

О. О. Сазонов, И. Н. Закиров, Р. С. Давлетбаев,
А. Р. Костиков, И. М. Давлетбаева

АССОЦИАТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИОЛАХ И ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Ключевые слова: фосфорорганические полиолы, ассоциативные взаимодействия, полиуретановые иономеры, надмолекулярная структура.

Полимеры, содержащие от 3 до 15 мас.% ионогенных групп, ковалентно-связанных с полимерным каркасом и свойства которых предопределяются взаимодействиями между ионами относят к обособленному классу полимеров, которые называются иономерами. Благодаря особенностям химического строения и способностью к ассоциированному взаимодействию ионогенных групп такие полимеры могут быть использованы в электрохимических производствах, в производстве топливных элементов и в мембранных технологиях. Для описания микроструктуры иономеров используются прежде всего морфологические модели, такие как формирование мультиплетов с участием ионогенов. В свою очередь мультиплеты, объединяясь в ионные агрегаты образуют кластеры. К перспективным в этом классе полимеров можно отнести полиуретановые иономеры (ПУИ). Включение ионных групп в состав ПУИ может осуществляться путём использования в синтезе полиуретанов полиольных олигомеров и изоцианатсодержащих соединений, содержащих в своей структуре ионогенные группы. В результате у ПУИ возрастают характеристики диспергируемости в полярных растворителях, термической стабильности и механической прочности. Кроме того, присутствие ионных агрегатов и кластеров в структуре иономеров приводит к возникновению таких специфических свойств, как биосовместимость и диффузионные свойства. Базируясь на три(2-гидроксиэтил)амине (ТГЭА), полиэтиленоксиде (ПЭО) и орто-фосфорной кислоте (ОФК) синтезированы фосфорорганические полиолы (ФИП-ПЭО), которые явились основой для получения полиуретанов иономерной природы (ФИП-ПЭО-ПУ). Установлено, что не вся орто-фосфорная кислота реагирует с триэтанолламином. Остаточные молекулы ОФК вступают в ассоциативные взаимодействия с ФИП-ПЭО. Особенности химического строения фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов являются причиной сложной надмолекулярной организации синтезируемых с их использованием ФИП-ПЭО-ПУ. Так, прочность ФИП-ПЭО-ПУ зависит от мольного содержания орто-фосфорной кислоты в составе ФИП-ПЭО. Повышение прочности полиуретанов по мере возрастания мольного соотношения [ОФК]:[ТГЭА] при синтезе ФИП-ПЭО до 5 может быть обусловлено особенностями строения структуры ФИП-ПЭО-ПУ, в которой присутствуют ассоциированные молекулы орто-фосфорной кислоты.

О. О. Sazonov, I. N. Zakirov, R. S. Davletbaev,
A. R. Kostikov, I. M. Davletbaeva

INVESTIGATION OF ASSOCIATIVE INTERACTIONS IN AMINOETHERS OF ORTHO-PHOSPHORIC ACID

Keywords: organophosphorus polyols, associative interactions, polyurethane ionomers, supramolecular structure.

Polymers containing between 3 and 15% by mass of ionogenic groups covalently bonded to the polymer backbone and whose properties are determined by interactions between ions are classified as a separate class of polymers called ionomers. Due to the peculiarities of the chemical structure and the ability of ionogenic groups to associate interaction, such polymers can be used in electrochemical production, in the production of fuel cells and in membrane technologies. To describe the microstructure of ionomers, morphological models are primarily used, such as the formation of multiplets with the participation of ionogens. In turn, multiplets, combining into ionic aggregates, form clusters. Polyurethane ionomers (PUI) can be considered promising in this class of polymers. The inclusion of ionic groups in the composition of PUI can be carried out by using polyol oligomers and isocyanate-containing compounds containing ionogenic groups in their structure in the synthesis of polyurethanes. As a result, PUI exhibits improved dispersibility in polar solvents, thermal stability and mechanical strength. In addition, the presence of ionic aggregates and clusters in the ionomer structure results in specific properties such as biocompatibility and diffusion properties. Based on tri(2-hydroxyethyl)amine (THEA), polyethylene oxide (PEO) and orthophosphoric acid (OPA), organophosphorus polyols (PIP-PEO) were synthesized, which became the basis for obtaining ionomer polyurethanes (PIP-PEO-PU). It was found that not all orthophosphoric acid reacts with triethanolamine. Residual OPA molecules enter into associative interactions with PIP-PEO. The chemical structure features of branched organophosphorus ionomer polyols are the cause of the complex supramolecular organization of PIP-PEO-PU synthesized using them. Thus, the strength of PIP-PEO-PU depends on the molar content of ortho-phosphoric acid in the composition of PIP-PEO. The increase in the strength of polyurethanes as the molar ratio [OPA]:[THEA] increases during the synthesis of PIP-PEO to 5 may be due to the peculiarities of the construction of the structure of PIP-PEO-PU, in which associated molecules of ortho-phosphoric acid are present.

