



УДК 541.183.2.678

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C60 И НАНОАЛМАЗАМИ

Е.Н. Гусева^a, Д.В. Пихуров^a, В.В. Зуев^{a,b}^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация^b Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская ФедерацияАдрес для переписки: eva_gosling@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 16.07.18, принята к печати 10.09.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-982-989

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Гусева Е.Н., Пихуров Д.В., Зуев В.В. Диэлектрические свойства полиуретановых нанокompозитов, модифицированных фуллереном C60 и наноалмазами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 6. С. 982–989. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-982-989

Аннотация

Методом полимеризации *in situ* получены полиуретановые композиты, содержащие равномерно диспергированные нано- и макро-размерные углеродные наполнители с различной природой поверхности (с гидрофобной поверхностью – фуллерен C60 и фуллереновая сажа, с гидрофильной поверхностью – наноалмазы и наноалмазная шихта) с уровнем наполнения от 0,1 до 0,5 мас.%. Полученные нанокompозиты исследованы методом диэлектрической спектроскопии для определения характера влияния природы поверхности и размера частиц на структуру и свойства готового материала. Выявлено, что введение наполнителей приводит к уменьшению энергии активации (E_a) процесса α -релаксации по сравнению с исходным полиуретаном. Показано, что неспецифическое π - π -взаимодействие для наноразмерных наполнителей доминирует над специфическим образованием водородных связей, которое может быть связано с наличием кислородсодержащих групп на поверхности наноалмазов. Диэлектрическая спектроскопия показала, что значения температуры стеклования (T_g) нанокompозитов увеличиваются по сравнению с чистым полиуретаном, проявляя так называемый «антипластифицирующий эффект», в то время как композиты с макро-размерным наполнителем проявляют типичный для традиционных наполнителей пластифицирующий эффект. Наибольшее значение параметра D (хрупкости) соответствует образцу с фуллереновой сажой. Совпадение энергий активации поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса для разных наполнителей говорит о том, что размеры жестких доменов в полимере не изменились.

Ключевые слова

полиуретановые нанокompозиты, диэлектрические свойства, температура стеклования, наноалмазы, фуллерен C60, антипластифицирующий эффект

Благодарности

Все измерения диэлектрических свойств проводились в Центре диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники исследовательского парка СПбГУ.

DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYURETHANE NANOCOMPOSITES MODIFIED BY FULLERENE C60 AND NANODIAMONDS

E.N. Guseva^a, D.V. Pikhurov^a, V.V. Zuev^{a,b}^aITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation^bInstitute of Macromolecular Compounds of the RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian FederationCorresponding author: eva_gosling@mail.ru

Article info

Received 16.07.18, accepted 10.09.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-982-989

Article in Russian

For citation: Guseva E.N., Pikhurov D.V., Zuev V.V. Dielectric properties of polyurethane nanocomposites modified by fullerene C60 and nanodiamonds. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 982–989 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-982-989

Abstract

The paper describes preparation of polyurethane composites infused with nano- and macro-sized carbonaceous fillers with a

different surface nature (with a hydrophobic surface-fullerene C60, fullerene soot, with a hydrophilic surface nano-diamonds, nano-diamond charge), with loading varying from 0.1 to 0.5 wt. % by in situ polymerization. The obtained nano-composites were measured by the method of dielectric spectroscopy to determine the nature of the influence of the surface origin and particle size on the structure and properties of the finished material. It was found that loading of fillers leads to the decrease in the process of α -relaxation activation energy compared to neat polyurethane (PU). It was revealed that the non-specific π - π interaction for nanosized fillers dominates over specific H-bonding, which can be related to the oxygen groups on the shells of nano-diamonds. The dielectric spectroscopy demonstrated that the glass transition temperature values of the nano-composites increase in comparison with neat PU, manifesting the so-called "antiplasticizing phenomenon", while composites with macro-sized filler exhibit a typical plasticizing effect for traditional fillers. The greatest value of the D parameter (fragility) corresponds to a sample with fullerene soot. The coincidence of activation energies of Maxwell-Wagner-Sillars polarization for different fillers means that the dimensions of the hard domains in the polymer have not changed.

Keywords

polyurethane nanocomposites, dielectric properties, glass transition temperature, nanodiamonds, fullerene C60, antiplasticizing phenomenon

Acknowledgements

All dielectric behaviour measurements were performed at the Center for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics of Research Park of St. Petersburg State University.

