

Научная статья

УДК 539.8; 53.086

DOI: 10.17072/1993-0550-2025-2-36-46

<https://elibrary.ru/rtdefj>



Исследование микроструктуры и локальных механических свойств растянутых полиуретанов

Илья Александрович Морозов¹, Антон Юрьевич Беляев²

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

imorozov@icmm.ru

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
belyaev@icmm.ru

Аннотация. Эластичный полиуретан – синтетический эластомер, состоящий из жестких и мягких блоков, образующих в материале неоднородные надмолекулярные структуры. В работе методами атомно-силовой микроскопии исследована микроструктура и жесткость двух полиуретанов, отличающихся плотностью надмолекулярной жесткой фибрillярной сетки, вплетенной в более мягкую матрицу. Показана эволюция локальных свойств при одноосном растяжении, в том числе в предельно растянутом состоянии. Методом конечных элементов моделировали вдавливание индентора в растянутый упругий полимер; получена зависимость жесткости от кратности удлинения. Этот результат использован для сравнения с экспериментальными данными и оценки величины локального удлинения растянутого полиуретана. Полученные результаты объясняют и дополняют макроскопические механические свойства полимеров.

Ключевые слова: полиуретан; растяжение; атомно-силовая микроскопия; модуль упругости; индентирование; метод конечных элементов

Для цитирования: Морозов И. А., Беляев А. Ю. Исследование микроструктуры и локальных механических свойств растянутых полиуретанов // Вестник Пермского университета. Математика. Механика. Информатика. 2025. № 2(69). С. 36–46. DOI: 10.17072/1993-0550-2025-2-36-46. <https://elibrary.ru/rtdefj>

Благодарности: работа выполнена в рамках госбюджетной программы АААА-А20-120022590044-7.

Статья поступила в редакцию 16.01.2025; одобрена после рецензирования 08.06.2025; принята к публикации 09.07.2025.

Research article



Эта работа © 2025 Морозов И. А., Беляев А. Ю. распространяется по лицензии CC BY 4.0. Чтобы просмотреть копию этой лицензии, посетите <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Study of Stretched Polyurethanes Microstructure and Local Mechanical Properties

Ilya. A. Morozov¹, Anton. Yu. Beliaev²

¹Institute of Continuous Media Mechanics, Perm, Russia

imorozov@icmm.ru

²Perm State University, Perm, Russia

belyaev@icmm.ru

Abstract. Elastic polyurethane is a synthetic elastomer consisting of hard and soft blocks forming inhomogeneous supramolecular structures in the material. In this work, the microstructure and stiffness of two polyurethanes differing in the density of supramolecular stiff fibrillar mesh woven into a softer matrix have been investigated by atomic force microscopy. The evolution of local properties under uniaxial tension, including the ultimate tensile state, is shown. The indentation of a stretched elastic polymer was modeled by the finite element method; the dependence of stiffness on the elongation ratio was obtained. This result was used for comparison with experimental data and estimation of local elongation of the stretched polyurethane. The obtained results explain and expand the macroscopic mechanical properties of the polymers.

Keywords: polyurethane; elongation; atomic force microscopy; elastic modulus; indentation; finite element method

For citation: Morozov, I. A. and Beliaev, A. Yu. (2025), "Study of microstructure and local mechanical properties of stretched polyurethanes", *Bulletin of Perm University. Mathematics. Mechanics. Computer Science*, no. 2(69), pp. 36–46. (In Russ.). DOI: 10.17072/1993-0550-2025-2-36-46. <https://elibrary.ru/rtdefj>

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state budget program AAAA-A20-120022590044-7.

The article was submitted 16.01.2025; approved after reviewing 08.06.2025; accepted for publication 09.07.2025

Введение

Полиуретановые эластомеры представляют собой сегментированные полимеры, состоящие из мягких и жестких блоков [1]. Первичные жесткие блоки формируют в более мягкой матрице вторичные надмолекулярные структуры различной конфигурации (фибрillлярные, цилиндрические, ленточные, сеточные или глобуллярные). Свойства таких структур зависят от химического состава [2–5], времени либо температуры отверждения [6, 7], наличия в составе наполнителя [8–10], толщины материала [11], дополнительного термического [12, 13] или механического воздействия [14, 15].

К настоящему времени известно значительное количество работ, посвященных физико-механическим характеристикам полиуретановых эластомеров. Однако зачастую интерпретация результатов с точки зрения особенностей их строения и локальных механических свойств делается на основе косвенных данных (обычно – спектроскопические исследования). Учитывая сложное строение полиуретанов, это является явно недостаточным. Интерес представляет исследование эволюции надмолекулярной структуры полиуретана и изменение локальных механических свойств в результате одноосной деформации, в том числе в предельно растянутом состоянии (вершина надреза в растянутом полимере).

В работе синтезировали полиуретаны одной рецептуры, но с различной температурой отверждения. Изменение температуры отверждения позволяет получать полиуретаны с различной плотностью надмолекулярной сетки жестких фибрилл. Целью работы являлась оценка влияния одноосной деформации на локальную жесткость и структурные особенности материалов.

