

УДК 544.23.022

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ-ПОЛИМОЧЕВИН МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

С.А. Останин<sup>a</sup>, В.В. Зуев<sup>b,a</sup>, М.В. Мокеев<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

<sup>b</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация

Адрес для переписки: [ostaninsa@protonmail.com](mailto:ostaninsa@protonmail.com)

### Информация о статье

Поступила в редакцию 10.11.17, принята к печати 31.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-65-71

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Останин С.А., Зуев В.В., Мокеев М.В. Исследование внутреннего строения полиуретанов-полимоочевин методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 65–71. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-65-71

### Аннотация

Исследовано влияние химического состава, параметра растворимости сегментов и их длины на размер доменов, толщину межфазного слоя и степень фазового разделения в полиуретан-полимоочевинах, синтезируемых из олигомерного диизоцианата, куамина и полиолов на основе полиэтиленгликоля, полипропиленоксида и полибутадиена. Измерения проведены с помощью различных методик, таких как протонная спин-диффузионная твердотельная спектроскопия ядерного магнитного резонанса, спектроскопия ядерного магнитного резонанса с кросс-поляризацией, использующих определенные импульсные последовательности. Измерения выполнены на спектрометре Bruker Avance II 500, действующем на протонной частоте 500,13 МГц. Выяснено, что свойства сегментированных полиуретан-полимоочевин прямо зависят от степени разделения фаз между жесткими сегментами и подвижной матрицей. Изучение времен поперечной релаксации образцов показало, что молекулярная подвижность в полиуретане представлена четырьмя составляющими. Понимание процесса формирования полимера, распределения по объему составляющих его частей, знание предрасположенности образовывать те или иные связи может быть использовано для создания полимерных материалов с требуемыми характеристиками, важными для промышленности.

### Ключевые слова

<sup>1</sup>H спин-диффузионный твердотельный ЯМР, полиуретан, полимоочевина, размер доменов, толщина межфазного слоя, степень фазового разделения, блок-сополимер, релаксационные процессы

## INTERNAL STRUCTURE STUDY OF POLYURETHANE-POLYUREA BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD

S.A. Ostanin<sup>a</sup>, V.V. Zuev<sup>b,a</sup>, M.V. Mokeev<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>b</sup> Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation

Corresponding author: [ostaninsa@protonmail.com](mailto:ostaninsa@protonmail.com)

### Article info

Received 10.11.17, accepted 31.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-65-71

Article in Russian

**For citation:** Ostanin S.A., Zuev V.V., Mokeev M.V. Internal structure study of polyurethane-polyurea by nuclear magnetic resonance method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 65–71 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-65-71

### Abstract

We study the effect of chemical composition, solubility parameter of the segments and their length on the size of the domains, interphase thickness of the interfacial layer and the degree of phase separation in polyurethane-polyurea synthesized from oligomeric diisocyanate, cuamine M and polyols based on polyethylene oxide, polypropylene oxide and polybutadiene. The measurements were performed by a variety of techniques with specific pulse sequence such as proton spin-diffusion solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy with cross-polarization. The measurements were carried out on Bruker Avance II 500 operating at proton frequency equal to 500.13 MHz. It was found

that the properties of segmented polyurethane-polyurea depend directly on the degree of phase separation between the hard segments and the mobile matrix. The study of the transverse relaxation time of the samples showed that the molecular mobility in polyurethane is represented by four components. Understanding of the polymer formation process, components distribution by volume, and knowledge about predisposition to form certain connections can be used for creation of polymeric materials with the required characteristics important for the industry.

### Keywords

$^1\text{H}$  spin-diffusion solid-state NMR, polyurethane, polyurea, domain size, interphase thickness, phase separation degree, block-copolymer, relaxation processes

### Введение

Полиуретан (ПУ) – промышленно важный синтетический каучук, обладающий превосходной гибкостью, эластичностью и способностью амортизировать. Эти свойства в сочетании с высокоплавкостью и возможностью перестраивать физические свойства делают этот термопластичный эластомер применимым в производстве покрытий, клеев, пенопластов, биомиметических и других материалов в областях современных технологий [1].