Введение

Полиуретаны (ПУ) образуют класс полимеров, обладающих высокими механическими характеристиками. Для повышения их прочности и термостойкости в ПУ вводятся наполнители [1]. Материалы с улучшенными свойствами могут быть получены при использовании наноразмерных наполнителей [2]. В литературе изучается влияние различных наноразмерных наполнителей на ПУ. С этой целью наиболее часто применяются нанокремнезем, углеродные наполнители, такие как фуллерен, графен и нанотрубки. К основным методам исследования нанокмозитов, рассматриваемых в большинстве работ, относятся инфракрасная (ИК) спектроскопия, электронная микроскопия, реологические свойства и механика [3–10]. Гораздо реже работы посвящены изучению диэлектрических свойств чистых ПУ или их нанокмозитов [11–15]. В этих работах заданные свойства достигаются, но уровень наполнения нанокмозитов достаточно велик (1–10 % наполнителя, в некоторых случаях – до 15 %). Такое высокое содержание наполнителя может отрицательно сказаться на ряде свойств композита (вязкость, эластичность и т.д.).

Известно, что свойства полимерных нанокмозитов зависят от ряда факторов, включая рецептуру, дисперсность наполнителя в полимерной матрице и адгезию между наполнителем и матрицей. Чтобы правильно понять влияние наполнителя на структуру и свойства композита (влияние размера, природы поверхности частиц), требуется знать диэлектрические свойства композитов, которые напрямую связаны с молекулярной подвижностью и механическими свойствами. Этим объясняется важность исследования диэлектрических свойств полимеров.

В работах [11–15] рассматривается зависимость диэлектрических свойств от массовой доли выбранного наполнителя, а также сравниваются свойства модифицированных и немодифицированных наполнителей. В настоящей работе рассмотрены композиты, различающиеся по характеру влияния природы поверхности и размеру частиц (нано- и макро-размерные).

Методика экспериментального исследования

Синтез образцов. Полиол VORANOL 1010 (глицерин пропоксидированный этоксилированный полиол с $M_n = 1010$) и МОСА (метилен-бис-(2-хлоранилин)) (13,8 масс.%) смешивали до полного растворения и добавляли 0,02 масс.% катализатора (Metatine 712E). Вычисленное количество нанонаполнителя добавляли к полиолу (в случае гидрофильных наполнителей) или к изоцианату (олигомерный 4,4'-диизоцианатдифенилметан Wannate PM-200 ($M_n = 325$, NCO=30,2–32 %)) в случае гидрофобных наполнителей затем подвергали ультразвуковой очистке в течение, по меньшей мере, двух часов в ультразвуковой ванне. После этого смешивали изоцианатную основу и гидроксилламинный отвердитель. Отношение групп NCO к (OH + NH₂) составляло 1:1.

В качестве нанонаполнителей применялись фуллерен C60 (чистота 99,9 %) и фуллереновая сажа, содержащая около 10,5 % фуллерена (68 % фуллерена C60, 30 % фуллерена C70 и 2 % высших фуллеренов), которые были поставлены ЗАО «Иллип» (Санкт-Петербург, Россия). Детонационные наноалмазы (чистота 99,9 %, размер частиц 4–5 нм, элементный состав C 89,5 %, H 1,2 %, O 9,3 %, отношение поверхности групп OH/H 1:1) и наноалмазная шихта (содержание наноалмазов около 60 % с размером около 4–5 нм) были поставлены НПО «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия).

Диэлектрические измерения проводились на приборе Novocontrol (Alpha Analyzer) в сочетании с блоком системы контроля температуры Quatro, который обеспечивает температурную стабильность 0,1 °C. Сложная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^*(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f)$ измерялась изотермически с шагом 5 °C в интервале температур от –150 до +200 °C и в диапазоне частот от 10⁻² до 10⁶ Гц.

Результаты и обсуждение

Исследованные полиуретан-полимочевины практически идентичны описанным в работах [15–17]. В спектрах диэлектрических потерь всех ПУ-композитов наблюдаются четыре релаксационных процесса (рис. 1, а): локальные релаксационные процессы (γ и β), сегментальная релаксация, связанная с температурой (α -процесс) и межфазная поляризация Максвелла–Вагнера–Силларса (МВС), которая перекрывается проводимостью. Для выделения этого процесса был использован формализм комплексного электрического модуля M^* [18]:

$$M^* = 1/\epsilon^* = M' + iM'',$$

где

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \text{ и } M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2},$$

$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ – комплексная диэлектрическая проницаемость.