Материалы и методы

Полиуретаны изготавливали из коммерчески доступных преполимера и спивающего агента. Компоненты разогревали при 80 °С и вакуумировали. Смесь отверждали в вакууме в течение 24 часов в виде пластин со свободной верхней поверхностью толщиной 2 мм. Температуру отверждения задавали 50 °С либо 90 °С. Ранее было установлено влияние температуры отверждения на структуру и механические свойства надмолекулярной структуры полимеров [16]. Полученные образцы обозначим Т50 и Т90.

Для оценки макроскопических механических свойств образцы подвергали одноосному растяжению до разрыва на испытательной машине *Zwick*. Скорость нагружения – 10% / мин.

В работе использовали атомно-силовой микроскоп *Ntegra Prima* в режиме наномеханического картирования. Исследовали образцы как в недеформированном, так и растянутом состоянии. В последнем случае образцы растягивали до нужной кратности удлинения λ , после выдержки в 10 минут чего приклеивали к деревянной подложке; $\lambda = l / l_0$, где l и l_0 – длина растянутого и нерастянутого материала. Интерес представляют материалы в критически растянутом состоянии. Для реализации этого случая на краю растянутого образца делается надрез, возникший дефект прорастает некоторое время вглубь материала, а затем останавливается. Материал в вершине такого надреза является предельно растянутым – любое увеличение растяжения образца влечет за собой дальнейшее прорастание дефекта.

Применили зонды с калиброванными радиусами R острия и изгибной жесткостью k балки: *ScanAsyst-Air* (индентирование слабо растянутых материалов, $R \sim 3 \dots 5$ нм, $k \sim 0.4 \dots 0.5$ нН/нм) либо *CSG30* (индентирование сильно растянутых материалов, $R \sim 7$ нм, $k \sim 1.5$ нН/нм). Высокая скорость индентации (20 нм / мсек) позволяет получать данные с высоким разрешением в плоскости образца: массив кривых взаимодействия $F(u)$ – усилия от глубины вдавливания. Модуль E упругости в эксперименте вычисляли, используя модель Джонсона–Кендалла–Робертса (ДКР) – контактное упругое взаимодействие Герца с учетом адгезии между индентором и материалом. Формула Герца имеет вид: $F(u) = 4ER^{0.5}u^{1.5}/(3(1-\nu^2))$, коэффициент Пуассона ν полагали равным 0.5. Модель ДКР [17] предполагает решение двух уравнений и в данной работе не приводится.

В работе индентируем как недеформированные, так и растянутые материалы. В последнем случае следует говорить не об упругой константе материала, а о жесткости. Чтобы не усложнять обсуждение, в тексте будем употреблять обе формулировки.

С помощью метода конечных элементов (МКЭ) решали задачу о вдавливании индентора в растянутый материал (рис. 1а). Для описания материала использовали данные из эксперимента на одноосное растяжение (см. далее рис. 2), которые аппроксимировали гиперупругим потенциалом Арруды–Бойса (АБ) [18]; выражение для напряжений в случае одноосного растяжения несжимаемого материала:

$$\sigma = 2\mu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \sum_{i=1}^5 \frac{ic_i}{\lambda_{\mu}^{2i-2}} I^{i-1}, \text{ где } I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \text{ в случае одноосного растяжения } \lambda_1 = \lambda; \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}, c_i \text{ – коэффициенты ряда } c_1 = \frac{1}{2}; c_2 = \frac{1}{20}; c_3 = \frac{11}{1050}; c_4 =$$

$\frac{19}{7000}$; $c_5 = \frac{519}{673750}$; ... При подборе кривой, константы материала Т50 получились равными: $\mu = 3.48\text{e-}4$, $\lambda_\mu = 3.54$; для Т90: $\mu = 7.735\text{e-}4$, $\lambda_\mu = 3.676$. Экспериментальные кривые одноосного растяжения и соответствующие аппроксимации представлены на рис. 2. Отметим, что помимо потенциала АБ также была исследована возможность аппроксимации потенциалами Огдена и Джента, однако, именно АБ дал наилучшее совпадение для наших материалов, показавших в эксперименте (рис. 2) плавное упрочнение.