Введение

Полимеры, содержащие от 3 до 15 мас.% ионогенных групп, ковалентно-связанных с

полимерным каркасом и свойства которых предопределяются взаимодействиями между ионами относят к обособленному классу полимеров, которые называются иономерами. Благодаря особенностям

химического строения и способностью к ассоциированному взаимодействию ионогенных групп такие полимеры могут быть использованы в электрохимических производствах, в производстве топливных элементов и в мембранных технологиях [1-6]. Для описания микроструктуры иономеров используются прежде всего морфологические модели, такие как формирование мультиплетов с участием ионогенов [10]. В свою очередь мультиплеты, объединяясь в ионные агрегаты образуют кластеры.

К перспективным в этом классе полимеров можно отнести полиуретановые иомеры (ПУИ) [7-10]. Включение ионных групп в состав ПУИ может осуществляться путём использования в синтезе полиуретанов полиольных олигомеров и изоцианатсодержащих соединений, содержащих в своей структуре ионогенные группы [11-12]. В результате у ПУИ возрастают характеристики диспергируемости в полярных растворителях, термической стабильности и механической прочности. Кроме того, присутствие ионных агрегатов и кластеров в структуре иономеров приводит к возникновению таких специфических свойств, как биосовместимость и диффузионные свойства [13-15].

В наших предыдущих работах [16-18] были синтезированы фосфорорганические разветвленные иономерных полиолов (ФИП-ППО), полученных с использованием три(2-гидроксиэтил)амин (ТГЭА), *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) и гидрофобного полипропиленоксида (ППО), послужившие основой для синтеза полиуретановых иономеров (ФИП-ППО-ПУ). Полученные полиуретаны проявили высокую эффективность в качестве перапорационных мембран при разделении азеотропных водно-спиртовых смесей [19]. Замена гидрофобного ППО на гидрофильный полиэтиленоксид (ПЭО, ММ=400) при синтезе соответствующего ФИП-ПЭО позволила в значительной степени повысить перапорационные характеристики соответствующего ФИП-ПЭО-ПУ [20]. Однако, в этих работах не были исследованы закономерности формирования химической структуры ФИП-ПЭО.

Экспериментальная часть

Для синтеза ФИП-ПЭО и ФИП-ПЭО-ПУ использованы полипропиленоксид (ППО, ММ=1000), полиэтиленоксид (ПЭО, ММ=400), 85%-ный водный раствор *орто*-фосфорной кислоты (H_3PO_4), три(2-гидроксиэтил)амин (ТГЭА) и полиизоцианат ароматической природы "Ваннат РМ-200" (ПИЦ) (Kumho Mitsui Chemicals, Inc., Китай).

Для синтеза фосфорорганических разветвленные иономерных полиолов (ФИП-(2-9)-ПЭО) использовали ТГЭА, ОФК и ПЭО при $[ТГЭА]:[ОФК]:[ПЭО]=1:(2-9):(6-20)$. Синтез осуществляли при $T=85\text{ }^{\circ}C$ в условиях вакуумирования (2,0 мм рт. ст.) и при перемешивании. Через 2 часа вводили ТГЭА и при тех же реакционных условиях этерифицировали ОФК.

Для получения плёночных полиуретановых иономеров (ФИП-ПЭО-ПУ) смешивали равные массовые части ФИП-ПЭО и ПИЦ, затем полученную реакционную систему отливали в чашку Петри. Формирование плёночного материала осуществлялось при обычных температурных условиях в течение 24 часов.

Спектры 1H ЯМР получали на спектрометре Bruker Avance II. Размеры частиц определяли с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS. Описание методик исследования приведено в [16].

