой сегрегацией и развитой переходной областью. В зависимости от концентрации диаллиловых мономеров и других факторов структура преполимеров изменяется от структуры с практически полным отсутствием полимерной фазы и переходного слоя (при концентрации диаллиловых мономеров $\leq 20\%$) до структуры с жесткой аллиловой фазой, свободным олигомером и переходным слоем (при концентрации диаллиловых мономеров $\geq 60\%$).

Методом ЯМР исследовано фазовое разделение в процессе отверждения системы на основе диглицидилового эфира бисфенола, диметилбензиламина и модифицирующей добавки [88]; определены момент начала фазового разделения и составы фаз. Найдено, что размер образований составляет 3–5 нм.

Эволюция надмолекулярной структуры при полимеризации ОЭА. Уже на малых глубинах превращения в процессе радикально-цепной полимеризации ОЭА формируются дискретные полимерные частицы (зерна) с густосетчатым ядром и редкосетчатым приповерхностным слоем [89, 90]. Процесс полимеризации локализуется только на приповерхностном слое. Применение методов ЯМР для изучения полимеризации ОЭА основано на том, что частоты корреляции протонов, входящих в сетчатую структуру, на несколько порядков отличаются от частоты корреляции неполимеризованной фазы [91]. В работе [92] приведены данные

ЯМР-измерений кинетики полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3). Показано, что ССИ до конверсии $\Gamma \sim 0.5$ хорошо описываются суммой двух экспонент. ССИ имеют более сложный вид при $\Gamma > 0.5$; самая длинная компонента представляет собою экспоненту, а две более короткие компоненты имеют гауссову форму. Изучение молекулярной подвижности методом спин-локинга показало, что до $\Gamma \sim 0.6$ реакционная система является дисперсной: она содержит исходный непрореагировавший олигомер, доля которого уменьшается в ходе процесса, и твердые частицы полимера. Рост размеров зерен в ходе полимеризации приводит к возникновению "бесконечного кластера" зерен при $\Gamma \sim 0.16-0.20$.

Схожие данные получены при изучении полимеризации α,ω -бис-(метакрилоилгидроксиэтиленгидроксикарбонилокси)-1,3-пропилена (МЭКП) [93]. В общем случае затухание поперечной намагниченности полимеризата может быть представлено суммой трех составляющих (рис. 9). Время T_{21} , соответствующее исходному мономеру, в ходе полимеризации уменьшается, и на конечной стадии выходит на плато. Значения T_{23} , связанные с подвижностью полиметакрилатных макроцепей, на начальной стадии несколько уменьшаются, а затем остаются в пределах 12–18 мкс. Доля протонов P_2 приповерхностных слоев, имеющих время релаксации T_{22} , сначала растет до 0.12–20, но с момента монолитизации уменьшается до 0.06–0.10.

Исследование температурных зависимостей времени T_1 и T_2 протонной магнитной релаксации мономерно-олигомерной смеси ненасыщенных ароматических эфиров с метакрилатными и(или) виниловыми концевыми группами, близких по строению к ТГМ-3, показало наличие двух отличающихся по подвижности протонных подсистем, причем населенность менее подвижной из них уменьшается с температурой [94]. Эти данные подтверждают предположение о наличии ассоциатов ОЭА, сделанное на основе исследования структуры данной смеси с помощью рассеяния поляризованного света.

Образование пластигеля. Кинетика золь-гель-перехода при 328 К в системе фторсодержащий пластификатор и сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА–МАК) изучена по изменению формы ССИ, полученных на ядрах ^1H и ^{19}F [95, 96]. ^1H ССИ исходного образца состоит из короткой, гауссовой (застеклованный сополимер) и длинной, лоренцевой компонент (незастеклованный сополимер). Установлено, что процесс имеет три стадии (рис. 10). На первой стадии диффузия пластификатора вызывает расстекловывание сополимера и разрушение агрегатов частиц сополимера. На второй стадии образуется практи-