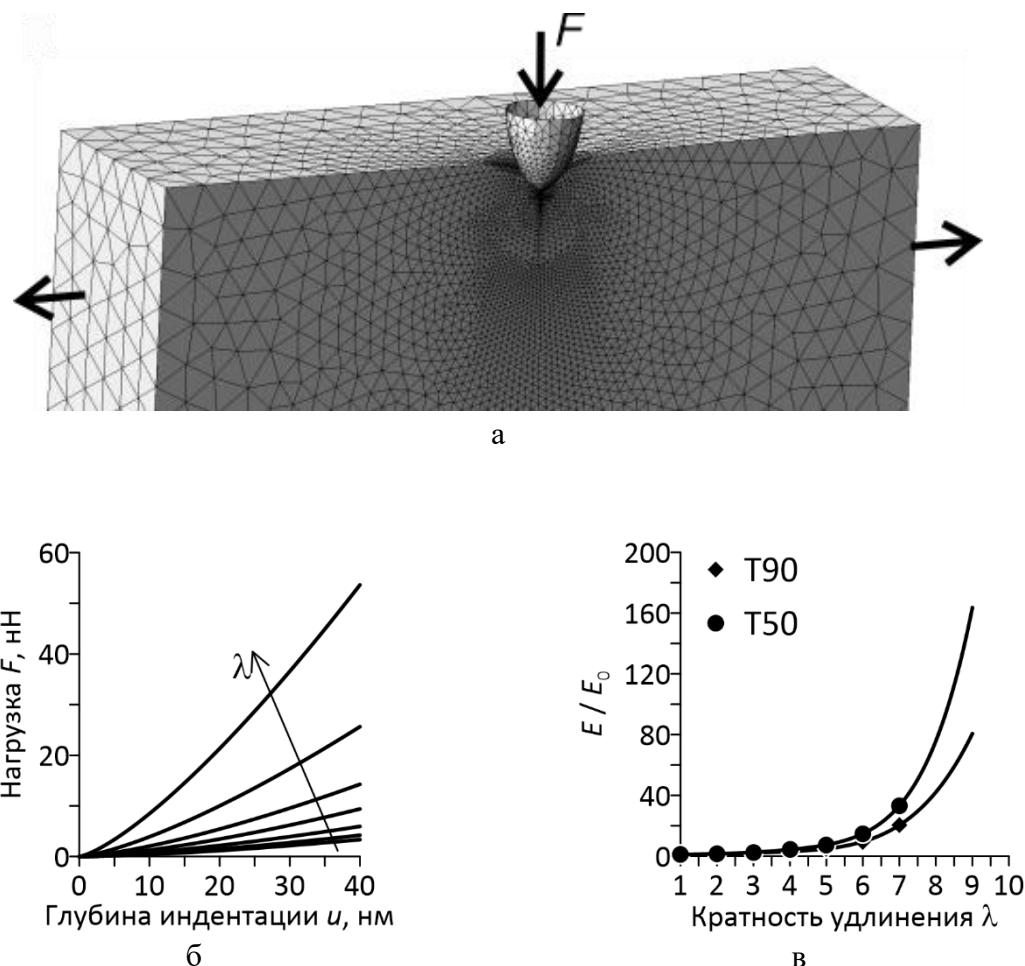


Рис. 1. Модель индентации растянутого материала (а), полученный силовой отклик для материала Т90 (б) и нормированная жесткость E / E_0 (в): результаты МКЭ-вычислений (маркеры) и экстраполяция (линия) до больших кратностей удлинения

Контактная задача решалась в трехмерной постановке. На первом шаге материал растягивался до заданной кратности удлинения, на втором происходило индентирование абсолютно жестким параболическим индентором с радиусом острия 10 нм.

В результате был получен набор силовых кривых $F(u)$ в зависимости от кратности удлинения λ модельного материала (рис. 1б): $\lambda = 1 \dots 7$. Модельные силовые кривые аппроксимировали моделью Герца, определяя жесткость (модуль) E материала. Для сравнения экспериментальных данных с результатами конечно-элементного моделирования используем нормированную жесткость $S = E / E_0$, где E, E_0 – значения для растянутого и нерастянутого материалов. Нормированная жесткость отражает увеличение жесткости полимера в зависимости от кратности удлинения (рис. 1в).

Получив аналогичное отношение E / E_0 из эксперимента (для экспериментальных кривых использовали модель ДКР) и, сравнив с калибровочной кривой (рис. 1в), можно получить оценку локальной кратности удлинения поверхности.

Результаты и их обсуждение

По результатам испытаний образцов на одноосное механическое растяжение (рис. 2) можно установить, что материал Т50 более жесткий и разрушается при меньшем растяжении, чем Т90.

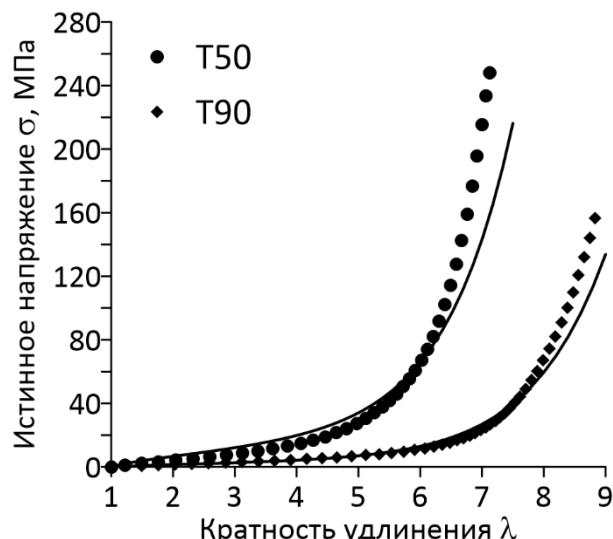


Рис. 2. Кривые одноосного растяжения до разрыва: экспериментальные данные (маркеры) и аппроксимация потенциалом Арруды–Бойса

Неоднородная структура синтезированных полиуретанов (рис. 3) представляет собой жесткие фибриллярные структуры (надмолекулярные образования с высокой концентрацией жестких блоков полиуретана), неоднородно переплетенные в более мягкой матрице (области высокой концентрации мягких блоков).