Обсуждение результатов

Измерения размера частиц ФИП-(3-5)-ПЭО осуществлялись в водной (рис. 1а) и ацетоновой (рис. 1б) средах. Согласно проведённым исследованиям размеры частиц оказались максимальными для ФИП-4-ПЭО. То есть не всё введённое количество H_3PO_4 вступило во взаимодействие с три(2-гидроксиэтил)амином. Оставшиеся в не прореагировавшем состоянии H_3PO_4 вовлекаются в структурную организацию ФИП-(3-5)-ПЭО. ФИП-4-ПЭО согласно рисунку 1а показаны большие размеры. Наиболее вероятная причина этого может заключаться в том, что H_3PO_4 связана с её структурой за счёт формирования водородных связей с фосфат анионами. Сильные ассоциативные взаимодействия не позволяют молекулам H_3PO_4 отрываться от структуры ФИП-4-ПЭО и растворяться в воде. В то же время ФИП-5-ПЭО характеризуется меньшими размерами частиц в сравнении с ФИП-4-ПЭО. В связи с этим необходимо заметить, что при синтезе ФИП-5-ПЭО в сравнении с ФИП-4-ПЭО было использовано более высокое содержание H_3PO_4 . Результат небольшого повышения содержания H_3PO_4 при синтезе ФИП-5-ПЭО приводит к тому, что часть свободной H_3PO_4 уже не имеет возможности находится в структуре ФИП-5-ПЭО и переходит в окружающий водный раствор. Таким образом, можно заключить, что количество включённых в структуру ФИП-5-ПЭО молекул H_3PO_4 не превышает двух.

Повышение размера частиц для ФИП-(3-5)-ПЭО по мере увеличения соотношения $[ОФК]:[ТГЭА]$ наблюдается и в результатах исследований с использованием динамического светорассеяния, проведённых в среде ацетона (рис. 1б). В этом случае претерпевает заметные изменения ширина кривой распределения по размерам для фосфорорганических полиолов в зависимости от использованного при их синтезе соотношения $[ОФК]:[ТГЭА]$.

Для исследования строения полученных соединений была использована 1H ЯМР и ^{31}P ЯМР спектроскопия. Согласно 1H ЯМР спектрам для *орто*-фосфорной кислоты проявляется один узкий резонансный сигнал на протонах с химическим сдвигом $\delta=4.7$ м.д. Для ФИП-(3-5)-ПЭО сигнал протонов Р-ОН групп смещается с $\delta=7$ м.д. для ФИП-3-ПЭО и до $\delta=8$ м.д. для ФИП-5-ПЭО. Для ФИП-4-ПЭО и ФИП-5-ПЭО этот сигнал расширяется. По мере повышения мольной доли ОФК при синтезе ФИП-(3-5)-ПЭО происходит изменение формы и

смещение на 0.5 м.д. в более слабое поле малоинтенсивных сигналов с $\delta=3.7$ м.д., соответствующих протону в составе -ОН групп ПЭО.

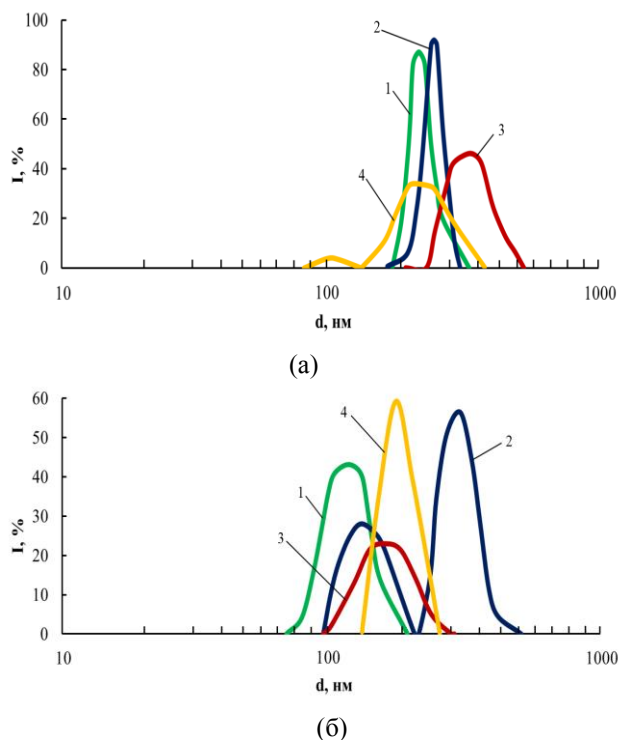


Рис. 1 – Результаты исследований с использованием динамического светорассеяния для ПЭО (1), ФИП-3-ПЭО (2), ФИП-4-ПЭО (3) и ФИП-5-ПЭО (4) в воде (а) и в ацетоне (б)