ПУ – мульти-блок-сополимер, который состоит из чередующихся жестких и подвижных сегментов (рис. 1). Жесткий сегмент (ЖС) состоит из диизоцианата и цепи фрагментов наполнителя. В качестве эластомерной матрицы – подвижного сегмента (ПС) – были использованы полибутадиен (Бут) с концевыми гидроксильными группами и гибкие полиолы: полипропиленоксид (ППО) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) – вещества, имеющие широкое применение в полимерной химии и являющиеся основой для разного рода термопластов, реактопластов и связующих полимеров.

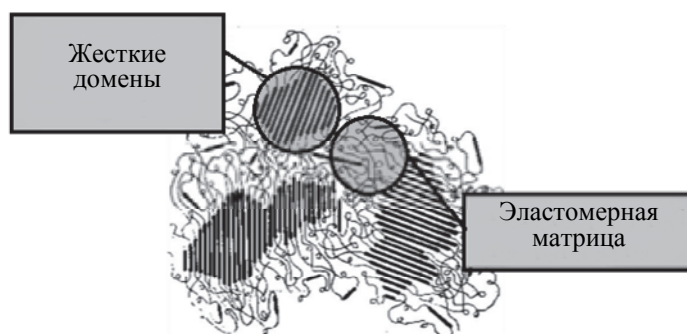


Рис. 1. Структура полиуретан-полимоочевины

ЖС и ПС термодинамически несовместимы при низкой температуре, которая приводит к микрофазному разделению структуры ПУ [2]. Морфология является доминирующим фактором, определяющим механические и другие свойства ПУ. Однако применение ПУ по-прежнему ограничено их малой жесткостью [3]. Один из путей решения этой проблемы – синтез и исследование сегментированных полиуретанов-полимоочевин (СПУМ), состоящих из отдельных блоков полиуретана и блоков полимоочевин [4]. Жесткие сегменты образуют жесткие домены, которые выступают в качестве эффективного армирующего наполнителя, а также физического сшивателя сторон для эластомерной подвижной матрицы, тем самым обеспечивая стабильность полимера. Также немалое влияние на динамику и свойства полимера оказывает размер интерфазы – граничной области между жесткими доменами и подвижной матрицей (рис. 2). В хорошо дисперсных системах, ввиду большого количества обособленных жестких доменов, зона межфазного слоя может занимать большую часть полимера, и ее свойства становятся доминирующими во всем объеме.

Эластомерная матрица



Рис. 2. Жесткий домен с окружающей его интерфазой

Несмотря на предыдущие исследования, мало экспериментальных работ было направлено на изучение размера твердых доменов и интерфазы в ПУ или СПУМ с различной молекулярной архитектурой [5, 6]. В статьях упор делался на изучение влияния состава на молекулярную подвижность цепи полимера

и температуру стеклования методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В этих работах также были исследованы образцы с различным содержанием жестких доменов, однако эксперименты проводились на ЯМР-спектрометрах с низким значением поля (20 МГц), что не позволяло охватить весь спектр исследуемого вещества.

Целью данного исследования была оценка влияния химического состава полиуретанов-полимочевин на размеры доменов и степень их фазового разделения методами твердотельного ЯМР.

### Экспериментальная часть

Изоцианат, использованный в работе, – олигомерный ароматический изоцианат на основе метилendifенилдиизоцианата (МДИ, MDI) Wannate PM-200, предоставленный Yantai Wanhua (Китай). Одним из ключевых параметров конструкции СПУМ является длина ЖС. Длина ЖС была увеличена путем добавления в форполимер расчетного количества метилен-бис-(2-хлоранилина) (куамин М), предоставленного Ihara Chemical Ind. (Япония). VORANOL 2000L, предоставленный Huntsman, был использован как содержащий ППО мономер. СКД-ГТРА из НИИ ВНИИСК (Санкт-Петербург, Россия) – олигомер полибутидиена, на концах которого содержатся гидроксильные группы. В качестве мономера, содержащего ПЭГ, был использован ПЭГ 2000, предоставленный LOBA Chemie. Все образцы были изготовлены двухстадийным (форполимерным) способом – с предварительным смешением МДИ и куамина и последующим введением в смесь полиолов [1] (рис. 3, табл. 1).