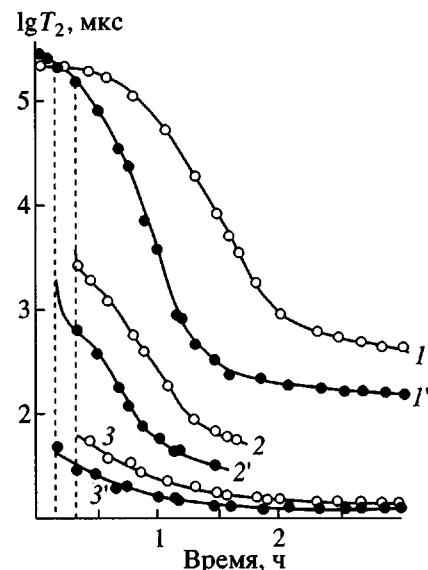


Рис. 9. Эволюция времен спин-спиновой релаксации T_{21} (1, 1'), T_{22} (2, 2') и T_{23} (3, 3') при полимеризации МЭКП при 318 (1–3) и 338 К (1'–3') [93].

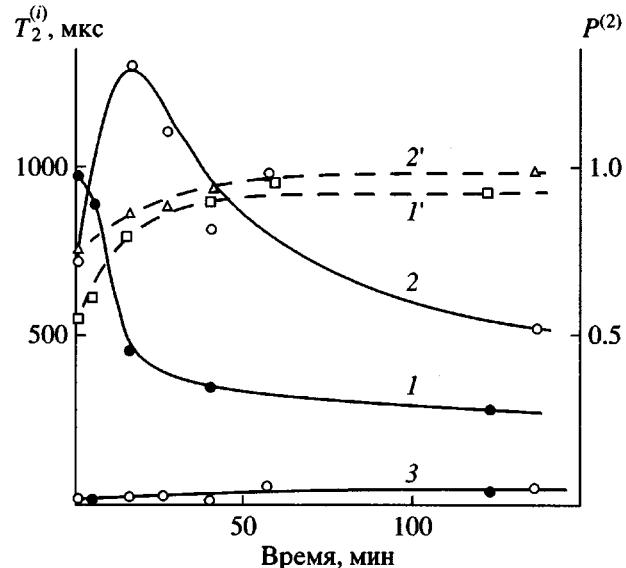


Рис. 10. Эволюция времен спин-спиновой релаксации $T_2^{(i)}$ и долей $P^{(i)}$, характеризующих короткую ($i = 1$) и длинную ($i = 2$) компоненты ^1H ССИ, в системе на основе сополимера MMA–МАК и фторсодержащего пластификатора при 328 К: 1, 2 – $T_2^{(2)}$, 3 – $T_2^{(1)}$, 1', 2' – $P^{(2)}$; относительное содержание пластификатора $b = 3.6$ (1, 1', 3) и 8 (2, 2', 3) [95, 96].

чески гомогенный высокоэластичный гель. На третьей стадии структура геля становится микрогетерогенной, что связано с перестройкой первичной неравновесной структуры геля из-за стеклования

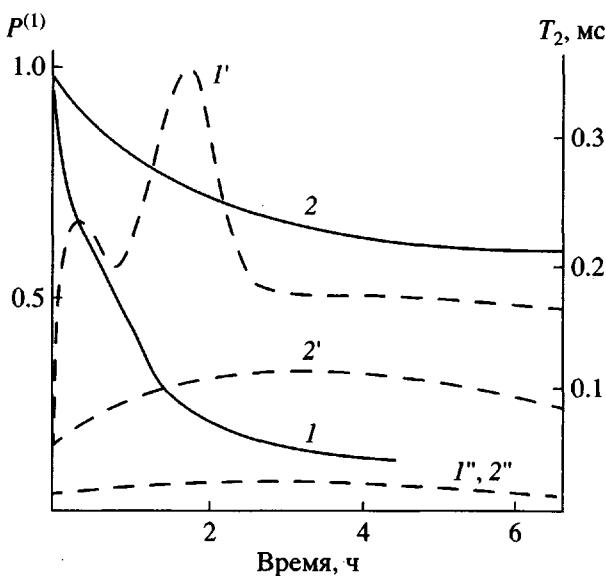


Рис. 11. Термическая деструкция полимера ТГМ-3. Эволюция времен спин-спиновой релаксации $T_2^{(2)}$ ($1'$, $2'$), $T_2^{(1)}$ ($1''$, $2''$) и доли протонов $P^{(1)}$, соответствующей фазе с низкой молекулярной подвижностью (1 , 2). Глубина полимеризации образца $\Gamma_0 = 0.77$ (1 , $1'$, $1''$) и 0.83 (2 , $2'$, $2''$) [92, 101].

