

УДК 541.183.2.678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Д.В. Пихуров^a, В.В. Зуев^{b,a}

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^b Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация

Адрес для переписки: nefaeron@gmail.com

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.11.17, принята к печати 15.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-58-64

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Пихуров Д.В., Зуев В.В. Исследование влияния неорганических наполнителей на механические свойства пенополиуретанов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 58–64. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-58-64

Аннотация

Синтезирован ряд пенополиуретановых композитов, модифицированных наполнителями разной природы (гидрофильная модифицированная фуллереновая сажа, а также гидрофобная фуллереновая сажа, оксид алюминия (III), оксид хрома (III)). Наполнитель вводился в преполимер, который далее смешивался с отвердителем, таким образом, полимеризация и сшивка происходили в его присутствии. Для исследования использовались разрывная машина Shimadzu, диэлектрический спектрометр Novoscontrol, инфракрасный Фурье-спектрометр Bruker. Анализ ячеек производился при помощи микроскопа «Микромед С-11». Физические свойства пенополиуретанов сильно зависят от размера пузырьков и, как следствие, от кажущейся плотности. В свою очередь, эти параметры определяются большим количеством других: распределением пузырьков по размерам, толщиной стенок пузырьков, анизотропией внутренней структуры пенополиуретана. Статистический анализ микроскопии образцов показал, что введение наночастиц приводит к увеличению среднего диаметра ячеек и в результате – к увеличению теплопроводности. Кроме того, механическая прочность всех пен увеличивается при введении всех видов наночастиц, кроме случая с оксидом хрома (III). Это может быть связано с антипластификационным воздействием частиц на полимерную матрицу. Для анализа механизмов влияния наполнителей использовалась инфракрасная Фурье-спектроскопия, которая показала, что влияние частиц на свойства полиуретана связано с образованием водородных связей между частицами и матрицей, что приводит к изменению соотношения жестких и подвижных доменов полиуретана. Использование диэлектрической спектроскопии позволило установить, что вместе с увеличением содержания жестких доменов увеличивается и температура стеклования полимера.

Ключевые слова

пенополиуретан, наноматериал, органоглина, оксиды металлов, фуллереновая сажа, аэросил, механические свойства, модель Киликана

EFFECT OF INORGANIC FILLERS ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANES

D.V. Pikhurov^a, V.V. Zuev^{b,a}

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^b Institute of Macromolecular Compounds of RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation

Corresponding author: nefaeron@gmail.com

Article info

Received 07.11.17, accepted 15.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-58-64

Article in Russian

For citation: Pikhurov D.V., Zuev V.V. Effect of inorganic fillers on mechanical properties of polyurethanes. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 58–64 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-58-64

Abstract

A number of polyurethane foam composites modified with fillers of different nature (hydrophilic modified fullerene soot, hydrophobic fullerene soot, alumina (III) oxide, chromium (III) oxide) were synthesized. The filler was introduced into the prepolymer, which was then mixed with the hardener, in the way that the polymerization and crosslinking took place in its presence. A «Shimadzu» rupture machine, a «Novotcontrol» dielectric spectrometer, a «Bruker» IR Fourier spectrometer

were used for the study. The cells were analyzed with the use of «Micromed C-11» microscope. The physical properties of polyurethane foams depend heavily on the size of the bubbles and, as a consequence, on the apparent density. In turn, these parameters are determined by a large number of others: the distribution of bubbles in size, the thickness of the bubble walls, and anisotropy of the polyurethane foam internal structure. Statistical analysis of the microscopy of samples showed that the introduction of nanoparticles leads to increase in the average cell diameter, and, as a result, to thermal conductivity growth. In addition, the mechanical strength of all foams increases with the introduction of all types of nanoparticles, except for the case with chromium (III) oxide. This fact may be associated with the antiplasticizing action of the particles on the polymer matrix. FT-IR spectroscopy was used to analyze the effect mechanisms of the fillers. It showed that the effect of particles on the polyurethane properties is related to the formation of hydrogen bonds between the particles and the matrix that leads to a change in the ratio of rigid and mobile polyurethane domains. The use of dielectric spectroscopy made it possible to establish that the glass transition temperature of the polymer also increases together with the increase in the content of hard domains.