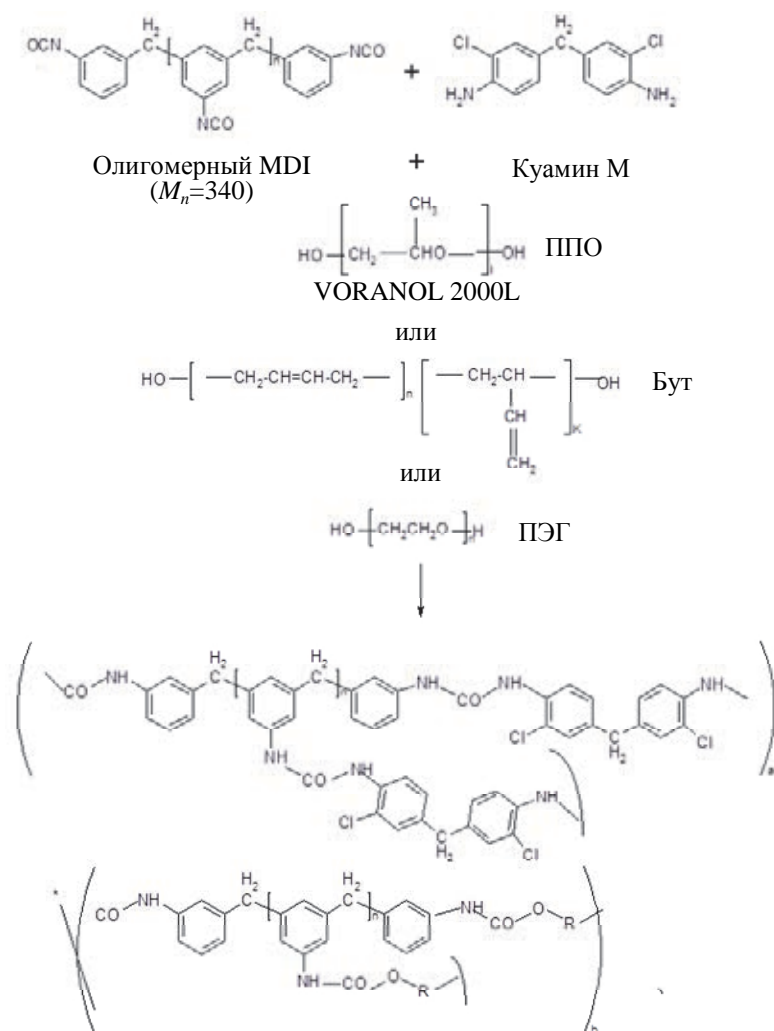


Рис. 3. Синтез сегментированных полиуретан-полимочевин

ЯМР-эксперименты проводились на спектрометре Bruker Avance II 500, действующем на протонной частоте 500,13 МГц. Для записи углеродных спектров  $^{13}\text{C}$  и проведения статических спин-диффузионных протонных  $^1\text{H}$  экспериментов были использованы 4- и 7-миллиметровые датчики с двойным резонансом и вращением при магическом угле (ВМУ) соответственно. Для изучения влияния химического строения нескольких СПУМ на размеры их фаз и процессов релаксации в них был использован

$^1\text{H}$  спин-диффузионный твердотельный ЯМР [7]. Основываясь на различиях в молекулярной подвижности в фазах, протонный спин-диффузионный метод ЯМР широко применяется для исследования структуры микрофазы в твердых полимерах [8, 9].