сополимера. По завершении золь–гель–перехода ^1H ССИ описывается суммой трех экспонент. Это обусловлено тем, что система является микрогетерогенной и содержит застеклованную и высокоэластичную фазы, а также переходный слой.

При исследовании диффузии одно- и двухкомпонентного растворителя в сшитые полимеры в последнее время эффективно используется метод ЯМР-интроскопии [97–99].

Эволюция надмолекулярной структуры полимердиметакрилатов при термической деструкции. Кинетические параметры и предельное изменение массы образца при деструкции полимера ТГМ-3 сильно зависят от глубины его полимеризации Γ_0 [100]. Термостабильность полимера ТГМ-3 резко изменяется при $\Gamma_0 = \Gamma_m$ (Γ_m – глубина полимеризации, при которой полимер становится монолитным [89, 90]).

Поведение надмолекулярной структуры образцов полимера ТГМ-3 с различной величиной Γ_0 изучено по изменению формы их ССИ в ходе термической деструкции [92, 101]. ССИ исходных образцов описывается суммой двух гауссовых компонент, соответствующих зернам с высокой плотностью сшивок и “межзеренной” матрице. При $\Gamma_0 < \Gamma_m$ деструкция начинается в “межзеренной” матрице, имеющей высокую концентрацию

дефектов. Время $T_2^{(2)}$, соответствующее “межзеренной” матрице, изменяется очень сложным образом (рис. 11): сначала оно сильно растет из-за разрыва слабых и напряженных связей, затем несколько падает за счет процессов сшивания и снова увеличивается. На последней стадии деструкции сопровождается уменьшением $T_2^{(2)}$. В отличие от $T_2^{(2)}$, время релаксации протонов с низкой подвижностью $T_2^{(1)}$, практически не изменяется, хотя доля этих протонов $P^{(1)}$ непрерывно уменьшается. Таким образом, структура зерен при деструкции полимера ТГМ-3 остается неизменной, хотя их размер уменьшается.

У образцов с $\Gamma_0 > \Gamma_m$ изменение времени $T_2^{(2)}$ в ходе деструкции имеет менее сложный вид. Время $T_2^{(1)}$ почти не изменяется, а максимальное изменение $P^{(1)}$ практически совпадает с величиной уменьшения массы образца при деструкции и составляет ~ 0.3 . Образование летучих веществ и снижение доли $P^{(1)}$ заканчиваются одновременно. По-видимому, деструкция, не изменяя структуры зерен, идет преимущественно в “межзеренном” пространстве.

Исследование полимерных композитов

При взаимодействии каучука с активными дисперсными наполнителями между ними возникают адсорбционные связи, которые по прочности занимают промежуточное положение между межмолекулярными и химическими связями. При достаточно больших концентрациях частицы наполнителя действуют как полифункциональный узел, образуя коагуляционно-тиксотропную сетку. Количество “связанного” каучука достигает 40% и более от массы каучука. Снижение молекулярной подвижности при образовании подобных структур обнаруживается методом ЯМР [102–105]. Установлено [102], что ССИ силоксановых эластомеров, наполненных частицами аэросила А-300, имеют быстро (T_{2a}) и медленно затухающие компоненты (T_{2b}). Относительные доли этих компонент равны доле протонов в адсорбированном P_a и не адсорбированном слое. Увеличение содержания наполнителя ϕ_{ob} приводит к росту P_a , тогда как величина T_{2a} практически не зависит от ϕ_{ob} . По мнению авторов, отсутствие изменений T_{2a} обусловлено тем, что основной вклад в структуру сетки связанного каучука вносят топологические узлы, которые образованы фрагментами цепи, расположеннымными между частицами наполнителя, удаленными друг от друга на 2–3 нм.

Методом ЯМР исследовано влияние вида армирующих наполнителей на структуру эпоксифенольного связующего композиционного материала на основе стекло- и углеканых препреров [106]. Показано, что полимерная матрица стеклопластика микроднородна. В случае углепластика ССИ является двухэкспоненциальным; короткое время T_2 описывает поведение протонов в более сшитых областях, а длинное время – в более рыхлых областях топологически дефектной сетки полимерной матрицы. Различие релаксационного поведения полимерной матрицы объясняется структурными особенностями микроволокон: в отличие от “гладкого” стекловолокна, углеволокно обладает развитой внутренней и внешней поверхностью, так что при пропитке углеволокон имеет место селективная сорбция компонент связующего поверхностью волокон, а также их разделение при проникновении в поры.