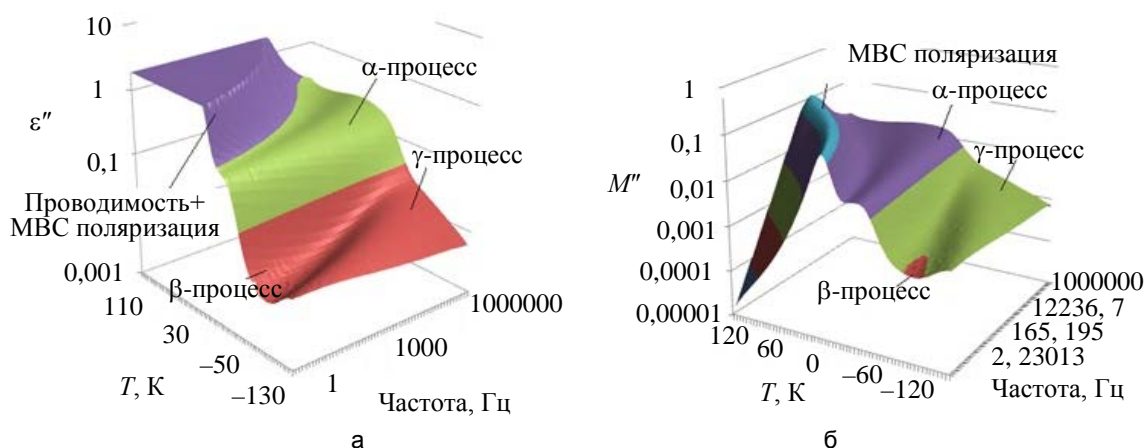


Рис. 1. 3D-графики зависимости от частоты и температуры ϵ'' (а) и M'' (б) для нанокompозита с 0,5 масс.% фуллерена С60

Зависимость M'' от частоты и температуры для образца с 0,5 масс.% фуллерена С60 приведена на рис. 1, б. Процесс МВС теперь можно представить как пик в высокочастотной области.

Чтобы количественно оценить характеристики отдельных релаксационных процессов, диэлектрические данные были обработаны с использованием модельной функции на основе феноменологического соотношения Гаврилика–Негами [19], при этом в традиционное уравнение был добавлен дополнительный член, связанный с проводимостью:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{NH})^{1-\alpha})^\beta} - i\left(\frac{\sigma_0}{\omega\epsilon_0}\right). \tag{1}$$

Здесь $\omega = 2\pi f$, f – частота, $\Delta\epsilon$ – интенсивность диэлектрического процесса, $\tau_{NH} = 1/2\pi f_{NH}$ и f_{NH} – позиция процесса релаксации на частотной шкале, ϵ_∞ – это $\epsilon'(f)$ для $f \gg f_{NH}$, α и β – параметры формы, представляющие симметричное и асимметричное уширение релаксации по дебаевскому пику, σ_0 – проводимость постоянного тока и ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Главной характеристикой каждого процесса релаксации является наиболее вероятное время релаксации τ_{max} , определенное согласно [20]:

$$\tau_{max} = \tau_{NH} \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha\beta}{2(\beta+1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2(\beta+1)}\right)} \right)^{1/\alpha}.$$

Процедура обработки данных сложна из-за наличия очень часто неполных пиков релаксационных процессов. Тем не менее были получены характерные времена релаксации для каждого процесса релаксации. γ - и β -релаксация обусловлена движениями относительно коротких фрагментов цепи. Зависимости $-\log\tau_{max}$ для этих процессов от обратной температуры линейны для всех нанокompозитов и чистого ПУ (рис. 2). В результате температурная зависимость этих релаксаций может быть смоделирована по уравнению Аррениуса [21]:

$$\tau(T)_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right).$$

Здесь $\tau_0 = \tau_{\max}$ при $T \rightarrow \infty$, E_a – энергия активации. Значения τ_0 и E_a приведены в табл. 1.