Номер образца	Молекулярная масса ( $M_n$ ) ЖС, г/моль	Молекулярная масса ( $M_n$ ) ПС, г/моль	Объемная доля ЖС, %	Объемная доля ПС, %
1-ППО	325	2030	11	89
2-ППО	378	2030	15	85
3-ППО	412	2030	19	81
1-Бут	325	2000	8	92
2-Бут	378	2000	11	89
3-Бут	412	2000	15	85
1-ПЭГ	325	2000	14	86
2-ПЭГ	378	2000	19	81
3-ПЭГ	412	2000	20	80

Таблица 1. Состав исследованных образцов

Для получения экспериментальных данных были использованы различные последовательности импульсов и методы обработки полученных сигналов – так называемые дипольный (для определения толщины интерфазы) и двойной квантовый (для определения доли жестких доменов) фильтры [10, 11].  $^1\text{H}$  Ханн-эхо ЯМР был использован для измерения поперечной релаксации намагниченности ( $T_2$ ) ядер водорода в образцах [12]. Данные поперечной релаксации использовались для получения протонного коэффициента спин-диффузии для подвижных полимеров по методике Меллингера [13].

### Результаты и их обсуждение

Размер домена жесткой фазы  $B$  ( $d_{\text{жест}}$ ) в двухфазной системе  $A/B$  может быть определен по следующей формуле:

$$d_{\text{жест}} = \frac{(\rho_A^H \varphi_A + \rho_B^H \varphi_B)}{\varphi_A \varphi_B} \times \frac{4\varepsilon \varphi_B}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\sqrt{D_A D_B}}{\rho_A^H \sqrt{D_A} + \rho_B^H \sqrt{D_B}} \times \sqrt{t_m^{s,0}}$$

Характерный размер ( $L$ ) полимерной матрицы, а именно расстояние между центрами двух ближайших соседних жестких сегментов, рассчитывается с помощью уравнения

$$L = \frac{d_{\text{жест}}}{\varepsilon \sqrt{1 - \varphi_B}}$$

где  $\varphi_m$  ( $m = A, B$ ) – объемная доля подвижной фазы  $A$  и твердой фазы  $B$ ;  $\rho_A^H$  и  $\rho_B^H$  – протонная плотность подвижной фазы  $A$  и твердой фазы  $B$ ;  $D_A$  и  $D_B$  – коэффициенты спин-диффузии подвижной и жесткой фаз;  $\varepsilon$  – размерность. Значение  $\varepsilon$  зависит от морфологии и равняется 1 – для ламелей (пластин), 2 – для цилиндров и 3 – для сфер (или кубов) в полимерной матрице. В данной работе значение  $\varepsilon$  равняется 2, поскольку по данным атомно-силовой микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии, домены в ПУ имеют цилиндрическую форму;  $t_m^{s,0}$  – характерное время смешения спин-диффузии, определенное из кривой спин-диффузии, полученной в ходе проведения спин-диффузионного ЯМР.

В качестве меры фазового разделения использовался параметр, известный как степень фазового разделения –  $\lambda_{\text{CFR}}$ .  $\lambda_{\text{CFR}} = 0$  соответствует полностью смешанной системе, а  $\lambda_{\text{CFR}} = 1$  соответствует системе с полным разделением фаз. В ЯМР-эксперименте  $\lambda_{\text{CFR}}$  определяют по формуле

$$\lambda_{\text{CFR}} = \frac{f_m}{f_{sm}}$$

где  $f_m$  – остаточная протонная фракция подвижной фазы (протоны подвижной фракции);  $f_{sm}$  – стехиометрически подвижная фаза (общее число протонов).  $\lambda_{\text{CFR}}$  была измерена непосредственно  $^1\text{H}$  спин-диффузионным ЯМР с дипольным фильтром (рис. 4).

Существует строгая математическая зависимость между толщиной интерфазы  $d_{\text{инт}}$  и размерами домена дисперсной фазы  $d_{\text{жест}}$  в многофазных полимерах, выражаемая как ( $\varepsilon=2$  для цилиндрической формы жестких доменов СПУМ):

$$d_{\text{инт}} = \left( \sqrt[2]{2 - \lambda_{\text{CFR}}} - \sqrt[2]{\lambda_{\text{CFR}}} \right) d_{\text{жест}} / 2$$

Данные рассчитанных размеров фаз приведены в табл. 2.

После проведения ЯМР-эксперимента с двойным квантовым фильтром было выяснено, что включение ПЭГ в СПУМ делает полимер резиноподобным, потому что происходит разрушение жестких доменов и формирование сети смешанных жестких и подвижных сегментов. Следовательно, определение

степени фазового разделения методом спектроскопии ЯМР для данного материала не представляется возможным.