Keywords

polyurethane foam, nanomaterial, organoclay, metal oxides, fullerene soot, aerosil, mechanical properties, Kilian model

Введение

Прекрасные термоизоляционные свойства пенополиуретанов позволяют широко использовать их в промышленности. Существует несколько методов улучшения свойств пен, среди которых – введение микро- и наноразмерных частиц. В результате введения частиц структура ячеек полиуретана может быть модифицирована в соответствии с требованием конкретного заказа. Для этих целей используется широкий спектр частиц, приводящих к изменению свойств пен в нужную сторону [1–3].

Количественное описание внутренней морфологии полиуретановых пен открывает путь для контроля их свойств [4]. Это сложный комплекс взаимодействий, поскольку включает в себя фазовое разделение внутренних доменов полимера, а также формирование газовой фазы в реагирующей смеси [5]. В связи с этим было предложено случайное формирование нуклеационных центров образования газовой фазы. Такая картина хорошо описывается моделью обратимой агрегации Килиана [6]. Эта модель связывает энергию активации образования агрегата в системе с размерами этого агрегата. Модель Килиана дает количественное описание размеров пор в материале. Для анализа же механизмов формирования ячейки структуры может использоваться метод инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии, который позволяет определить степень фазового разделения полимера, что отражает доменную структуру матрицы.

Релаксационные процессы полимера напрямую связаны с его механическими свойствами [7]. Таким образом, для описания механизмов воздействия частиц на полимерную матрицу был использован метод диэлектрической спектроскопии [8]. Он позволяет исследовать динамику внутренней структуры полимерной цепи, а также получить температуру стеклования полимера. Далее проводилась окончательная оценка морфологии полимера с использованием математического анализа микроскопии полученных образцов.

Экспериментальная часть

Для синтеза композитов использовался олигомерный ароматический изоцианат – 4,4'-диизоцианат дифенилметан (MDI) торговой марки PM-200 (молярная масса $M=350-400$ г/моль, 30,2–32% [NCO]). Удлинитель цепи – метилен-бис-(2-хлоранилин) (куамин М). В качестве полиола использовался VORANOL 4711. В качестве катализатора использовался 2,2'-диморфолинодиэтилэфир (DMDEE).

Фуллереновая сажа содержала порядка 10,5% фуллерена (смесь фуллерена C₆₀ (70 мас.%), фуллерена C₇₀ (29 мас.%) и высших фуллеренов (1 мас.%)). Гидрофильная фуллереновая сажа была синтезирована лабораторно путем длительного воздействия нитрующей смеси, что приводило к окислению части углеродных атомов с образованием гидроксо-группы на части углеродов в фуллерене.

Полиол и полиизоцианат осушались под вакуумом при температуре 60°C. Наполнители добавлялись к полиолу или полиизоцианату в зависимости от сродства. Углеродные наполнители вводились в полиизоцианат, оксиды – в полиол. После этого смесь размешивалась ультразвуковой мешалкой в течение 2 часов для лучшего диспергирования наполнителя. Для приготовления преполимера использовались соотношения полиизоцианата и полиола, при которых результирующая смесь обладала бы 11% остаточных групп [NCO]. Полученный преполимер вспенивался с помощью водного раствора катализатора. Полученная пена оставлялась в шкафу при температуре 60°C для ускорения завершения процесса.

Результаты

Микроскопия. Структура пенополиуретана может быть исследована с помощью микроскопии. Фотографии анализируются с помощью метода, основанного на модели обратимой агрегации. Для получения зависимости среднего размера ячеек пены от наполнителя используется статистическое распределение Килиана, которое авторы успешно применяли в своих предыдущих работах, а также для образцов с органоглиной и аэросилами:

$$h(y) = ay^p \exp\left(-\frac{y\Delta u_0}{kT}\right),$$

где y – переменная размера агрегатов, мкм²; a – нормировочный параметр; p – параметр, характеризующий размерность пространства, в котором происходит агрегация; Δu_0 – энергия агрегации, Дж/моль; k – константа Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К.

Для микроскопии использовались срезы образцов. Большая часть ячеек характеризовалась сферической формой и закрытостью (рис. 1). Цель оптической микроскопии состояла в статистическом анализе размеров ячеек и получении распределения размеров пор. Фотографии ячеек были сегментированы и проанализированы с использованием модели обратимой агрегации Килиана [6].