Fig. 1 – Results of studies using dynamic light scattering for PEO (1), PIP-3-PEO (2), PIP-4-PEO (3) and PIP-5-PEO (4) in water (a) and in acetone (b)

Рассмотрение ^1H ЯМР спектров позволил подтвердить сделанный выше вывод о том, что ОФК не присутствует в составе ФИП-ПЭО в свободном состоянии так как PO^- ионы в структуре ФИП-(3-5)-ПЭО вовлекают непрореагировавшие молекулы орто-фосфорной кислоты в ассоциативные взаимодействия. Вследствие захвата протонов полостью, сформированной макроцепью ПЭО, происходит смещение сигнала протонов в область более слабого магнитного поля.

На спектрах ^{31}P ЯМР ФИП-(3-4)-ПЭО присутствуют интенсивные резонансные сигналы ^{31}P при $\delta = -1.4$ м.д. в составе орто-фосфорной кислоты и слабые сигналы, характеризующие ^{31}P в составе PO^- анионов при $\delta = -1.5$ м.д. Согласно кинетическим исследованиям, в процессе синтеза ФИП-(3-4)-ПЭО наблюдается малый расход (до 30%) фосфорнокислых групп. Это наблюдение находит своё подтверждение в низкой интенсивности сигналов при $\delta=0.7$ м.д., которые отражают существование связи $\text{P}-\text{O}-\text{C}$. По мере повышения содержания орто-фосфорной кислоты до ФИП-5-ПЭО сигнал, обусловленный связью $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ смещается до $\delta = 1.0$ м.д. Наблюдается кроме того смещение резонансных сигналов, позволяющих идентифицировать ^{31}P в составе PO^- анионов в более

сильное поле. Вовлечение орто-фосфорной кислоты как в химические, так и в ассоциативные взаимодействия отражает смещение сигналов в области $\delta = 0.7$ м.д. и их расщепление.

На рисунке 2 приведена схема синтеза и наиболее вероятное строение ФИП-ПЭО. Здесь учитывалось то обстоятельство, что входящая в состав ФИП-ПЭО фосфорнокислая составляющая проявляет способность к диссоциации. В результате высвободившийся H^+ оказывается в полости свернувшейся макроцепи полиэтиленоксида, а в структуре ФИП-ПЭО возникает PO^- анион.

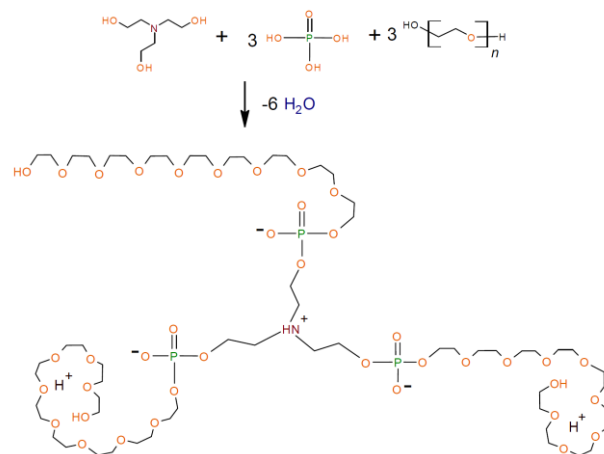


Рис. 2 – Синтез ФИП-ПЭО

Fig. 2 – Synthesis of PIP-PEO

Для полученных ФИП-ПЭО были проведены термогравиметрические исследования (рис. 3). Термогравиметрический анализ позволил сделать вывод, что ПЭО характеризуется наиболее высокой термостабильностью в изученном ряду соединений. Раствор ОФК в ПЭО проявил здесь низкую термостабильность. Однако для ФИП-3-ПЭО термостабильность близка к ПЭО. Полученные результаты обусловлены тем, что ТГЭА в этом случае полностью вовлекаются во взаимодействие с ОФК. Для ФИП-6-ПЭО термостабильность заметно ниже относительно ФИП-3-ПЭО.