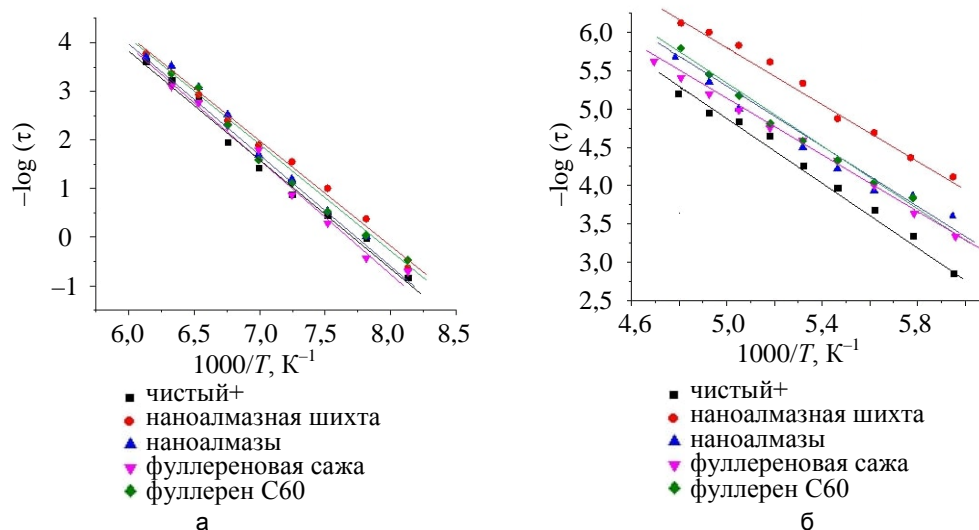


Рис. 2. Зависимости $-\log t_{\max}$ от обратной температуры для исходного полиуретана и нанокompозитов с 0,5 масс.% нанонаполнителей для γ -релаксации (а) и β -релаксации (б)

Содержание, %	$E_a(\gamma$ -релаксация), кДж/моль	$\log \tau_{\max}$	$E_a(\beta$ -релаксация), кДж/моль	$\log \tau_{\max}$	$E_a(\text{MBC}$ -релаксация), кДж/моль	$\log \tau_{\max}$
Чистый	18,5	17	18,2	16	40,6	16
Фуллерен С60						
0,1	18,4	17	16,7	15	32,4	13
0,5	17,9	17	16,0	15	32,6	13
Фуллереновая сажа						
0,1	19,0	18	14,1	14	33,1	13
0,5	18,8	18	15,1	14	33,7	13
Наноалмазы						
0,1	19,6	18	14,8	14	31,2	13
0,5	18,4	17	14,4	14	40,4	13
Наноалмазная шихта						
0,1	19,0	18	15,4	15	38,1	16
0,5	17,5	17	14,8	14	31,1	14

Таблица 1. Параметры диэлектрической релаксации для исходного полиуретана и нанокompозитов для релаксационных процессов γ , β и MBC $-\log(\tau)$

Процессы γ и β возникают из-за локальных движений фрагментов полимерной цепи, содержащих эфирный кислород [22]. Следовательно, эти движения должны быть чувствительны к гидрофобной/гидрофильной способности нанонаполнителей. Однако, как видно из табл. 1 и рис. 1, б, параметры γ - и β -процессов для этих ПУ-композитов практически не изменялись по сравнению с чистым ПУ.

Процесс α -релаксации, связанной с кооперативным сегментальным движением полимерных цепей полиэфирной матрицы, должен быть более чувствительным к введению гидрофильных нанонаполнителей. Температурную зависимость характерных времен релаксации можно описать с помощью уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана [21] (рис. 3):

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

где τ_0 – время релаксации при бесконечной высокой температуре, T_0 – так называемая температура Фогеля, при которой время релаксации уходит в бесконечность, D – параметр, связанный с хрупкостью материала [23].

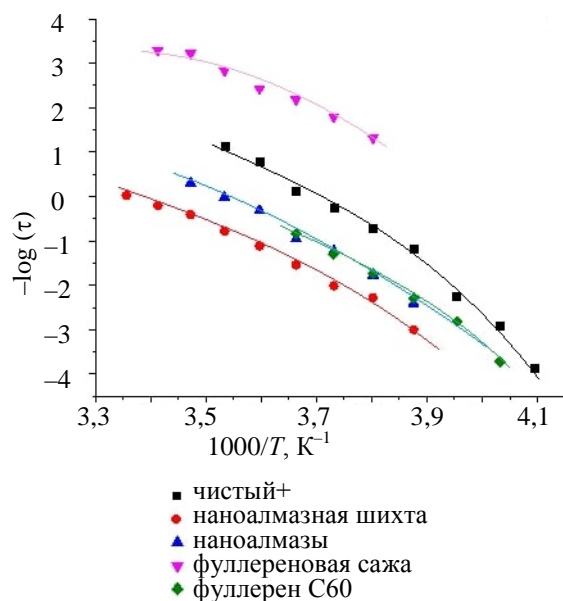


Рис. 3. Зависимости $-\log \tau_{\max}$ от обратной температуры для исходного полиуретана и нанокomпозитов с 0,5 масс.% нанонаполнителей для α -релаксации

