

УДК 544.03

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ
МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ И МИКРОФАЗНУЮ СТРУКТУРУ.
РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР.**

Останин С. А. (федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»),

Научный руководитель – д.х.н., профессор Зуев В.В.

(федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»)

В данном исследовании были изучены данные релаксации поперечной намагниченности образцов сегментированных полиуретанов с различной массовой долей жестких и подвижных перфторированных блоков. Были получены кривые релаксации, математическое описание и анализ которых позволили оценить молекулярную подвижность и объемную долю различных фаз в системе.

Полиуретаны (ПУ) имеют отличные физические и химические свойства, такие как хорошая эластичность, растяжимость, прочность на разрыв и сопротивление истиранию. Одним из направлений улучшения промышленных свойств ПУ, является введение в его структуру перфторированных блоков. Полиуретаны являются примером наноструктурированных полимеров, надмолекулярная структура которых формируется в результате невалентных взаимодействий образующих их сегментов с различной жесткостью. Принято считать, что жесткие сегменты имеют тенденцию к агрегации в упорядоченные наноразмерные твердые домены в результате образования водородных связей, что приводит к фазово-разделенной структуре с жесткими доменами, распределенными в подвижной эластомерной матрице. Важными факторами, влияющими на эту структуру, являются соотношение жестких/мягких сегментов в сополимере, способность жестких и мягких сегментов кристаллизоваться, степень конкуренции в образовании водородной связи между жесткими сегментами и между жесткими и мягкими сегментами, а также взаимная растворимость жесткого и мягкого сегментов. Все эти параметры связаны с молекулярной подвижностью, которая определяет ряд свойств полимера, включая механические и термопластичные. Поэтому надлежащее изучение молекулярной подвижности ПУ может помочь в задаче создания материалов с желаемыми свойствами

Традиционные методы твердотельной ЯМР спектроскопии не позволяют количественно охарактеризовать распределение молекулярной подвижности по существующим фазам. В данной работе 1Н ЯМР с регистрацией эха Ханна был использован для измерения поперечной релаксации намагниченности (T_2). Основной движущей силой затухания сигнала ЯМР, наблюдаемого после начального импульса возбуждения, является спиновая релаксация. Данные релаксации содержат большой объем информации, и выявление конкретных вкладов может быть тяжелой задачей. Путем аппроксимации релаксационных кривых комбинацией функций гаусса и экспоненциальной функции мы смогли с высокой точностью получить составляющие этих функций. Было обнаружено, что исследованные системы состоят из трех фаз – жесткой псевдокристаллической фазы, подвижной фазы и жесткой аморфной фазы, имеющий промежуточную подвижность. Для каждого синтезированного и проанализированного образца ПУ были получены время релаксации и объемная доля по каждой из фаз. Времена релаксации показали, что в образцах, содержащих большую долю мягких сегментов, часть этих сегментов образует подвижную фазу, а другая часть участвует в образовании жесткой аморфной фазы. Введение ароматического удлинителя цепи, увеличивающего объем жестких сегментов, приводит к увеличению жесткости всей системы в целом, что принципиально меняет картину молекулярной подвижности и, соответственно,

микрофазную организацию полиуретана. Ранее проведенные исследования молекулярной подвижности ПУ с использованием твердотельной ЯМР спектроскопии предполагали наличие четко обособленных аморфных фаз с выделенной межфазной границей. Наши исследования показали, что существует единая аморфная фаза с флуктуацией плотности обусловленной формированием микросеток водородных связей. Также удалось обнаружить, что часть подвижности, связанная с жесткими доменами, примерно одинакова для всех исследуемых образцов. Это подтвердило наше предположение о том, что образование жестких доменов определяется наличием и мольной долей уретановых связей и относительно слабо зависит от других факторов, таких как структура компонентов полиола и удлинителя цепи. Влияние термодинамических параметров проявляется в том, что при использовании смеси полиолов, более упорядоченная структура полимера с большей долей жестких доменов и жестких аморфных фаз формируется при их соотношении 1 к 1 [1-3].

Полученные данные по влиянию перфторированных жестких и подвижных сегментов могут быть использованы в создании фторсодержащих полиуретановых защитных покрытий, обладающих низкой поверхностной энергией и высокой термостойкостью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-33-90001.

1. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Zuev V.V. Hydrogen bonding in dicyclohexylmethane – or diphenylmethane based urea compounds and their polymer counterparts investigated by NMR spectroscopy: Interplay of electronic and geometrical factors // Chemical Physics Letters - 2020, Vol. 739, pp. 137047
2. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Zuev V.V. Prototropic behavior of cyclohexane substituted urethane and urea compounds. Observation of H-bond mediated $4\text{HJH}1\text{H}3$ coupling constants across urea fragments // Tetrahedron - 2019, Vol. 75, No. 48, pp. 130691
3. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Saprykina N.N., Zuev V.V. Microphase structure of polyurethane-polyurea copolymers as revealed by solid-state NMR: effect of molecular architecture // Polymer - 2018, Vol. 150, pp. 72-83

Останин С.А. (автор)

Подпись

Зуев В.В. (научный руководитель)

Подпись