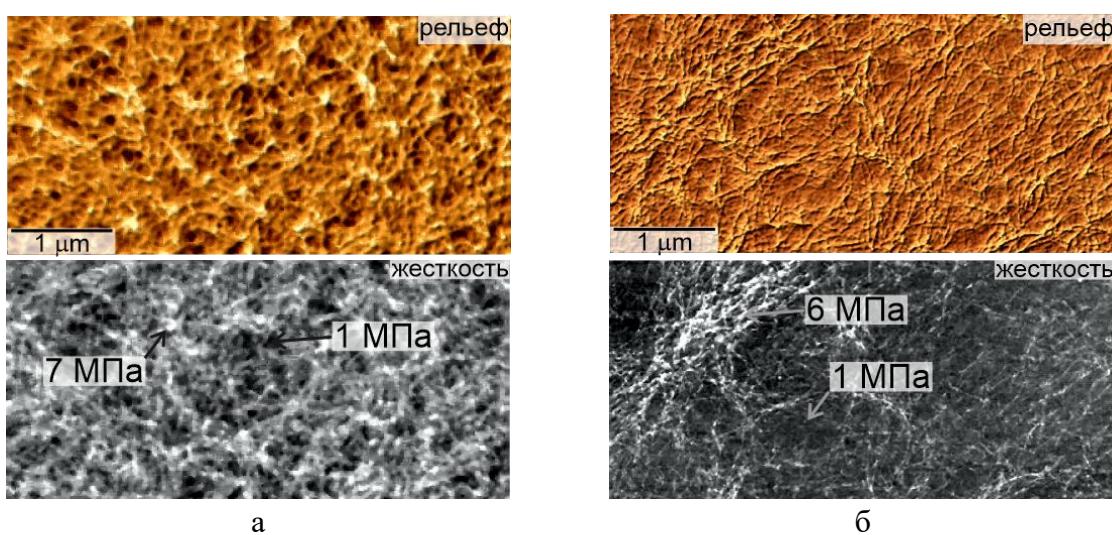


Рис. 3. ACM-изображения рельефа поверхности и карты жесткости полиуретана Т50 (а) и Т90 (б)

Надмолекулярная структура материала, синтезированного при температуре 50 °C, представляет собой плотную сетку (рис. 3а) жестких фибрилл, переплетенных в более мягкой матрице. Структура материала Т90 (рис. 3б) более неоднородная: наблюдаются как отдельные протяженные фибриллы, так и их плотные агломераты. Длина фибрилл может достигать 1 мкм. Средняя ширина фибриллы 3...5 нм (точность измерений ограничена радиусом скругления зонда ~2 нм), что соответствует перпендикулярно упакованным жестким блокам полиуретана.

Модуль упругости жесткой фибрillярной структуры (рис. 3, нижний ряд) составил 7 МПа для материала Т50 или 6 МПа для материала Т90. Модуль упругости "матрицы" – 1 МПа. Сравнение локальных структурно-механических свойств (рис. 3) с испытаниями на одноосное растяжение (рис. 2) показало, что высокая плотность жестких надмолекулярных структур увеличивает напряжения в материале, а также снижает его разрывную деформацию, по сравнению с полиуретаном, синтезированным при большей температуре и обладающим менее плотной надмолекулярной сеткой.

Структура и жесткость поверхностей изменяются в процессе растяжения. При кратностях удлинения до 4 (рис 4а, б) жесткие блоки материала Т50 становятся более мелкозернистыми, ориентированных структур не наблюдается. То есть, происходит разделение плотной фибрillярной сетки на более мелкие фрагменты. При кратностях удлинения выше 6 (рис. 4в, г) происходит слабо выраженная ориентация жестких структур; рельеф поверхности становится более неоднородным, но жесткость поверхности качественно не изменяется. Отметим, что согласно результатам инфракрасной спектроскопии [19] при кратностях удлинения $\lambda > 5$ происходит снижение интенсивности спектра жестких структур; это связывают с их перераспределением в матрице мягкой фазы.

Сравнение отношения локального модуля упругости растянутого полиуретана (отмечено на рис. 4в) к среднему модулю недеформированного материала (4 МПа, рис. 3) и сопоставление с калибровочной кривой (рис. 1в) позволило оценить локальную кратность удлинения. Результаты показали, что для данного материала локальная кратность удлинения примерно равна макроскопической.