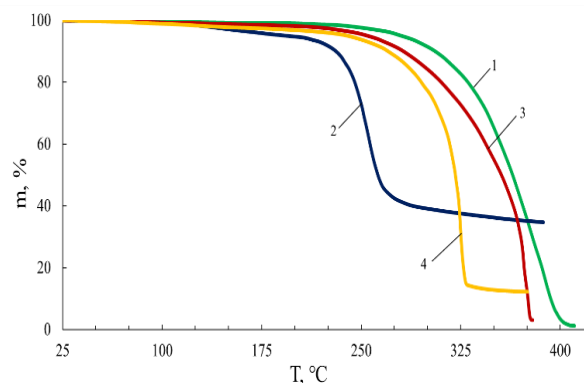


Рис. 3 – Кривые ТГА, полученные в азоте: ПЭО (1), ПЭО-ОФК (2), ФИП-3-ПЭО (3), ФИП-6-ПЭО (4)

Fig. 3 – TGA curves obtained in nitrogen: PEO (1), PEO-OPA (2), PIP-3-PEO (3), PIP-6-PEO (4)

Сделанное заключение, что ФИП-(3-5)-ПЭО проявляет способность связываться с непрореагировавшей ОФК за счёт водородного ассоциативного взаимодействия коррелируют с результатами механических испытаний ФИП-(3-9)-ПЭО-ПУ. Так, прочность ФИП-ПЭО-ПУ зависит от мольного содержания *орто*-фосфорной кислоты в составе ФИП-ПЭО (рис. 4). Повышение прочности полиуретанов по мере возрастания соотношения [ОФК]:[ТГЭА] до 5 может быть обусловлено особенностями построения структуры ФИП-(3-5)-ПЭО-ПУ, в которой присутствуют ассоциированные молекулы *орто*-фосфорной кислоты. При дальнейшем повышении мольного избытка ОФК при синтезе ФИП-(3-9)-ПЭО наблюдается заметное понижение прочности соответствующих ФИП-(6-9)-ПЭО-ПУ.

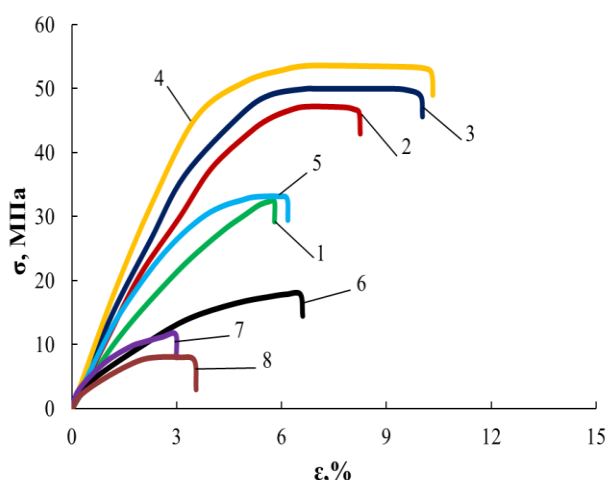


Рис. 4 – Кривые напряжение – деформация для ФИП-2-ПЭО-ПУ (1), ФИП-3- ПЭО-ПУ (2), ФИП-4-ПЭО-ПУ (3), ФИП-5- ПЭО-ПУ (4) ФИП-6-ПЭО-ПУ (5), ФИП-7-ПЭО-ПУ (6), ФИП-8-ПЭО-ПУ (7), ФИП-9-ПЭО-ПУ (8)

Fig. 4 – Stress-strain curves for PIP-2-PEO-PU (1), PIP-3-PEO-PU (2), PIP-4-PEO-PU (3), PIP-5-PEO-PU (4) PIP-6-PEO-PU (5), PIP-7-PEO-PU (6), PIP-8-PEO-PU (7), PIP-9-PEO-PU (8)

Для установления влияния природы олигоэфирдиола – полиэтиленоксида или полипропиленоксида – на надмолекулярную структуру соответствующих ФИП-ПУ были проведены исследования морфологии поверхности ФИП-ПУ с использованием АСМ (рис. 5).

Для ФИП-6-ППО-ПУ наблюдается выраженная глобулярная морфология поверхности образца. Морфология же поверхности ФИП-5-ПЭО-ПУ значительно отличается от морфологии поверхности ФИП-6-ППО-ПУ. На поверхности ФИП-5-ПЭО-ПУ можно наблюдать образование каверн, которые могут отражать сложность надмолекулярной организации исследуемых ФИП-ПУ. Более того, внутренняя поверхность каверн так же проявляет собственную морфологию.