Меньшее значение D предполагает более выраженную температурную зависимость времени релаксации или более «хрупкое» поведение. Значения D приведены в табл. 2. Согласно Плазеку и др. [24, 25], энергия активации процесса α -релаксации может быть рассчитана с использованием следующего уравнения:

$$\frac{E_a}{R} = \frac{DT_0}{\left(1 - \frac{T_0}{T_g}\right)^2},$$

где E_a – энергия активации, R – газовая постоянная, T_g – температура стеклования. Значения энергии активации для α -релаксации, а также параметров уравнения Фогеля–Фулльчера–Таммана T_0 , D и T_g сведены в табл. 2. Как можно видеть, есть большое различие между ПУ композитами с нано- и макро размерными (фуллереновая сажа) наполнителями. Введение наполнителей приводит к уменьшению E_a процесса α -релаксации по сравнению с чистым ПУ. Однако значения T_g изменяются противоположным образом для наноразмерных и макроосажденных наполнителей. В полимерных композитах с фуллереновой сажой наблюдается типичная для традиционных наполнителей пластификация, выраженная в снижении значения T_g . Для наноразмерных образцов значения T_g композитов возрастают по сравнению с чистым ПУ («антипластифицирующий эффект») [26]. В рассматриваемом случае это явление может быть не столько связано с гидрофильной способностью нанонаполнителей, сколько с чистым «нанод эффектом». Это видно при сравнении значений T_g композитов, модифицированных фуллеренами, нанод алмазами и нанод алмазной шихтой. Следовательно, доминирующий эффект имеет неспецифическое π - π -взаимодействие, которое превалирует над гидрофильными взаимодействиями. Этот вывод можно подтвердить с помощью понятия хрупкости [23]. Кооперативность α -процесса может быть оценена, если рассмотреть процесс стеклования в рамках концепции силы/хрупкости. D – параметр прочности без растяжения, являющийся мерой нелинейности зависимости $-\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$. Материал называется «хрупким», если его зависимость $-\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ сильно отличается от прямой, а график, полученный для «сильного» материала, близок к линейному. Чем сильнее отклонение зависимости $-\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ от линейной, тем ниже значение D , более высокая хрупкость (более низкая сила) и более кооперативный α -процесс. Таким образом, для «сильных» систем (ионных кристаллов) $D \approx 100$, а зависимость $-\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ практически линейна. Полимеры представляют собой довольно «хрупкие» системы с $D = 3-20$ [23]. Для исследуемых систем $D = 3-6$ (табл. 2); т.е. согласно предлагаемой концепции они представляют собой довольно «хрупкие» полимеры с высокой степенью кооперативности. Минимальное значение параметра D имеет состав, заполненный фуллереновой сажой. Следовательно, макро размерные наполнители приводят к образованию более хрупкой композитной и менее прочной полимерной матрицы. Поэтому использование наноразмерных наполнителей приводит к более прочным композитам с более высокими механическими характеристиками.

Содержание, %	T_g , К	E_a (α -релаксация), кДж/моль	D	T_0 , К	$\log \tau_{\max}$
Чистый	249	24,4	4,5	180	9
Фуллерен С60					
0,1	255	22,9	4,5	180	8
0,5	254	21,7	4,8	173	8
Фуллереновая сажа					
0,1	235	22,3	3,5	180	9
0,5	236	22,1	3,1	186	9
Наноалмазы					
0,1	254	22,0	4,7	175	8
0,5	250	20,4	4,2	175	7
Наноалмазная шихта					
0,1	258	21,0	5,0	171	7
0,5	252	19,5	4,5	170	7

Таблица 2. Параметры диэлектрической релаксации для исходного полиуретана и нанокомпозитов для процесса α -релаксации

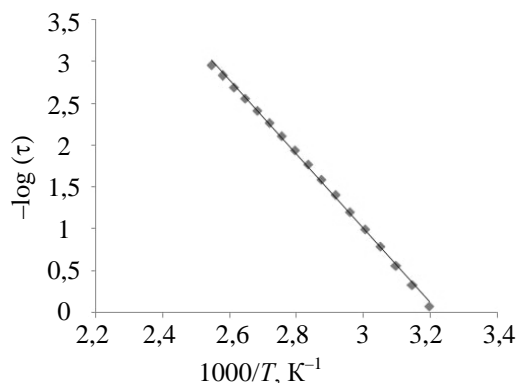


Рис. 4. Зависимости $-\log T_{\max}$ от обратной температуры для нанокомпозита с 0,5 масс.% наноалмазов для межфазной поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса

Было обнаружено, что для МВС-релаксации $-\log(\tau)$ имеет линейную зависимость от $1000/T$ (рис. 4). Таким образом, данные для этого процесса могут быть обработаны с помощью закона Аррениуса. Это позволяет оценить энергию активации процесса релаксации для всех нанокомпозитов (около 32–33 кДж/моль (табл. 1)). Близкие значения энергии активации процесса МВС-релаксации для всех нанокомпозитов связаны с одинаковыми размерами жестких доменов (3–4 нм) для всех ПУ (практически независимо от состава) [27], поскольку МВС-релаксация – явление, возникающее в гетерогенных средах за счет накопления зарядов на поверхности в жестких фазах [18]. Однако наблюдалось значительное падение энергии активации для нанокомпозитов по сравнению с чистым ПУ (около 40 кДж/моль). Это, возможно из-за упрочнения мягкой матрицы в результате антипластификации, приводит к уменьшению подвижности зарядов и тем самым – межфазной поляризации (МВС).

Заключение

В настоящей работе исследовано влияние наноразмерных и макро-размерных углеродных наполнителей с различной поверхностью (гидрофильной или гидрофобной) на диэлектрические свойства полиуретановых композитов. Было обнаружено, что разница между воздействием различных наполнителей на свойства полимерной матрицы в основном зависит от размера наполнителей (нано- или макро-), но не от того, являются ли поверхности гидрофильными или гидрофобными. Следовательно, фуллереновая сажа действует иначе, чем наноразмерные наполнители. Полиуретановые композиты, наполненные фуллереновой сажой, имеют более низкие температуры стеклования, чем чистый полиуретан (пластифицирующий эффект). Полимерная матрица, имеющая минимальное значение хрупкости, демонстрирует максимальную кооперативность. Влияние наноразмерных наполнителей противоположное, независимо от свойств их поверхностей. Наиболее выраженный эффект наноразмерных наполнителей (фуллерен и наноалмазы, включая наноалмазную шихту с содержанием наноалмазов более 60 %) наблюдается для температуры стеклования композитов. Такой антипластифицирующий эффект является типичным результатом добавления нано-наполнителей. Следовательно, присутствие на внутренней поверхности как фуллеренов, так и наноалмазов,

графитоподобных монослоев оказывает доминирующее влияние на их взаимодействие с полиуретановой матрицей и приводит к аналогичным свойствам полиуретановых композитов, наполненных обоими наполнителями. В связи с этим неспецифическое π - π -взаимодействие для наноразмерных наполнителей доминирует над специфическим образованием водородных связей, что может быть связано с атомами кислорода на поверхности наноалмазов.

Литература

1. Yilgor I., Yilgor E., Wilkes G.L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on the morphology and properties: a comprehensive review // *Polymer*. 2015. V. 58. P. A1–A36. doi: 10.1016/j.polymer.2014.12.014
2. Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature (London)*. 1996. V. 381. P. 678–680. doi: 10.1038/381678a0
3. Chen X., Wu L., Zhou S., You B. In situ polymerization and characterization of polyester-based polyurethane/nano-silica composites // *Polymer International*. 2003. V. 52. N 6. P. 993–998. doi: 10.1002/pi.1176
4. Swain S., Sharma R., Bhattacharya S., Chaudhary L. Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. 2013. V. 14. N 1. P. 1–8. doi: 10.4313/TEEM.2013.14.1.1
5. Sabzi M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating // *Progress in Organic Coatings*. 2009. V. 65. N 2. P. 222–228. doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.006
6. Tien Y.L., Wei K.H. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. V. 86. P. 1741–1748. doi: 10.1002/app.11086
7. Bisticric L., Baranovic, Leskovic G.M., Bajsic E.G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2010. V. 46. P. 1975–1987. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.08.001
8. Verma G., Kaushik A., Ghosh A.K. Preparation, characterization and properties of organoclay reinforced polyurethane nanocomposite coatings // *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 2013. V. 29. N 1. P. 56–77. doi: 10.1177/8756087912448183
9. Cai D., Jin J., Yusoh K., Rafiq R., Song M. High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties // *Composites Science and Technology*. 2012. V. 72. P. 702–707. doi: 10.1016/j.compscitech.2012.01.020
10. Yadav S.K., Cho J.W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites // *Applied Surface Science*. 2013. V. 266. P. 360–367. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.028
11. Jomaa M.H., Seveyrat L., Lebrun L., Masenelli-Varlot K., Cavaill J.Y. Dielectric properties of segmented polyurethanes for electromechanical applications // *Polymer*. 2015. V. 63. P. 214–221. doi: 10.1016/j.polymer.2015.03.008
12. Wu C., Huang X., Wang G., Wu X., Yang K., Li S., Jiang P. Hyperbranched-polymer functionalization of graphene sheets for enhanced mechanical and dielectric properties of polyurethane composites // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22. N 14. P. 7010–7019. doi: 10.1039/c2jm16901k
13. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Kumar B., Strankowski M., Cardinaels R., Moldenaers P., Thomas S., Grohens Y. Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology // *Composites Science and Technology*. 2014. V. 104. P. 18–25. doi: 10.1016/j.compscitech.2014.08.025
14. Tantis I., Psarras G.C., Tasis D. Functionalized graphene – poly(vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties // *Express Polymer Letters*. 2012. V. 6. N 4. P. 283–292. doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.31
15. Kanapitsas A., Pissis S. Dielectric relaxation spectroscopy in cross-linked polyurethane based on polymer polyol // *European*