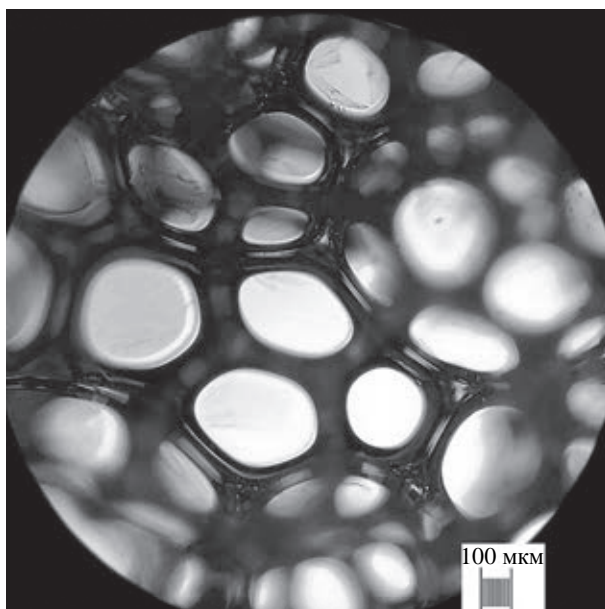


Рис. 1. Срез образца

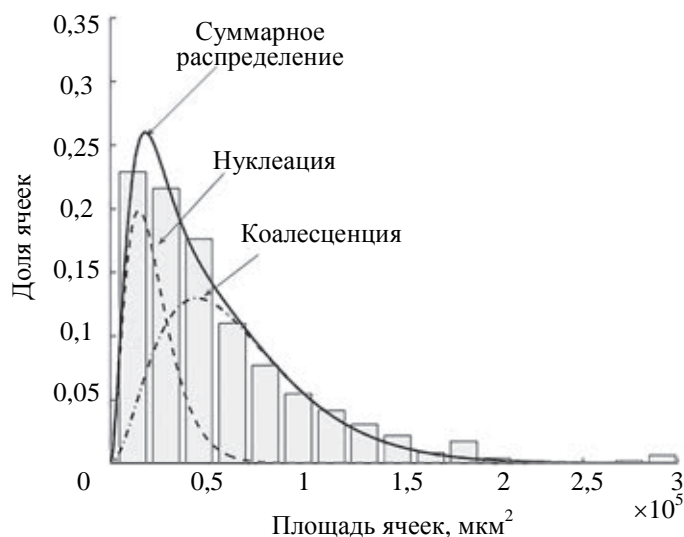


Рис. 2. Гистограмма распределения размеров ячеек для образца с 0,3% Cr₂O₃

На рис. 2 показан пример гистограмм распределения площади ячеек. Как видно из графика, авторами было получено двойное распределение, поскольку все попытки описания распределения единственным ансамблем не увенчались успехом. Это говорит о том, что одновременно в реакционной смеси происходят два процесса – нуклеация, приводящая к образованию новых ячеек, и коалесценция, которая приводит к увеличению их размера за счет слияния [9]. Кроме того, из параметров распределений были получены значения средних размеров ячеек для каждого из распределений. Было получено, что введение частиц не изменяет морфологии пор, однако ведет к увеличению их размера. Это может быть объяснено следующим образом. Наночастицы играют роль нуклеационных центров, рядом с которыми начинают расти зародыши пузырьков, таким образом, распределение зародышей в объеме полимера не равномерно,

а сконцентрировано вокруг частиц, что в конечном итоге, после достижения зародышами размера пузырька, приводит к превалированию коалесценции над нуклеацией. Некоторые отклонения в зависимости размера ячеек от наполнения полимера частицами можно легко объяснить их высокой агрегацией, поскольку даже ультразвуковое перемешивание не обеспечивает достаточной дисперсии. Кроме того, присутствие частиц в стенках ячеек также стимулирует коалесценцию даже на поздних этапах, когда размеры пузырьков становятся в разы больше размеров частиц.

Механические свойства. Результаты механических испытаний, а также значения средних размеров ячеек представлены в таблице.