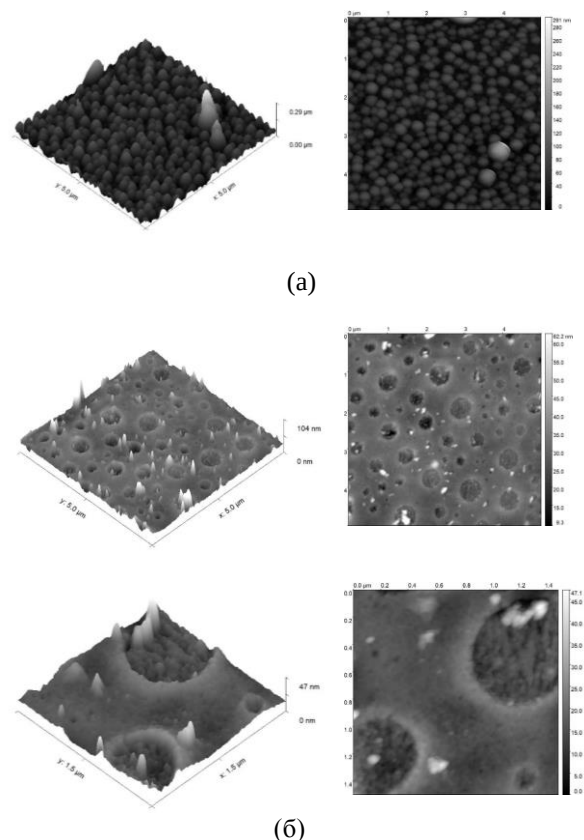


Рис. 5 – Изображения АСМ для ФИП-6-ППО-ПУ (а) и ФИП-5-ПЭО-ПУ (б)

Fig. 5 – The AFM images for PIP-6-PEO-PU (a) and PIP-5-PEO-PU (b)

Выводы

С использованием три(2-гидроксиэтил)амин, полиэтиленоксида и *орто*-фосфорной кислоты, получены фосфорорганические полиолы, послужившие основой для синтеза полиуретанов иономерной природы. Установлено, что не вся *орто*-фосфорная кислота реагирует с триэтанолмином. Остаточные молекулы ОФК вступают в ассоциативные взаимодействия с ФИП-(3-5)-ПЭО. Особенности химического строения ФИП-(3-5)-ПЭО являются причиной сложной надмолекулярной организации синтезируемых с их использованием ФИП-(3-5)-ПЭО-ПУ. Так, прочность ФИП-ПЭО-ПУ зависит от мольного содержания *орто*-фосфорной кислоты в составе ФИП-ПЭО. Повышение прочности полиуретанов по мере возрастания соотношения [ОФК]:[ТГЭА] до 5 может быть обусловлено особенностями построения структуры ФИП-(3-5)-ПЭО-ПУ, в которой присутствуют ассоциированные молекулы *орто*-фосфорной кислоты.

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан»

Литература

- 1.A. Das; P. Mahanwar. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 93–101 (2020).
- 2.Y. Ahmadi; K.-H. Kim; M. Tabatabaei. *Energy Storage Mater.*, **30**, 74–86 (2020).
- 3.H. Khatoon; S. Iqbal; M. Irfan; A. Darda; N.K. Rawat. *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106124 (2021).
- 4.N. Gama; A. Ferreira; A. Barros-Timmons., *Materials*, **11**, 1841 (2018).
- 5.S. Tian. *Polymers*, **12**, 1996 (2020).
- 6.C. Wang; C. Mu; W. Lin; H. Xiao. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **283**, 102235 (2020).
- 7.A.-H. Yang; C. Deng; H. Chen; Y.-X. Wei; Y.-Z. Wang. *Polym. Degr. Stab.*, **144**, 82 (2017).
- 8.X. Yin; L. Li; H. Pang; Y. Luo; B. Zhang. *RSC Adv.*, **12**, 14509–14520 (2022).
- 9.D. Włodarczyk; M. Urban; M. Strankowski. *Phys. Scr.*, **91**, 104003 (2016).
10. K. Namita; M.J. Girish; S.T. Mhaske. *Prog. Org. Coat.*, **176**, 107377 (2023).
11. P. Krol; B. Krol. *J. Mater. Sci.*, **55**, 73–87 (2020).
12. P. Krol. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915–1015 (2007).
13. O. Jaudouin; J.J. Robin; J.M. Lopez-Cuesta; D. Perrin; C. Imbert. *Polym. Int.*, **61**, 495–510 (2012).
14. D. Fragiadakis, S. Dou; R.H. Colby; J. Runt. *Macromolecules*, **41**, 5723–5728 (2008).
15. T. Buruiana; A. Airinei; E.C. Buruiana; G. Robila. *Eur. Polym. J.*, **33**, 877–880 (1997).
16. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *RSC Advances*, **9**, 18599 (2019).
17. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; I.N. Zakirov; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *Polymer Science. Series A*, **62(5)**, 337 (2020).
18. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; E.A. Nikitina; V.M. Kapralova; A.A. Nizamov; I.G. Akhmetov; A.V. Arkhipov; N.T. Sudar. *Journal of Applied Polymer Science*, **139(10)**, 51751 (2022).
19. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin. *Polymers*, **14 (19)**, 1442 (2021).
20. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov. *Polymers*, **14 (16)**, 3295 (2022).