Методами импульсной ЯМР-спектроскопии исследованы стеклопластики, получаемые прессованием препреров со связующим смесевого типа и препреров с раздельным нанесением компонент [107]. Показано, что в последнем случае структура полимерной матрицы является неоднородной, причем объемное содержание дефектных микробластей зависит от режима прессования и отражает степень перемешивания компонент связующего.

Структура неотожженных пленок. Современные полимерные материалы являются в основном гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз. Поверхностные явления и структура поверхностных слоев этих материалов играют важную роль при регулировании их свойств, которые в значительной степени определяются различными дефектами структуры как на уровне молекулярной подсистемы, так и на уровне подсистемы свободного объема. В связи с этим в последние годы внимание исследователей привлекает изучение подсистемы свободного объема полимеров. Так, в работах [108–111] метод аннигиляции позитронов использован для измерения распределения по размерам элементов свободного объема в полимерах.

Методами солид-эхо и локальной ЯМР-спектроскопии [112] при температуре ниже T_c изучена молекулярная подвижность неотожженных полизэпоксиаминных пленок различной толщины δ [113]. Пленки не имели макроскопических пор и трещин, но из-за частично нереализованной полимеризационной усадки обладали значительным избыточным неравновесным свободным объемом [114]. Спектр ЯМР при $T < 323$ К для всех образцов представляет собой широкую гауссову ли-

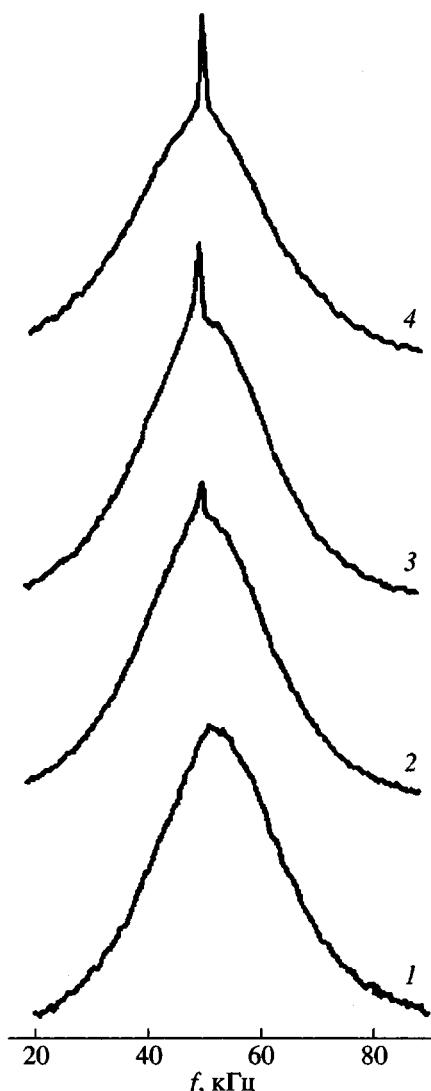


Рис. 12. Форма линии спектра ЯМР при 350 К у образцов полизэпоксиамина с толщиной $\delta = 0.2$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3) и 2.05 мм (4) [113].

нию, соответствующую застеклованному аморфному веществу. При 323 К у образцов с $\delta > 0.2$ мм на гауссовой линии появляется узкий пик (рис. 12), характерный для систем, в которых ДВ магнитных ядер усредняется быстрым молекулярным движением, как у жидкости или аморфного полимера при $T > T_c$. С увеличением толщины пленки концентрация протонов подвижной компоненты постепенно возрастает от нуля (при $\delta \leq 0.2$ мм) до 2.7% (при $\delta = 2.05$ мм) (рис. 13, кривая 2).