Наполнение, %	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности, МПа	Средний размер ячеек $\langle d_1 \rangle$, мкм	Средний размер ячеек $\langle d_2 \rangle$, мкм	DPS для уретановых связей	DPS для мочевиновых связей
Исходный полимер	4,29	0,51	112	246	0,915	0,557
Фуллереновая сажа						
0,075	4,81	0,59	205	309	0,799	0,214
0,15	4,59	0,59	203	308	0,733	0,230
0,3	4,49	0,57	195	302	0,747	0,225
0,6	4,44	0,54	171	300	0,858	0,437
Модифицированная фуллереновая сажа						
0,075	4,27	0,50	202	298	0,988	0,589
0,15	4,40	0,55	204	301	0,990	0,625
0,3	4,49	0,49	195	305	0,989	0,621
0,6	4,63	0,52	171	309	0,993	0,630
Оксид алюминия (III)						
0,075	4,82	0,57	114	200	0,959	0,547
0,15	4,82	0,56	125	226	0,956	0,545
0,3	4,88	0,57	140	253	0,959	0,534
0,6	4,86	0,57	137	242	0,959	0,525
Оксид хрома (III)						
0,075	4,26	0,53	233	313	0,966	0,535
0,15	4,26	0,52	165	301	0,981	0,544
0,3	3,82	0,46	154	242	0,953	0,547
0,6	3,79	0,46	145	240	0,960	0,573

Таблица. Механические и структурные характеристики образцов

Механические свойства пен зависят от двух параметров: свойств материала стенок и распределения ячеек. Согласно Гибсону и Эшби, модуль Юнга пен не зависит от размеров ячеек [10]. Таким образом, различия в модуле Юнга объясняются именно введением наномодификатора в полимерную матрицу. Кроме того, введение оксида хрома (III) приводит к снижению механических характеристик на всех концентрациях. При этом наилучший показатель демонстрирует углеродная сажа, поскольку вместе с увеличением модуля Юнга также увеличивается относительное удлинение образцов. Это важный момент, поскольку относительное удлинение является одной из важных потребительских характеристик пенополиуретанов. Для того чтобы объяснить механизмы, приводящие к полученным эффектам, существовала необходимость проанализировать внутреннюю структуру полимера. С этой целью была проведена спектроскопия образцов.

ИК Фурье-спектроскопия. Степень микрофазового разделения (DPS) может быть определена с использованием ИК спектроскопии при сравнении пиков водородно-связанных и свободных карбонильных групп в уретановых и мочевиновых связях [11]. Положения характеристических пиков оставались одинаковыми для всех образцов, однако соотношения интенсивностей менялись. Результаты анализа можно увидеть в таблице. Существует несколько типичных для образцов пиков: 1711 см^{-1} – связанные карбонильные группы, 1731 см^{-1} – свободные уретановые группы, 1688 см^{-1} – свободные мочевиновые группы,

1666 см⁻¹ и 1654 см⁻¹ – связанные мочевинные группы [12]. Микрофазовое разделение рассчитывается по следующему уравнению:

$$DPS = \frac{A_b}{A_f + A_b},$$

где A_b и A_f – интегрированное поглощение водородно-связанных и свободных молекулярных групп соответственно. Параметр DPS может принимать значения от 0 до 1, которые соответствуют однофазной системе [13]. В чистом полиуретане водородно-связанные компоненты приходятся только на жесткие домены полимерной матрицы [14]. В результате можно показать, что при введении всех наполнителей доля связанных групп увеличивается, что и может легко объяснить улучшение механических свойств полимера под действием наполнителя. Остается вопрос: является ли увеличение числа связанных групп следствием увеличения жестких доменов в матрице или следствием связи функциональных групп с наполнителем? Таким образом, авторами была исследована диэлектрическая спектроскопия полиуретановых композитов.