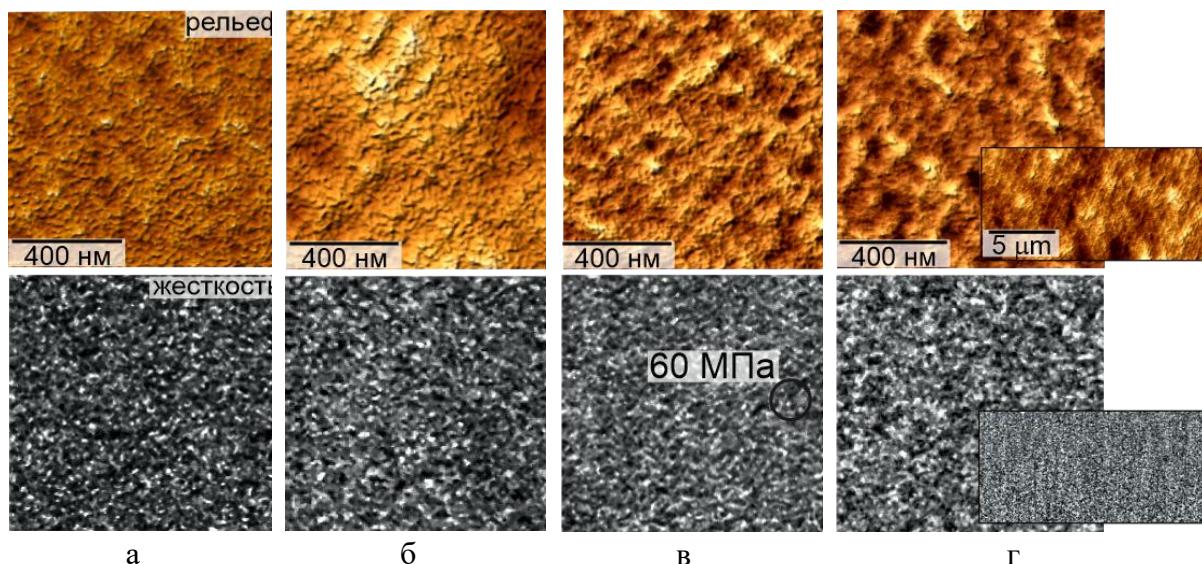


Рис. 4. Детальные АСМ-изображения рельефа (верхний ряд) и жесткости (нижний ряд) материала Т50 растянутого в 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г). Для восьмикратного удлинения представлены также и обзорные изображения

Более существенные изменения происходят с микроструктурой материала Т90 (рис. 5). При растяжении до четырех раз (рис. 5а, б) сетка длинных фибрillлярных структур ориентируется вдоль оси деформации. С ростом деформации жесткие фибрillы разрушаются и при шестикратном растяжении (рис. 5в) на поверхности видны лишь одиночные протяженные вытянутые жесткие блоки. При восьмикратном растяжении (рис. 5г) фибрillлярные структуры полностью разрушены; структура поверхности напоминает растянутый в 6...8 раз материал Т50 (рис. 4в, г).

Сравнение отношения локального модуля упругости растянутого полиуретана Т90 (отдельные значения отмечены на рис. 5) к модулю недеформированного материала (рис. 3) и сопоставление с калибровочными кривыми (рис. 1в) позволило оценить локальную кратность удлинения. Так, при шестикратной макроскопической кратности удлинения, локальная λ фибрillлярных структур составила 7...8. Более точная оценка затруднена в силу структурно-механических неоднородностей трехмерной структуры исходного полимера.

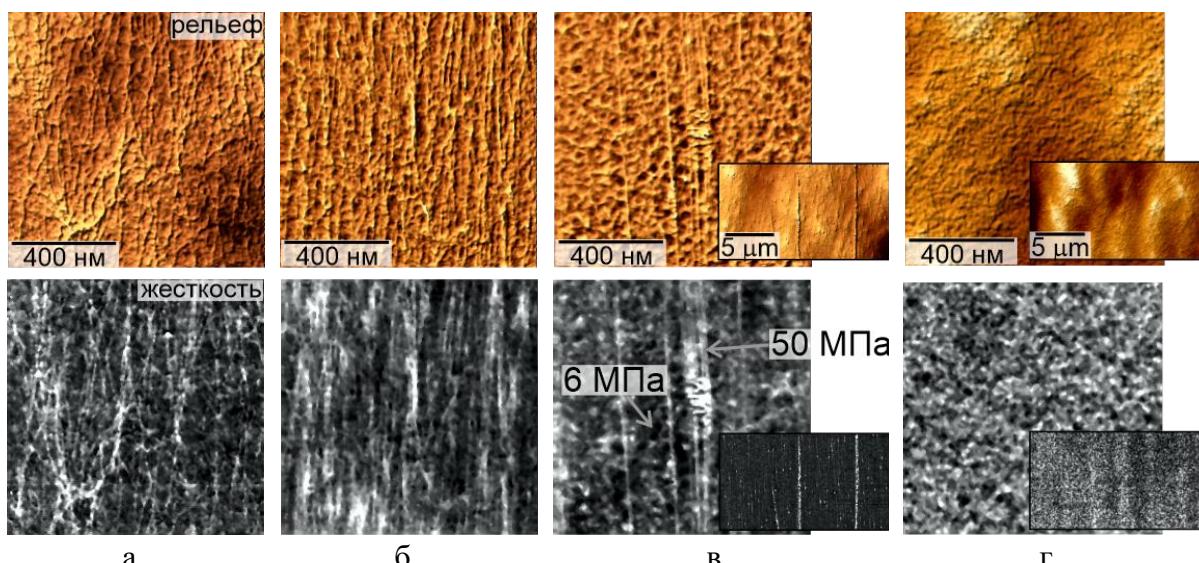


Рис. 5. Детальные АСМ-изображения рельефа (верхний ряд) и жесткости (нижний ряд) материала Т90, растянутого в 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г). Для шести- и восьмикратного удлинений представлены обзорные изображения

Материал в вершине раскрытия надреза находится в предельно растянутом состоянии. Исследование такой поверхности (рис. 6а), показало, что от краев надреза к его оси идут ориентированные структуры (рис. 6б, в). Образование сетки тяжей не связано с двухфазной структурой полиуретана, а обусловлено высокой вытяжкой полимера и локальными микроразрывами. Плотность такой ориентированной сетки тяжей выше в материале Т50 (рис. 6б), чем в Т90 (рис. 6в). Жесткость в окрестности оси разрыва максимальна, а затем резко снижается. Предельные значения жесткости для обоих материалов совпали. Ширина перенапряженной области максимальной жесткости отличается и составила 1 мкм (для Т50) или 2 мкм (для Т90). Это говорит о более плавном распределении нагрузки в материале Т90 за счет большей концентрации структур, насыщенных мягкими блоками.