Сравнение ЯМР-данных с величиной неравновесного избыточного свободного объема V_{NEF} позволило сделать вывод о наличии в неотожженных полизэпоксиаминных пленках микродефектов трех характерных размеров: малых дефектов (n -дефекты), имеющих размер, сравнимый с атомным, их

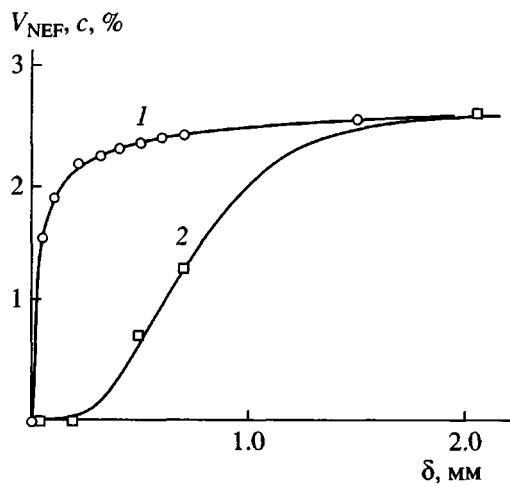


Рис. 13. Зависимость доли неравновесного избыточного свободного объема V_{NEF} (по данным работы [114]) (1) и относительной концентрации подвижной компоненты c (2) от толщины δ полизепоксиамина [113].

клusterов и дефектов величиной не менее кинетического сегмента (микрополости). Показано, что микрополости 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 микрополости.

Методом аннигиляции позитронов в ряде линейных полимеров обнаружены полости диаметром 0.5–1 нм, т.е. сравнимые с приведенной выше оценкой размера микрополости [108–111].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сетчатые полимеры обладают сложной, многоуровневой структурой. Результаты, суммированные в этом обзоре, ясно показывают, что ЯМР является мощным методом изучения различных уровней структуры СП, а также ее изменения при разнообразных химических и физических процессах.

Получение характеристик топологической структуры редко сшитых полимеров основано на применении теории спектров ЯМР, базирующейся на взаимосвязи топологической структуры СП с молекулярной подвижностью, а также на концепции эффективных ДВ. Применение метода ЯМР для изучения редко сшитых полимеров позволило получить уникальные данные как об особенностях их топологической структуры, так и о механизме термической и механотермической деструкции.

Информация о надмолекулярной организации СП может быть, конечно, получена с помощью различных экспериментальных методов. Высокая эффективность ЯМР в случае изучения надмолекулярной структуры СП и композитов обусловлена универсальностью метода. Его особенно удобно использовать для мониторинга химических и физических процессов в реальное время без нарушения системы.

До сего времени сравнительно мало работ посвящено исследованию методом ЯМР структуры полимерных композитов и различных физико-химических процессов, проходящих в композитах.

При исследовании СП и полимерных композитов весьма перспективно применение новых, усовершенствованных методик (таких, как двумерная и локальная ЯМР-спектроскопия, ЯМР-интроскопия).

Автор выражает признательность Б.А. Розенбергу за ценные советы при обсуждении работы и Е.В. Сумманен за помощь в подготовке обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
3. Mark J.E. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 44. P. 1.
4. Physical Properties of Polymeric Gels / Ed. by Cohen-Addad J.P. Chichester: Willey, 1996.
5. Gilliland J.K., Enns J.B. // Trends in Polym. Sci. 1994. V. 2. № 12. P. 406.
6. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1063.
7. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
8. Tongyin Y., Mingming G. // Progr. Polym. Sci. 1990. V. 15. № 6. P. 825
9. Laupretre F. // Prog. Polym. Sci. 1990. V. 15. № 3. P. 425.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1273.