Диэлектрическая спектроскопия. Для диэлектрической релаксации полиуретанов характерны три пика, соответствующие потерям в стеклообразном состоянии (γ -процесс и β -процесс), а также сегментальная подвижность, появляющаяся после нагревания полимера выше температуры стеклования (α -процесс). Для анализа этих пиков используется мнимая часть диэлектрических потерь (ϵ''). Соответствующий пример можно увидеть на рис. 3. Кроме этих характерных пиков, на графиках обнаруживается поляризация Максвелла–Вагнера–Силлара (MWS), отвечающая поляризации электродов. Для выделения каждого пика и его математического описания была выбрана модель релаксации Гавриляка–Негами [15]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha})^{1-\beta}},$$

где ϵ^* – комплексная диэлектрическая функция; $\omega = 2\pi f$, f – частота поля; $\Delta\epsilon$ – интенсивность диэлектрического процесса; $\tau_{HN} = 1/2\pi f_{HN}$ – позиция пика в частотном домене; ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость при бесконечной частоте поля; α и β – параметры формы пиков, такие как полуширина и симметрия.

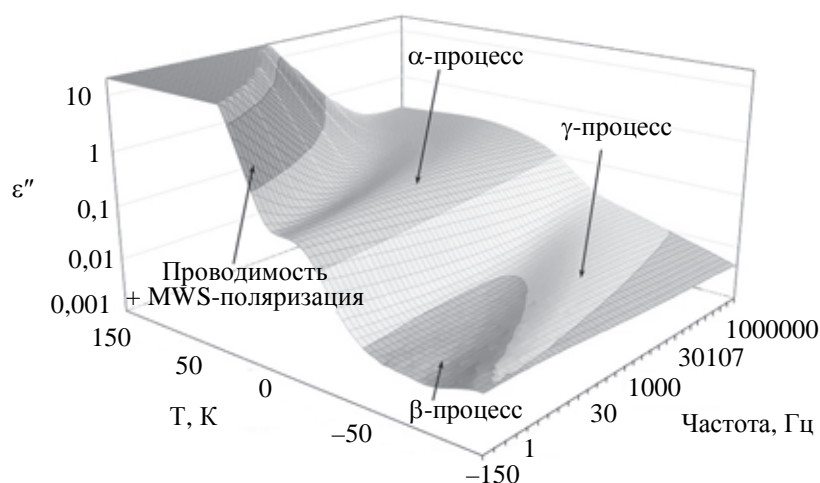


Рис. 3. Поверхность диэлектрических потерь для полиуретана

С помощью модели Гавриляка–Негами получались значения резонансных частот релаксационных процессов в зависимости от температуры полимера. Из этих значений можно получить зависимость Фогеля–Фулчера–Таммана [16], которая отражает зависимость времени релаксации от обратной температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right),$$

где τ_0 – время релаксации при бесконечно большой температуре; T_0 – температура Фогеля, при которой релаксационный процесс стремится к бесконечности; D – параметр хрупкости.

В результате измерений получено, что введение наполнителя всегда увеличивает температуру стеклования полимера. Это происходит из-за эффекта антипластификации [17]. Причем для гидрофильных наполнителей эффект влияния на параметр хрупкости более высокий, чем для гидрофобных. Это говорит в пользу теории об образовании водородных связей именно между наполнителем и матрицей, а не внутри жестких доменов.

Расчет теплопроводности. Кроме механических свойств, одна из важных потребительских характеристик пенополиуретана – теплопроводность. Для получения ее значений авторы использовали модель,

предложенную Родригес–Перес и Алонсо [18]. В этой модели теплопроводность всей пены рассматривается как сумма теплопроводностей отдельных ее частей, при этом массоперенос считается нулевым из-за слишком малого размера ячеек внутри пены. Значения распределений ячеек по размерам, а также кажущаяся и реальная плотности полиуретана позволяют определить коэффициент Гликсмана [19], что, в свою очередь, позволяет рассчитать теплопроводность пенополиуретановой пены. В результате авторами было получено, что во всех случаях наполнения пен модификаторами теплопроводность возрастает, однако, абсолютные значения теплопроводности остаются ниже 0,033 Вт/(м·К), что практически соответствует воздуху, таким образом, они не теряют своих теплоизоляционных свойств.

Заключение

Были получены композиты на основе полиуретановой матрицы и наполнителей неорганических и углеродных (фуллереновая сажа, модифицированная фуллереновая сажа, оксид хрома (III), оксид алюминия (III)). Образцы были измерены и проанализированы для определения наилучшей комбинации характеристик, а также для изучения механизма влияния наполнителя на полимер. Были проведены исследования как непосредственно потребительских характеристик (механические испытания, теплопроводность), так и механизмов, приводящих к изменению свойств полимера.