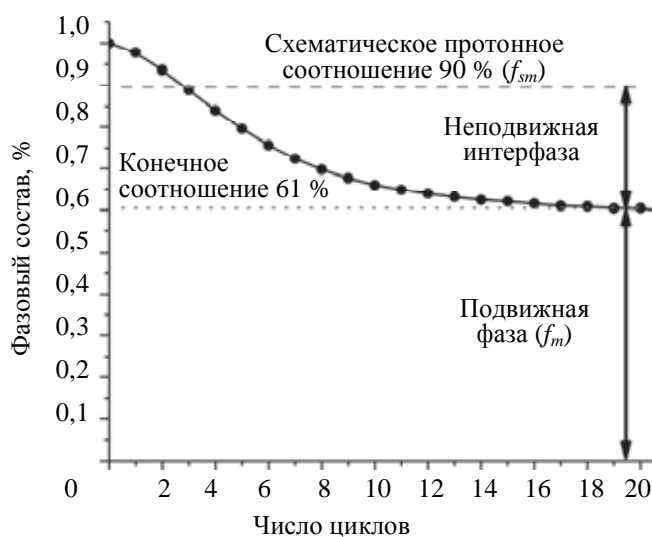


Рис. 4.  $^1\text{H}$  протонная фракция образца 1-Бут как функция мощности фильтра (числа циклов)

Образцы	Степень фазового разделения $\lambda_{\text{СФР}}$	Диаметр домена жесткой фазы $d_{\text{жест}}, \text{нм}$	Размер интерфазы $d_{\text{инт}}, \text{нм}$	Размер эластомерной матрицы (расстояние между соседними жесткими доменами), нм
1-ППО	0,82	3,2	0,28	9,5
2-ППО	0,84	3,2	0,27	8,3
3-ППО	0,85	3,1	0,24	7,1
1-Бут	0,68	2,3	0,37	8,1
2-Бут	0,73	3,1	0,42	9,1
3-Бут	0,74	3,6	0,47	9,4

Таблица 2. Полученные данные размеров фаз и степени фазового разделения

Также в исследовании был использован протонный Ханн-эхо ЯМР-эксперимент с изучением релаксации намагниченности в образцах ( $T_2$ ), позволяющей получить информацию о молекулярной подвижности, т.е. о процентном содержании твердых доменов и подвижной матрицы. С использованием математического описания кривых релаксации была подтверждена структура исследованных СПУМ [14, 15]. Как оказалось, процесс затухания релаксации полиуретан-полимочевин хорошо аппроксимируется с помощью линейной комбинации двух быстро затухающих гауссовых функций (для жестких доменов и интерфазы) и двух медленно затухающих экспоненциальных функций (для подвижной матрицы):

$$A(t) = A_1 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^1}\right)^2\right] + A_2 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^2}\right)^2\right] + A_3 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^3}\right)\right] + A_4 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2^4}\right)\right],$$

где  $A_1$  – массовая доля жесткого сегмента;  $A_2$  – примерная массовая доля интерфазы;  $A_3$  – регулируемый параметр массовой доли подвижной фазы с быстрыми релаксационными процессами;  $A_4$  – регулируемый параметр массовой доли подвижной фазы с медленными релаксационными процессами;  $T_2^n$  – время поперечной релаксации намагниченности для фаз ( $n=1, 2, 3, 4$  для  $A_1, A_2, A_3, A_4$  соответственно);  $t$  – общее время релаксации.

Экспериментальные данные (точки) и их математическое описание (кривые, соединяющие эти точки с помощью указанной выше функции) для исследованных образцов представлены на рис. 5.

Изучением времен поперечной релаксации образцов было выяснено, что молекулярная подвижность в ПУ представлена четырьмя составляющими: жесткими сегментами, интерфазой, подвижной фазой с быстрыми релаксационными процессами (что соответствует содержащимся в ней непрореагировавшим жестким ароматическим блокам) и подвижной фазой с медленными релаксационными процессами (что соответствует прореагировавшим растворенным изоцианатным фрагментам).