12. Карнаух Г.Е., Лундин А.А., Провоторов Б.Н., Сумманен К.Т. // Журн. экспер. и теорет. физики. 1986. Т. 91. № 6. С. 2229.
13. Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
14. Cohen-Addad J.P., Domard M., Herz J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2744.
15. Slichter W.P., Davis D.D. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 11. P. 3103.
16. Готлиб Ю.Я., Лишиц М.Н., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
17. Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 381.
18. Folland R., Steven J.H., Charlesby A.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1978. V. 16. № 6. P. 1041.
19. Powles J.G., Hartland A. // Nature. 1960. V. 186. № 1. P. 26.
20. McCall D.W., Douglass B.C., Anderson E.W. // J. Polym. Sci. 1962. V. 59. № 2. P. 301.
21. Cohen-Addad J.P., Dupreyre R. // Polymer. 1983. V. 24. № 4. P. 400.
22. Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
23. Andersen P.W., Weiss P.R. // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. № 2. P. 269.
24. Cohen-Addad J.P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 6. P. 2440.
25. Cohen-Addad J.P. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2744.
26. Doskočilova D., Schneider B., Trekoval J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1974. V. 39. P. 2947.
27. Федотов В.Д., Чернов В.М., Вольфсон С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 679.
28. Волкова Н.Н., Тарасов В.П., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 525.
29. Cohen-Addad J.P. // Physical Properties of Polymer Gels / Ed. by Cohen-Addad J.P. Chichester; New York: Wiley, 1996. P. 39.
30. Марченков В.В., Хитрин А.К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
31. Евреинов В.В., Ткач Ю.Г., Энтилис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 936.
32. Забродин В.Б., Зыков В.И., Чуй Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 678.
33. Mayen M. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 12. P. 987.
34. Curro J.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1976. V. 14. № 1. P. 177.
35. German S.D. // Rubber Chem. and Technol. 1967. V. 40. № 2. P. 532.
36. Присс Л.С., Анфимова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 51.
37. Fedotov V.D., Schneider H. // NMR Basic Principles and Progress. 1989. V. 21. P. 1.
38. Сандаков Г.И., Тарасов В.П., Волкова Н.Н., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Ерофеев Л.Н., Хитрин А.К. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 821.
39. Sandakov G.I., Smirnov L.P., Sosikov A.I., Summanen K.T., Volkova N.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 9. P. 1585.
40. Cohen-Addad J.P., Domard I., Boileau S. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4107.
41. Волкова Н.Н., Сандаков Г.И., Сосиков А.И., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Сумманен К.Т. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 77.
42. Sandakov G.I., Smirnov L.P., Summanen K.T., Volkova N.N. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 235.
43. Erofeev L.N., Sandakov G.I., Smirnov L.P., Sosikov A.I., Summanen K.T., Volkova N.N. // Proc. Int. Rubber Conf. IRC'94. Moscow, 1994. V. 2. P. 628.
44. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
45. Деюн Е.В., Манелис Г.Б., Полианчик Л.П., Смирнов Л.П. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 8. С. 1574.
46. Каши Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
47. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. С. 222.

48. Ланцов В.М., Строганов В.Ф., Абдрахманова Л.А., Михальчук В.М., Васильев Г.Н., Зайцев Ю.С., Сидоренко Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1986.
49. Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Ерофеев Л.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2379.
50. Дериновский В.С., Закиров И.Н., Ланцов В.М., Волков В.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2390.
51. Закиров И.Н., Иржак В.И., Ланцов В.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 915.
52. Закиров И.Н., Ланцов В.М., Дериновский В.С., Смирнов Ю.Н., Ефремова А.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
53. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1966.
54. Ланцов В.М., Пактер М.К., Иржак В.И., Абдрахманова Л.А., Кузнецова Л.М., Борисенко Г.В., Зайцев Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2292.
55. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
56. Shi J.-P., Dickinson L.C., McKnight W.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1008.
57. Bucknall C.B. Toughened Plastics. London: Appl. Sci. Publ., 1977.
58. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972.
59. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 1. P. 321.
60. Assink R.A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1233.
61. Spiegel S., Schmidt-Rohr K., Boeffel C., Spiess H.W. // Polymer. 1993. V. 34. № 21. P. 4566.
62. Demco D.E., Johanson A., Tegenfeldt J. // Solid State Nucl. Magn. Res. 1995. V. 4. № 1. P. 13.
63. Rana M.A., Koenig I.L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3727.
64. Kuhn W., Barth P., Hafner S., Simon G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 20. P. 5773.
65. Липатова Т.Э., Иващенко В.К., Безрук Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1701.
66. Липатова Т.Э., Бабич В.Ф., Шейнина Л.С., Венгеровская Ш.Г., Коржук Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2051.
67. Смирнов Л.П., Деюн Е.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2004.
68. Antziferova L.I., Krisyuk B.E., Sandakov G.I., Smirnov L.P. // Polym. Networks: Synth., Struct, and Prop. Conf. Networks-91: Programme and Abstr. Moscow, 1991. P. 69.
69. Крисюк Б.Э., Сандашов Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 615.
70. Zimmerman J.R., Brittin W.E. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 10. P. 1328.
71. Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1473.
72. Соловьев А.Г., Мурза Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1219.
73. Daly J., Fuller P., Cunliff A.V., Datta P.K. // Polymer. 1981. V. 22. № 1. P. 82.
74. Mangione L.P., Assink R.A., Lagasse R.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 3. P. 889.
75. Sayre J.A., Assink R.A., Lagasse R.R. // Polymer. 1981. V. 22. № 1. P. 22.
76. Штейнберг В.Г., Волков В.П., Заспинок Г.С., Карцовник В.И., Мелентьев А.Г., Рапопорт Л.Я., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2298.
77. Гасилова Е.Р., Котелянец Н.П., Липпмаа Э.Т., Мяги М.Я., Семенова Л.С., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1175.
78. Рябых А.Н., Шевелев В.А., Семенова Л.С., Котелянец Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1506.
79. Lind A.C. // Polym. Prepr. 1980. V. 21. № 2. P. 241.
80. Готлиб Ю.Я., Лившиц М.И., Шевелев В.А., Литанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 413.