References

- 1.A. Das; P. Mahanwar. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 93–101 (2020).
- 2.Y. Ahmadi; K.-H. Kim; M. Tabatabaei. *Energy Storage Mater.*, **30**, 74–86 (2020).
- 3.H. Khatoon; S. Iqbal; M. Irfan; A. Darda; N.K. Rawat. *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106124 (2021).
- 4.N. Gama; A. Ferreira; A. Barros-Timmons., *Materials*, **11**, 1841 (2018).
- 5.S. Tian. *Polymers*, **12**, 1996 (2020).
- 6.C. Wang; C. Mu; W. Lin; H. Xiao. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **283**, 102235 (2020).
- 7.A.-H. Yang; C. Deng; H. Chen; Y.-X. Wei; Y.-Z. Wang. *Polym. Degr. Stab.*, **144**, 82 (2017).
- 8.X. Yin; L. Li; H. Pang; Y. Luo; B. Zhang. *RSC Adv.*, **12**, 14509–14520 (2022).
- 9.D. Włodarczyk; M. Urban; M. Strankowski. *Phys. Scr.*, **91**, 104003 (2016).
10. K. Namita; M.J. Girish; S.T. Mhaske. *Prog. Org. Coat.*, **176**, 107377 (2023).
11. P. Krol; B. Krol. *J. Mater. Sci.*, **55**, 73–87 (2020).
12. P. Krol. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915–1015 (2007).
13. O. Jaudouin; J.J. Robin; J.M. Lopez-Cuesta; D. Perrin; C. Imbert. *Polym. Int.*, **61**, 495–510 (2012).
14. D. Fragiadakis, S. Dou; R.H. Colby; J. Runt. *Macromolecules*, **41**, 5723–5728 (2008).
15. T. Buruiana; A. Airinei; E.C. Buruiana; G. Robila. *Eur. Polym. J.*, **33**, 877–880 (1997).
16. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *RSC Advances*, **9**, 18599 (2019).
17. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; A.R. Fazlyev; I.N. Zakirov; R.S. Davletbaev; S.V. Efimov; V.V. Klochkov. *Polymer Science. Series A*, **62(5)**, 337 (2020).
18. I.M. Davletbaeva; O.O. Sazonov; E.A. Nikitina; V.M. Kapralova; A.A. Nizamov; I.G. Akhmetov; A.V. Arkhipov; N.T. Sudar. *Journal of Applied Polymer Science*, **139(10)**, 51751 (2022).
19. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin. *Polymers*, **14 (19)**, 1442 (2021).
20. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov. *Polymers*, **14 (16)**, 3295 (2022).

© **О. О. Сазонов** – доцент кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. Н. Закиров** – старший преподаватель кафедры ТСК, КНИТУ, ZakirovIN96@yandex.ru; **Р. С. Давлетбаев** – заведующий кафедрой Материаловедение и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, darus@rambler.ru; **А. Р. Костиков** – магистрант кафедры ТСК, КНИТУ, nbvrf152@mail.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **О. О. Sazonov** – Associate professor of the department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **I. N. Zakirov** – Senior Lecturer of the TSR department, KNRTU, ZakirovIN96@yandex.ru; **R. S. Davletbaev** – Head of the department of Material Science and Technology of Materials, Kazan State Power Engineering University, darus@rambler.ru; **A. R. Kostikov** – Master-student of the TSR department, KNRTU, nbvrf152@mail.ru; **I. M. Davletbaeva** – Professor of the TSR department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 27.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 02.04.25.