В результате работы показано, что введение всех наполнителей, кроме оксида хрома (III), приводит к повышению прочности полимера. Лучшими показателями в данном случае обладали образцы с фуллереновой сажой, поскольку они демонстрировали не только повышение предела прочности и модуля Юнга, но и увеличение относительного удлинения. В то же время эти образцы демонстрировали наивысшую теплопроводность. Таким образом, по совокупности всех характеристик модифицированная фуллереновая сажа как наполнитель показала оптимальный результат.

Литература

1. Saha M.C., Kabir Md.E, Jeelani S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles // *Materials Science and Engineering A*. 2008. V. 476. P. 213–222. doi: 10.1016/j.msea.2007.06.060
2. Sung G.M., Kim J.H. Influence of filler surface characteristics on morphological, physical, acoustic properties of polyurethane composite foams filled with inorganic fillers // *Composites Science and Technology*. 2017. V. 146. P. 147–154. doi: 10.1016/j.compscitech.2017.04.029
3. Cao X., Lee L.J., Widya T., Macosko C. Polyurethane/clay nanocomposite foams: processing, structure and properties // *Polymer*. 2005. V. 46. N 3. P. 775–783. doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.028
4. Kim C., Youn J.R. Environmentally friendly processing of polyurethane foam for thermal insulation // *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. 2000. V. 39. N 1. P. 163–185. doi: 10.1081/PPT-100100022
5. Bikard J., Bruchon J., Coupeux T., Vergnes B. Numerical prediction of the foam structure of polymeric materials by direct 3D simulation of their expansion by chemical reaction based on a multidomain method // *Journal of Materials Science*. 2005. V. 40. N 22. P. 5875–5881. doi: 10.1007/s10853-005-5022-9
6. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. Aggregate model of liquids // *Journal of Chemical Physics*. 1997. V. 107. N 20. P. 8697–8705.
7. Ward I.M., Hadley D.W. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley & Sons, 1993.
8. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999. V. 32. N 14. P. R57–R70. doi: 10.1088/0022-3727/32/14/201
9. Pardo-Alonso S. et al. In situ evidence of the nanoparticle nucleating effect in polyurethane–nanoclay foamed systems // *Soft Matter*. 2012. V. 8. N 44. P. 11262–11270. doi: 10.1039/c2sm25983d
10. Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular Solids: Structure & Properties*. Pergamon Press, Oxford, 1988. 357 p.
11. Meuse C.W., Yang X., Yang D., Hsu S.L. Spectroscopic analysis of ordering and phase-separation behavior of model polyurethanes in a restricted geometry // *Macromolecules*. 1992. V. 25. N 2. P. 925–932. doi: 10.1021/ma00028a064
12. Bistricevic L., Baranovic G., Lescavac M., Bajsic E.G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2010. V. 46. N 10. P. 1975–1987. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.08.001

References

1. Saha M.C., Kabir Md.E, Jeelani S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 476, pp. 213–222. doi: 10.1016/j.msea.2007.06.060
2. Sung G.M., Kim J.H. Influence of filler surface characteristics on morphological, physical, acoustic properties of polyurethane composite foams filled with inorganic fillers. *Composites Science and Technology*, 2017, vol. 146, pp. 147–154. doi: 10.1016/j.compscitech.2017.04.029
3. Cao X., Lee L.J., Widya T., Macosko C. Polyurethane/clay nanocomposite foams: processing, structure and properties. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 3, pp. 775–783. doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.028
4. Kim C., Youn J.R. Environmentally friendly processing of polyurethane foam for thermal insulation. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 2000, vol. 39, no. 1, pp. 163–185. doi: 10.1081/PPT-100100022
5. Bikard J., Bruchon J., Coupeux T., Vergnes B. Numerical prediction of the foam structure of polymeric materials by direct 3D simulation of their expansion by chemical reaction based on a multidomain method. *Journal of Materials Science*, 2005, vol. 40, no. 22, pp. 5875–5881. doi: 10.1007/s10853-005-5022-9
6. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. Aggregate model of liquids. *Journal of Chemical Physics*, 1997, vol. 107, no. 20, pp. 8697–8705.
7. Ward I.M., Hadley D.W. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley & Sons, 1993.
8. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, vol. 32, no. 14, pp. R57–R70. doi: 10.1088/0022-3727/32/14/201
9. Pardo-Alonso S. et al. In situ evidence of the nanoparticle nucleating effect in polyurethane–nanoclay foamed systems. *Soft Matter*, 2012, vol. 8, no. 44, pp. 11262–11270. doi: 10.1039/c2sm25983d
10. Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular Solids: Structure & Properties*. Pergamon Press, Oxford, 1988, 357 p.
11. Meuse C.W., Yang X., Yang D., Hsu S.L. Spectroscopic analysis of ordering and phase-separation behavior of model polyurethanes in a restricted geometry. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 2, pp. 925–932. doi: 10.1021/ma00028a064
12. Bistricevic L., Baranovic G., Lescavac M., Bajsic E.G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2010, vol. 46, no. 10,