Жесткость в вершине трещины (рис. 6) в 45 раз превышает значение для недеформированного полимера (за модуль недеформированного полимера принимаем среднее арифметическое модуля мягкой и жесткой фазы), что, согласно калибровочной кривой нормированной жесткости, соответствует 8...9-кратному локальному удлинению

полимера Т90 в вершине разрыва. Такая локальная кратность удлинения в трещине сопоставима с макроскопическим разрывным удлинением материала Т90; в то же время локальное предельное удлинение в материале Т50 на одну единицу превышает макроскопическое (рис. 2). Последнее можно объяснить тем, что в этом полиуретане имеются структурно-механические дефекты, являющиеся очагами развития разрушения. Такими дефектами могут быть области с высокой концентрацией жестких блоков.

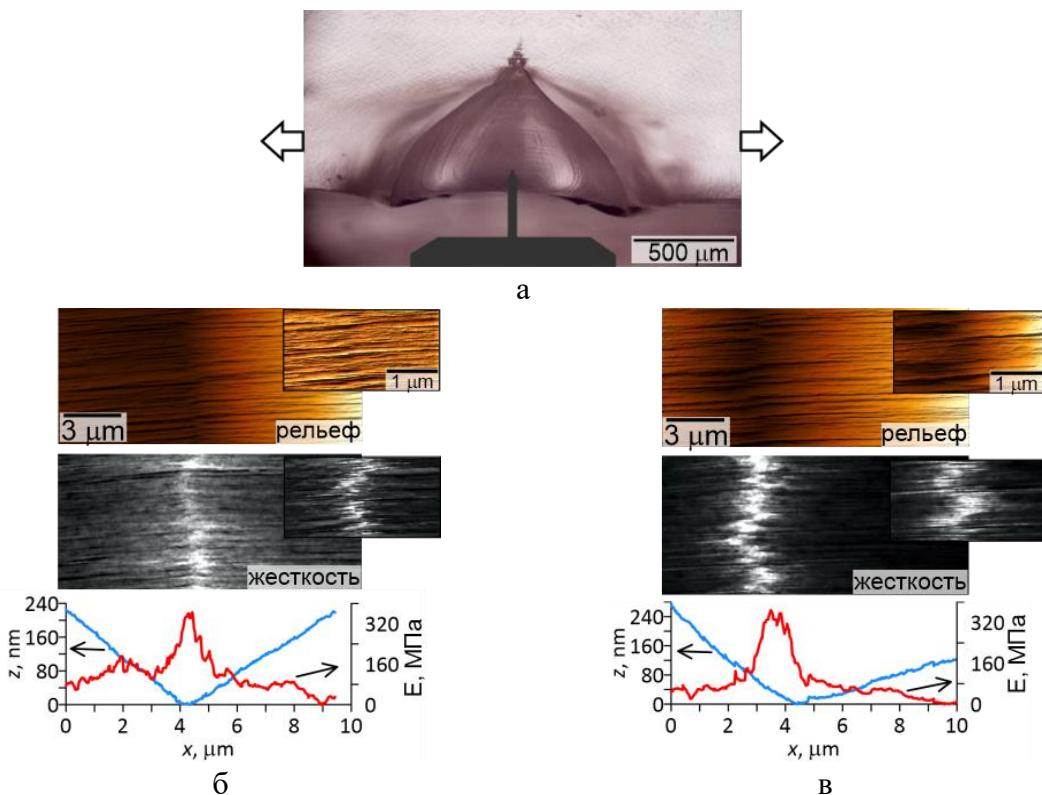


Рис. 6. Оптическое изображение зонда ACM в раскрытом надрезе растянутого полиуретана (а); детальные и обзорные ACM-изображения поверхностей Т50 (б) и Т90 (в) в окрестности вершины надреза – показаны рельеф, жесткость, а также их характерные профили

Заключение

Было проведено исследование структурно-механических особенностей надмолекулярной структуры полиуретановых эластомеров, в результате чего были сделаны следующие выводы: варьирование температуры отверждения позволяет получать материалы с различной плотностью сетки более жестких фибриллярных структур, вплетенных в более мягкую матрицу. Материал Т50, синтезированный при температуре 50 °С, обладает более жесткой и однородной структурой фибрилл; полиуретан, отверженный при 90°С (Т90), дает неоднородную надмолекулярную структуру протяженных фибрилл (до нескольких микрон) и агломератов.