References

1. Yilgor I., Yilgor E., Wilkes G.L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on the morphology and properties: a comprehensive review. *Polymer*, 2015, vol. 58, pp. A1–A36. doi: 10.1016/j.polymer.2014.12.014
2. Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature (London)*, 1996, vol. 381, pp. 678–680. doi: 10.1038/381678a0
3. Chen X., Wu L., Zhou S., You B. In situ polymerization and characterization of polyester-based polyurethane/nano-silica composites. *Polymer International*, 2003, vol. 52, no. 6, pp. 993–998. doi: 10.1002/pi.1176
4. Swain S., Sharma R., Bhattacharya S., Chaudhary L. Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2013, vol. 14, no. 1, pp. 1–8. doi: 10.4313/TEEM.2013.14.1.1
5. Sabzi M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 65, no. 2, pp. 222–228. doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.006
6. Tien Y.L., Wei K.H. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 86, pp. 1741–1748. doi: 10.1002/app.11086
7. Bisticric L., Baranovic, Leskovic G.M., Bajsic E.G. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2010, vol. 46, pp. 1975–1987. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.08.001
8. Verma G., Kaushik A., Ghosh A.K. Preparation, characterization and properties of organoclay reinforced polyurethane nanocomposite coatings. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2013, vol. 29, no. 1, pp. 56–77. doi: 10.1177/8756087912448183
9. Cai D., Jin J., Yusoh K., Rafiq R., Song M. High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 2012, vol. 72, pp. 702–707. doi: 10.1016/j.compscitech.2012.01.020
10. Yadav S.K., Cho J.W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 266, pp. 360–367. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.028
11. Jomaa M.H., Seveyrat L., Lebrun L., Masenelli-Varlot K., Cavaill J.Y. Dielectric properties of segmented polyurethanes for electro-mechanical applications. *Polymer*, 2015, vol. 63, pp. 214–221. doi: 10.1016/j.polymer.2015.03.008
12. Wu C., Huang X., Wang G., Wu X., Yang K., Li S., Jiang P. Hyperbranched-polymer functionalization of graphene sheets for enhanced mechanical and dielectric properties of polyurethane composites. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 14, pp. 7010–7019. doi: 10.1039/c2jm16901k
13. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Kumar B., Strankowski M., Cardinaels R., Moldenaers P., Thomas S., Grohens Y. Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 104, pp. 18–25. doi: 10.1016/j.compscitech.2014.08.025
14. Tantis I., Psarras G.C., Tasis D. Functionalized graphene – poly(vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties. *Express Polymer Letters*, 2012, vol. 6, no. 4, pp. 283–292. doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.31
15. Kanapitsas A., Pissis S. Dielectric relaxation spectroscopy in cross-linked polyurethane based on polymer polyol. *European*