В ходе работы было выяснено, что полиуретаны-полимочевины на основе полиэтиленгликолевых подвижных сегментов не образуют жестких доменов в результате отсутствия микрофазного расслоения. Размеры доменов жестких сегментов при исследовании практически не показали зависимости от своего состава, но было выявлено, что толщина интерфазы выше для систем с подвижной фазой на основе по-

либутадиена. Это означает, что степень разделения фаз сильно зависит не только от бинарного термодинамического взаимодействия между твердыми и подвижными сегментами в полиуретан-полимоочевинах, но также от их молекулярной архитектуры в экспериментальном диапазоне температур.

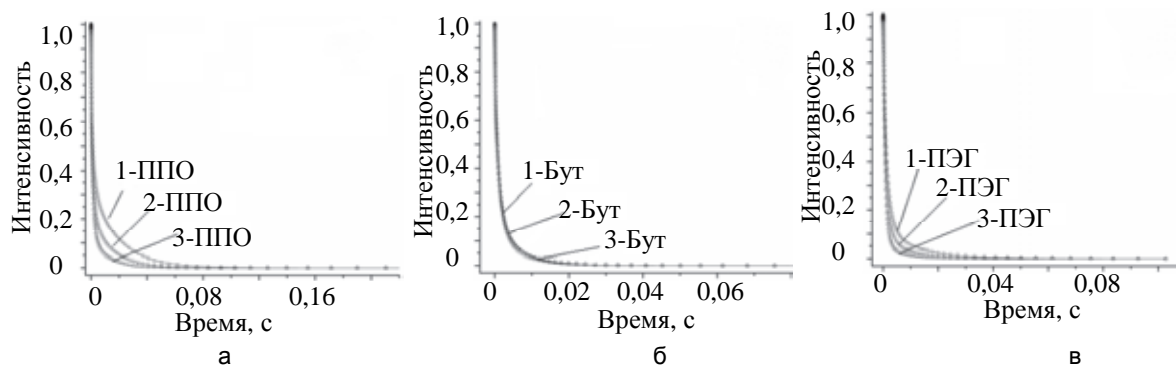


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР- $T_2$ -релаксация для образцов, измеренных при 50 °С с использованием Ханн-эхо спиновой последовательности: ППО-серия (а); Бут-серия (б); ПЭГ-серия (в)

### Заключение

Выполнено комплексное описание модели полиуретан-полимоочевины. Методом форполимера были получены сегментированные полиуретан-полимоочевины с различной длиной и долей объема жестких сегментов. Исследовано влияние химического состава подвижной фазы на размер домена и толщину межфазной области в полиуретан-полимоочевинах с полиэтиленгликолевыми, полипропиленоксидными и полибутадиеновыми подвижными сегментами методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Выяснено, что размеры жестких доменов в полиуретанах с полибутадиеновыми подвижными фрагментами растут с увеличением доли жестких сегментов. Та же зависимость существует и для размеров интерфазы. В полиуретанах с полипропиленоксидными фрагментами такой четкой зависимости не наблюдается. Было установлено, что толщина интерфазы слабо зависит от парных термодинамических взаимодействий между жесткими сегментами и подвижной матрицей, но зависит от их химического состава.

Как предполагается, механические свойства сегментированных полиуретан-полимоочевин напрямую зависят от степени разделения фаз между твердыми блоками и подвижной фазой. Высокая степень фазового разделения приводит к повышению склонности жестких доменов изолироваться в подвижной матрице. В результате полиуретаны-полимоочевины становятся тверже в связи с наличием большего количества жестких доменов.

Таким образом, данная работа, направленная на исследование внутреннего строения и внутренних взаимодействий в полиуретанах-полимоочевинах, дает немалый вклад в изучение фазово-разделенных систем. Понимание процесса формирования полимера, распределения по объему составляющих его частей, знание предрасположенности образовывать те или иные связи может быть использовано для дальнейшего развития полиуретановых составов и улучшения таких его свойств, как твердости, пластичности, стойкости к воздействию температур, что является необходимым для современного рынка полимерных покрытий и деталей.