Методом конечных элементов было исследовано индентирование растянутого эластомера. Получена зависимость нормированной жесткости поверхности от кратности удлинения. Эта калибровочная кривая использована при обработке экспериментальных данных. Экспериментальное исследование материалов в растянутом состоянии показало разделение фибриллярной структуры на отдельные жесткие и мягкие сегменты, а также образование единичных, ориентированных вдоль оси деформации, структур, локальная кратность удлинения в которых превышает макроскопическую кратность удлинения. В вершине разрыва локальная кратность удлинения достигает 8...9, что сопоставимо

(материал Т90) или превышает (для материала Т50) макроскопическое разрывное удлинение.

Список источников

1. Petrović Z. S., Ferguson J. Polyurethane elastomers // *Progress in Polymer Science*. 1991. Vol. 16. P. 695–836. DOI:10.1016/0079-6700(91)90011-9 EDN:XSOOJE.
2. Sheth J. P., Klinedinst D. B., Wilkes G. L., Yilgor I., Yilgor E. Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 7317–7322. DOI:10.1016/j.polymer.2005.04.041 EDN:KGQHRX.
3. Klinedinst D. B., Yilgör I., Yilgör E., Zhang M., Wilkes G. L. The effect of varying soft and hard segment length on the structure-property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments // *Polymer*. 2012. Vol. 53. P. 5358–5366. DOI:10.1016/j.polymer.2012.08.005.
4. Tocha E., Janik H., Debowski M., Vancso G. J. Morphology of polyurethanes revisited by complementary AFM and TEM // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2002. Vol. 41. P. 1291–1304. DOI:10.1081/MB-120013098.
5. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review // *Polymer*. 2015. Vol. 58. P. A1–A36.
6. Kimball M. E., Fielding-Russell G. S. Effect of cure temperature on urethane networks // *Polymer*. 1977. Vol. 18. P. 777–780. DOI:10.1016/0032-3861(77)90180-X.
7. Cheng B.-X., Gao W.-C., Ren X.-M., Ouyang X.-Y., Zhao Y., Zhao H., Wu W., Huang C.-X., Liu Y., Liu X.-Y., Li H.-N., Li R. K. Y. A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications // *Polymer Testing*. 2022. Vol. 107. P. 107489. DOI:10.1016/j.polymertesting.2022.107489 EDN: DCHRZG.
8. Zheng J., Ozisik R., Siegel R. W. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 10873–10882. DOI:10.1016/j.polymer.2005.08.082 EDN: KGQCDR.
9. Zheng J., Ozisik R., Siegel R. W. Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 7786–7794. DOI:10.1016/j.polymer.2006.08.068 EDN: KGQUDJ.
10. Larraza I., Alonso-Lerma B., Gonzalez K., Gabilondo N., Perez-Jimenez R., Corcuera M. A., Arbelaitz A., Eceiza A. Waterborne polyurethane and graphene/graphene oxide-based nanocomposites: Reinforcement and electrical conductivity // *Express Polymer Letters*. 2020. Vol. 14. P. 1018–1033. DOI:10.3144/expresspolymlett.2020.83 EDN:QLWLGR.
11. Kojio K., Kugumiya S., Uchiba Y., Nishino Y., Furukawa M. The Microphase-separated Structure of Polyurethane Bulk and Thin Films // *Polymer Journal*. 2009. Vol. 41 P. 118–124. DOI:10.1295/polymj.PJ2008186.
12. Takahashi A., Kita R., Kaibara M. Effects of thermal annealing of segmented-polyurethane on surface properties, structure and antithrombogenicity // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2002. Vol. 13. P. 259–262. DOI:10.1023/A:1014054716444 EDN: AUXNEJ.
13. Li X., Lu Y., Wang H., Pösel E., Eling B., Men Y. Crystallization of hard segments in MDI/BD-based polyurethanes deformed at elevated temperature and their dependence on the MDI/BD content // *European Polymer Journal*. 2017. Vol. 97. P. 423–436.

14. Christenson E. M., Anderson J. M., Hiltner A., Baer E. Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 11744–11754. DOI:10.1016/j.polymer.2005.08.083 EDN: KGQARP.
15. Scetta G., Euchler E., Ju J., Selles N., Heuillet P., Ciccotti M., Creton C. Self-Organization at the Crack Tip of Fatigue-Resistant Thermoplastic Polyurethane Elastomers // *Macromolecules*. 2021. Vol. 54. P. 8726–8737. DOI:10.1021/acs.macromol.1c00934 EDN: NRMZLQ.
16. Morozov I. A., Beliaev A. Yu., Scherban M. G. Effect of curing temperature on surface and subsurface properties of polyurethane elastomer // *Materials Physics and Mechanics*. 2023. Vol. 51. P. 107–118. DOI:10.18149/MPM.5162023_10 EDN: DWRZRT.
17. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1971. Vol. 324. P. 301–313. DOI:10.1098/rspa.1971.0141.
18. Arruda E. M., Boyce M. C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1993. V. 41. N. 2. P. 389–412. DOI:10.1016/0022-5096(93)90013-6.
19. Tereshatov V. V., Makarova M. A., Senichev V. Yu., Slobodinskyuk A. I. Interrelationship between ultimate mechanical properties of variously structured polyurethanes and poly(urethane urea)s and stretching rate thereof // *Colloid Polym Sci*. 2012. Vol. 290. P. 641–651. DOI:10.1007/s00396-011-2585-7 EDN:PDTBQP.