- Polymer Journal. 2000. V. 36. N 6. P. 1241–1250. doi: 10.1016/s0014-3057(99)00167-6
16. Sinitsin A.N., Zuev V.V. Dielectric relaxation of fulleroid materials filled PA 6 composites and the study of its mechanical and tribological performance // *Materials Chemistry and Physics*. 2016. V. 176. P. 152–160. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.007
 17. Martinez-Ruggerio G., Alegria A., Daniloska V., Tomovska R., Paulis M., Colmenero J. Dielectric relaxation of acrylic-polyurethane hybrid materials // *Polymer*. 2015. V. 74. P. 21–29. doi: 10.1016/j.polymer.2015.07.055
 18. Castagna A.M., Fragiadakis D., Lee H.K., Choi T., Runt J. The role of hard segment content on the molecular dynamics of poly(tetramethyleneoxide) – based polyurethane copolymers // *Macromolecules*. 2011. V. 44. N 19. P. 7831–7836. doi: 10.1021/ma2017138
 19. Starkweather H.W., Avakian P. Conductivity and the electric modulus in polymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1992. V. 30. N 6. P. 637–641. doi: 10.1002/polb.1992.090300614
 20. Havriliak S., Negami S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems // *Journal of Polymer Science Part C*. 1966. V. 14. P. 99–117.
 21. Havriliak S., Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers // *Polymer*. 1967. V. 8. P. 161–210.
 22. Hedvig P. *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Hilger, Bristol, 1977. 430 p.
 23. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., P McMillan F., Martin S.W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids // *Journal of Applied Physics*. 2000. P. 3113–3157. doi: 10.1063/1.1286035
 24. Plazek D.J., Magil J.H. Physical properties of aromatic hydrocarbons. I. Viscous and viscoelastic behavior of 1:3:5-Tri- α -naphthyl benzene // *Journal of Chemical Physics*. 1966. V. 45. P. 3038–3050. doi: 10.1063/1.1728059
 25. Bureau E., Cabot C., Marais S., Saiter J.M. Study of the α -relaxation of PVC, EVA and 50/50 EVA₇₀/PVC blend // *European Polymer Journal*. 2005. V. 41. N 5. P. 1152–1158. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.004
 26. Mokeev M.V., Zuev V.V. Rigid phase domain sizes determination for poly(urethane-urea)s by solid-state NMR spectroscopy. Correlation with mechanical properties // *European Polymer Journal*. 2015. V. 71. P. 372–379. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.08.003
 27. Nunn N., Torelli M., McGuire G., Shenderova O. Nanodiamond: a high impact nanomaterial // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2017. V. 21. P. 1–9. doi: 10.1016/j.cossms.2016.06.008
 16. Sinitsin A.N., Zuev V.V. Dielectric relaxation of fulleroid materials filled PA 6 composites and the study of its mechanical and tribological performance. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. vol. 176, pp. 152–160. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.007
 17. Martinez-Ruggerio G., Alegria A., Daniloska V., Tomovska R., Paulis M., Colmenero J. Dielectric relaxation of acrylic-polyurethane hybrid materials. *Polymer*, 2015, vol. 74, pp. 21–29. doi: 10.1016/j.polymer.2015.07.055
 18. Castagna A.M., Fragiadakis D., Lee H.K., Choi T., Runt J. The role of hard segment content on the molecular dynamics of poly(tetramethyleneoxide) – based polyurethane copolymers. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 19, pp. 7831–7836. doi: 10.1021/ma2017138
 19. Starkweather H.W., Avakian P. Conductivity and the electric modulus in polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1992, vol. 30, no. 6, pp. 637–641. doi: 10.1002/polb.1992.090300614
 20. Havriliak S., Negami S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C*, 1966, vol. 14, pp. 99–117.
 21. Havriliak S., Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 1967, vol. 8, pp. 161–210.
 22. Hedvig P. *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Hilger, Bristol, 1977, 430 p.
 23. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., P McMillan F., Martin S.W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 2000, pp. 3113–3157. doi: 10.1063/1.1286035
 24. Plazek D.J., Magil J.H. Physical properties of aromatic hydrocarbons. I. Viscous and viscoelastic behavior of 1:3:5-Tri- α -naphthyl benzene. *Journal of Chemical Physics*, 1966, vol. 45, pp. 3038–3050. doi: 10.1063/1.1728059
 25. Bureau E., Cabot C., Marais S., Saiter J.M. Study of the α -relaxation of PVC, EVA and 50/50 EVA₇₀/PVC blend. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 1152–1158. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.004
 26. Mokeev M.V., Zuev V.V. Rigid phase domain sizes determination for poly(urethane-urea)s by solid-state NMR spectroscopy. Correlation with mechanical properties. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 71, pp. 372–379. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.08.003
 27. Nunn N., Torelli M., McGuire G., Shenderova O. Nanodiamond: a high impact nanomaterial. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017, vol. 21, pp. 1–9. doi: 10.1016/j.cossms.2016.06.008

Авторы

Гусева Евгения Николаевна – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0003-1463-2060, eva_gosling@mail.ru

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

Authors

Evgeniya N. Guseva – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0003-1463-2060, eva_gosling@mail.ru

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, Leading scientific researcher, Institute of Macromolecular Compounds of the 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