13. Hong J.L., Lillya C.P., Chien J.C.W. Degree of phase separation in polyether-polyurethane copolymers with different chemical structures of hard segments // *Polymer*. 1992. V. 33. N 20. P. 4347–4351. doi: 10.1016/0032-3861(92)90278-5
14. Tien Y.I., Wei K.H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios // *Polymer*. 2001. V. 42. N 7. P. 3213–3221. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00729-1
15. Havriliak S., Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers // *Polymer*. 1967. V. 8. P. 161–210.
16. Rault J. Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 271. N 3. P. 177–217. doi: 10.1016/S0022-3093(00)00099-5
17. Hata N., Kumanotani J. Viscoelastic properties of epoxy resins. III. Effect of molecular weight of antiplasticizers in highly crosslinked antiplasticization system // *Journal of Applied Polymer Science*. 1977. V. 21. N 5. P. 1257–1266. doi: 10.1002/app.1977.070210508
18. Rodriguez-Perez M.A., Alonso O., Souto J., de Saja S.A. Thermal conductivity of physically crosslinked closed cell polyolefin foams // *Polymer Testing*. 1997. V. 16. N 3. P. 287–298. doi: 10.1016/S0142-9418(96)00050-5
19. Schuetz M.A., Glicksman L.R. A basic study of heat transfer through foam insulation // *Journal of Cellular Plastics*. 1984. V. 20. N 2. P. 114–121. doi: 10.1177/0021955X8402000203
- pp. 1975–1987. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.08.001
13. Hong J.L., Lillya C.P., Chien J.C.W. Degree of phase separation in polyether-polyurethane copolymers with different chemical structures of hard segments. *Polymer*, 1992, vol. 33, no. 20, pp. 4347–4351. doi: 10.1016/0032-3861(92)90278-5
14. Tien Y.I., Wei K.H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 7, pp. 3213–3221. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00729-1
15. Havriliak S., Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 1967, vol. 8, pp. 161–210.
16. Rault J. Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, vol. 271, no. 3, pp. 177–217. doi: 10.1016/S0022-3093(00)00099-5
17. Hata N., Kumanotani J. Viscoelastic properties of epoxy resins. III. Effect of molecular weight of antiplasticizers in highly crosslinked antiplasticization system. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977, vol. 21, no. 5, pp. 1257–1266. doi: 10.1002/app.1977.070210508
18. Rodriguez-Perez M.A., Alonso O., Souto J., de Saja S.A. Thermal conductivity of physically crosslinked closed cell polyolefin foams. *Polymer Testing*, 1997, vol. 16, no. 3, pp. 287–298. doi: 10.1016/S0142-9418(96)00050-5
19. Schuetz M.A., Glicksman L.R. A basic study of heat transfer through foam insulation. *Journal of Cellular Plastics*, 1984, vol. 20, no. 2, pp. 114–121. doi: 10.1177/0021955X8402000203

Авторы

Пихуров Дмитрий Витальевич – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 56121988700, ORCID ID: 0000-0001-5886-2621, nefaeron@gmail.com

Зув 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

Authors

Dmitriy V. Pikhurov – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 56121988700, ORCID ID: 0000-0001-5886-2621, nefaeron@gmail.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