References

1. Petrović, Z. S. and Ferguson, J. (1991), "Polyurethane elastomers", *Progress in Polymer Science*, vol. 16, pp. 695–836.
2. Sheth, J. P., Klinedinst, D. B., Wilkes, G. L., Yilgor, I. and Yilgor, E. (2005), "Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments", *Polymer*, vol. 46, pp. 7317–7322.
3. Klinedinst, D. B., Yilgör, I., Yilgör, E., Zhang, M. and Wilkes, G. L. (2012), "The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments", *Polymer*, vol. 53, pp. 5358–5366.
4. Tocha, E., Janik, H., Debowski, M. and Vancso, G. J. (2002), "Morphology of polyurethanes revisited by complementary AFM and TEM", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 41, pp. 1291–1304.
5. Yilgör, I., Yilgör, E. and Wilkes, G. L. (2015), "Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review", *Polymer*, vol. 58, pp. A1–A36.
6. Kimball, M. E. and Fielding-Russell, G. S. (1977), "Effect of cure temperature on urethane networks", *Polymer*, vol. 18. pp. 777–780.
7. Cheng, B.-X., Gao, W.-C., Ren, X.-M., Ouyang, X.-Y., Zhao, Y., Zhao, H., Wu, W., Huang, C.-X., Liu, Y., Liu, X.-Y., Li, H.-N. and Li, R. K. Y. (2022), "A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications", *Polymer Testing*, vol. 107, pp. 107489.
8. Zheng, J., Ozisik, R. and Siegel, R. W. (2005), "Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites", *Polymer*, vol. 46, pp. 10873–10882.

9. Zheng, J., Ozisik, R. and Siegel, R. W. (2006) "Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites", *Polymer*, vol. 47, pp. 7786–7794.
10. Larraza, I., Alonso-Lerma, B., Gonzalez, K., Gabilondo, N., Perez-Jimenez, R., Corcuera, M. A., Arbelaitz, A. and Eceiza, A. (2020), "Waterborne polyurethane and graphene/graphene oxide-based nanocomposites: Reinforcement and electrical conductivity", *Express Polymer Letters*, vol. 14, pp. 1018–1033.
11. Kojio, K., Kugumiya, S., Uchiba, Y., Nishino, Y. and Furukawa, M. (2009), "The Microphase-separated Structure of Polyurethane Bulk and Thin Films", *Polymer Journal*, vol. 41, pp. 118–124.
12. Takahashi, A., Kita, R. and Kaibara, M. (2002), "Effects of thermal annealing of segmented-polyurethane on surface properties, structure and antithrombogenicity", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 13, pp. 259–262.
13. Li, X., Lu, Y., Wang, H., Pösel, E., Eling, B. and Men, Y. (2017), "Crystallization of hard segments in MDI/BD-based polyurethanes deformed at elevated temperature and their dependence on the MDI/BD content", *European Polymer Journal*, vol. 97, pp. 423–436.
14. Christenson, E. M., Anderson, J. M., Hiltner, A. and Baer, E. (2005), "Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers", *Polymer*, vol. 46, pp. 11744–11754.
15. Scetta, G., Euchler, E., Ju, J., Selles, N., Heuillet, P., Ciccotti, M. and Creton, C. (2021), "Self-Organization at the Crack Tip of Fatigue-Resistant Thermoplastic Polyurethane Elastomers", *Macromolecules*, vol. 54, pp. 8726–8737.
16. Morozov, I. A., Beliaev, A. Yu. and Scherban, M. G. (2023), "Effect of curing temperature on surface and subsurface properties of polyurethane elastomer", *Materials Physics and Mechanics*, vol. 51, pp. 107-118.
17. Johnson, K. L., Kendall, K. and Roberts, A. D. (1971), "Surface energy and the contact of elastic solids", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, vol. 324, pp. 301–313.
18. Arruda, E. M. and Boyce, M. C. (1993), "A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 41, pp. 389–412.
19. Tereshatov, V. V., Makarova, M. A., Senichev, V. Yu. and Slobodinyuk, A. I. (2012), "Interrelationship between ultimate mechanical properties of variously structured polyurethanes and poly(urethane urea)s and stretching rate thereof", *Colloid Polym Sci.*, vol. 290, pp. 641–651.

Информация об авторах:

I. A. Морозов – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН (614013, Россия, Пермский край, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 1), AuthorID 172118, ORCID: 0000-0001-6395-4301;

А. Ю. Беляев – младший научный сотрудник, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, Пермский край, г. Пермь, ул. Букирева, 15), AuthorID 584106, ORCID 0000-0002-0966-5979.

Information about the authors:

I. A. Morozov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, (1 Akademika Koroleva str., Perm, Perm Region, 614013, Russia), AuthorID 172118, ORCID: 0000-0001-6395-4301;

A. Yu. Belyaev – Junior Researcher, Perm State University (15 Bukireva St., Perm, Perm Region, 614068, Russia), AuthorID 584106, ORCID 0000-0002-0966-5979.