81. Готлиб Ю.Я., Лившиц И.И., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 27. № 6. С. 1360.
82. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1830.
83. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Гинзбург Л.И., Таркова Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 280.
84. Gasilova E.R., Shevelev V.A., Budovskaya L.D., Ivanova V.N. // Int. J. Polym. Mat. 1993. V. 19. № 1/2. P. 41.
85. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 2005.
86. Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 646.
87. Михальчук В.И., Строганов В.И., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1672.
88. Тарасов В.П., Хитрин А.К., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1607.
89. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
90. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
91. Усманов С.М., Сивергин Ю.М. // Хим. физика. 1986. Т.5. № 1. С. 78.
92. 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.
93. Усманов С.М., Сивергин Ю.М., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 474.
94. Гасилова Р.Е., Шевелев В.А., Лукасов С.В., Зайцев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2366.
95. Volkova N.N., Tarasov V.P., Smirnov L.P., Erofeev L.N. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1996. V. 102. P. 47.
96. Волкова Н.Н., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П., Тарасов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 608.
97. Webb A.G., Hall L.D. // Polym. Commun. 1990. V. 31. № 11. P. 422.
98. Webb A.G., Hall L.D. // Polym. Commun. 1990. V. 31. № 11. P. 425.
99. de Crespiigny A.J.S., Carpenter T.A., Hall L.D., Webb A.G. // Polym. Commun. 1991. V. 31. № 2. P. 36.
100. Волкова Н.Н., Березин И.П., Королев Г.В., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 871.
101. Smirnov L.P., Volkova N.N. // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 222.
102. Литвинов В.М., Васильев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2329.
103. Cohen-Addad J.P. // Polymer. 1989. V. 30. № 10. P. 1820.
104. Kaufman S., Slichter W.P., David D.D. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 5. P. 829.
105. Петров О.В., Нефедьев Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 468.
106. Смирнов Ю.Н., Тарасов В.П., Джамаева Н.М. // Пласт. массы. 1998. № 7. С. 14.
107. Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Ерофеев Л.Н., Давтян С.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 428.
108. Шантарович В.П., Новиков Ю.А., Олейник Э.Ф., Аржаков М.С., Суптель З.К., Саламатина О.Б., Кевдина И.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1138.
109. Qi C., Zhang S., Wu Y., Zhong Y., Song D., Wang T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 5. P. 465.
110. Porto A.O., Silva G.G., Magalhaes W.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 3. P. 219.
111. Dlubek G., Saarinen K., Fretwell H.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 9. P. 1513.
112. Ermolaev K.V., Dubovitskiy V.A., Volkova N.N., Erofeev L.N. // Book of Abstrs of the 3 Int. Conf. on Magnetic Resonance Microscopy. Würzburg, Germany, 1995. P. 147.
113. Богданова Л.М., Волкова Н.Н., Ланкин А.В., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 297.
114. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.

NMR Study of Network Polymer Structures

L. P. Smirnov

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

Abstract—The paper gives a brief review of the main theories describing the NMR spectra of network polymers, with special attention given to the concept of effective dipole interactions used for the calculation of characteristics of the topological structure of these polymers. The results of investigations of the molecular and supermolecular structure of the network polymers and their evolution in the course of synthesis and the thermal or thermomechanical degradation are summarized. Some particular examples are presented to demonstrate possibilities offered by the NMR method for studying the network polymers of various types.

Сдано в набор 21.06.2000 г.

Подписано к печати 31.08.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Офсетная печать

Усл. печ. л. 20.0

Усл. кр.-отт. 6.6 тыс.

Уч.-изд. л. 19.9

Бум. л. 10.0

Тираж 323 экз.

Зак. 3977

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6