### Литература

1. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // *Progress in Polymer Science*. 2007. V. 32. N 3. P. 352–418. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003
2. Mishra A., Aswal V.K., Maiti P. From nanostructure to microstructure self-assembly of aliphatic polyurethanes: the effect on mechanical properties // *Journal of Physical Chemistry B*. 2010. V. 114. N 16. P. 5292–5300. doi: 10.1021/jp100599u
3. Patel R.H., Patel K.S. Synthesis and characterization of flame retardant hyperbranched polyurethanes for nano-composite and nano-coating applications // *Progress in Organic Coatings*. 2015. V. 88. P. 283–292. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.07.007
4. Malay O., Oguz O., Kosak C., Yilgor E., Yilgor I., Menciloglu Y.Z. Polyurethaneurea-silica nanocomposites: preparation and investigation of the structure-property behavior // *Polymer*. 2013. V. 58. N 20. P. 5310–5320. doi: 10.1016/j.polymer.2013.07.043
5. Voda A., Beck K., Schaubert T., Adler M., Dabisch T. et al.

### References

1. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32, no. 3, pp. 352–418. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003
2. Mishra A., Aswal V.K., Maiti P. From nanostructure to microstructure self-assembly of aliphatic polyurethanes: the effect on mechanical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, no. 16, pp. 5292–5300. doi: 10.1021/jp100599u
3. Patel R.H., Patel K.S. Synthesis and characterization of flame retardant hyperbranched polyurethanes for nano-composite and nano-coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 88, pp. 283–292. doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.07.007
4. Malay O., Oguz O., Kosak C., Yilgor E., Yilgor I., Menciloglu Y.Z. Polyurethaneurea-silica nanocomposites: preparation and investigation of the structure-property behavior. *Polymer*, 2013, vol. 58, no. 20, pp. 5310–5320. doi:

- Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience // *Polymer Testing*. 2006. V. 25. N 2. P. 203–213. doi: 10.1016/j.polymertesting.2005.10.007
6. Monnerie L., Halary J.L., Kausch H.-H. Deformation, yield and fracture of amorphous polymers: relation to the secondary transitions / In: *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers I*. Springer, 2005. P. 215–372. doi: 10.1007/b136957
  7. Steinbeck C.A., Chmelka B.F. Rapid  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -resolved diffusion and spin-relaxation measurements by NMR spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V. 127. N 33. P. 11624–11635. doi: 10.1021/ja0439064
  8. Li X.J., Fu W.G., Wang Y.N., Chen T.H., Liu X.H. et al. Solid-State NMR characterization of unsaturated polyester thermoset blends containing PEO-PPO-PEO block copolymers // *Polymer*. 2008. V. 49. N 12. P. 2886–2897. doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.042
  9. Saalwachter K., Thomann Y., Hasenhiindl A., Schneider H. Direct observation of interphase composition in block copolymers // *Macromolecules*. 2008. V. 41. N 23. P. 9187–9191. doi: 10.1021/ma802094h
  10. Jack K.S., Wang J.H., Natanson A., Register R.A. Characterization of the microdomain structure in polystyrene–polyisoprene block copolymers by  $^1\text{H}$  spin diffusion and small-angle X-ray scattering methods // *Macromolecules*. 1998. V. 31. N 10. P. 3282–3291. doi: 10.1021/ma971436a
  11. Mauria M., Thomann Y., Schneidera H., Saalwachter K. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2008. V. 34. N 1–2. P. 125–141. doi: 10.1016/j.ssnmr.2008.07.001
  12. Saalwachter K. Proton multi-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007. V. 51. P. 1–35. doi: 10.1016/j.pnmrs.2007.01.001
  13. Mellinger F., Wilhelm M., Spiess H.W. Calibration of  $^1\text{H}$  NMR spin diffusion coefficients for mobile polymers through transverse relaxation measurements // *Macromolecules*. 1999. V. 32. N 14. P. 4686–4691. doi: 10.1021/ma9820265
  14. Hsieh A.J., Chantawansri T.L., Hu W., Strawhecker K.E., Casem D.T. et al. New insight into microstructure-mediated segmental dynamics in select model poly(urethane urea) elastomers // *Polymer*. 2014. V. 55. N 7. P. 1883–1892. doi: 10.1016/j.polymer.2014.02.037
  15. Hu W., Patil N.V., Hsieh A.J. Glass transition of soft segments in phase-mixed poly(urethane urea) elastomers by time-domain  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR // *Polymer*. 2016. V. 100. P. 149–157. doi: 10.1016/j.polymer.2016.08.015
  5. Voda A., Beck K., Schaubert T., Adler M., Dabisch T. et al. Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience. *Polymer Testing*, 2006, vol. 25, no. 2, pp. 203–213. doi: 10.1016/j.polymertesting.2005.10.007
  6. Monnerie L., Halary J.L., Kausch H.-H. Deformation, yield and fracture of amorphous polymers: relation to the secondary transitions. In *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers I*. Springer, 2005, pp. 215–372. doi: 10.1007/b136957
  7. Steinbeck C.A., Chmelka B.F. Rapid  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -resolved diffusion and spin-relaxation measurements by NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no. 33, pp. 11624–11635. doi: 10.1021/ja0439064
  8. Li X.J., Fu W.G., Wang Y.N., Chen T.H., Liu X.H. et al. Solid-State NMR characterization of unsaturated polyester thermoset blends containing PEO-PPO-PEO block copolymers. *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 12, pp. 2886–2897. doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.042
  9. Saalwachter K., Thomann Y., Hasenhiindl A., Schneider H. Direct observation of interphase composition in block copolymers. *Macromolecules*, 2008, vol. 41, no. 23, pp. 9187–9191. doi: 10.1021/ma802094h
  10. Jack K.S., Wang J.H., Natanson A., Register R.A. Characterization of the microdomain structure in polystyrene–polyisoprene block copolymers by  $^1\text{H}$  spin diffusion and small-angle X-ray scattering methods. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, no. 10, pp. 3282–3291. doi: 10.1021/ma971436a
  11. Mauria M., Thomann Y., Schneidera H., Saalwachter K. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2008, vol. 34, no. 1–2, pp. 125–141. doi: 10.1016/j.ssnmr.2008.07.001
  12. Saalwachter K. Proton multi-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2007, vol. 51, pp. 1–35. doi: 10.1016/j.pnmrs.2007.01.001
  13. Mellinger F., Wilhelm M., Spiess H.W. Calibration of  $^1\text{H}$  NMR spin diffusion coefficients for mobile polymers through transverse relaxation measurements. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, no. 14, pp. 4686–4691. doi: 10.1021/ma9820265
  14. Hsieh A.J., Chantawansri T.L., Hu W., Strawhecker K.E., Casem D.T. et al. New insight into microstructure-mediated segmental dynamics in select model poly(urethane urea) elastomers. *Polymer*, 2014, vol. 55, no. 7, pp. 1883–1892. doi: 10.1016/j.polymer.2014.02.037
  15. Hu W., Patil N.V., Hsieh A.J. Glass transition of soft segments in phase-mixed poly(urethane urea) elastomers by time-domain  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR. *Polymer*, 2016, vol. 100, pp. 149–157. doi: 10.1016/j.polymer.2016.08.015

### Авторы

**Останин Степан Андреевич** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0003-2252-5281, ostaninsa@protonmail.com

**Зуев Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация; профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 35562329100, ORCID ID: 0000-0002-5366-6143, zuev@hq.macro.ru

**Мокеев Максим Владимирович** – ведущий инженер, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, Scopus ID: 6603795951, ORCID ID: 0000-0003-0601-9194, linxup@gmail.com

### Authors

**Stepan A. Ostanin** – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0003-2252-5281, ostaninsa@protonmail.com

**Vyacheslav V. Zuev** – D.Sc., Associate Professor, Senior scientific researcher, Institute of Macromolecular Compounds of RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation; Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 35562329100, ORCID ID: 0000-0002-5366-6143, zuev@hq.macro.ru

**Maxim V. Mokeev** – leading engineer, Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation, Scopus ID: 6603795951, ORCID ID: 0000-0003-0601-9194, linxup@gmail.com