

**А. Р. Ибрагимова, М. И. Гимадеева, Т. М. Зыонг,
О. О. Сазонов, Р. Р. Мингазов, И. М. Давлетбаева**

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Ключевые слова: сегментированные полиуретаны, металлокомплексная модификация, физико-механические свойства, термомеханическое поведение.

Один из перспективных способов модификации полиуретанов заключается в использовании металлокомплексных соединений, проявляющих способность усиливать межцепные взаимодействия и оказывать влияние на надмолекулярную структуру и прочностные характеристики материала. В работе представлены результаты исследования влияния металлокомплексной системы, получаемой с использованием N,N' -диэтилгидроксиламина и хлорида меди (II) (CuCl_2 -ДЭГА) на физико-механические и структурные характеристики сегментированных полиуретанов (СПУ), синтезированных на основе полиокситетраметилэгликоля, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и 1,4-бутандиола. Для оценки структурных изменений были синтезированы СПУ с низким содержанием жёстких блоков. Результаты механических испытаний показали, что введение CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА в СПУ даже при незначительном его содержании (0,03–0,1 мас.%) приводит к почти двукратному увеличению прочности при разрыве с 15 до 30 МПа, а также существенному повышению удлинения при разрыве с 400 до 1000 %. Этот эффект обусловлен формированием дополнительных координационных связей между ионами меди и уретановыми группами, что усиливает межмолекулярные взаимодействия и способствует более плотной упаковке макромолекул. При повышении содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА свыше 0,5 мас.%, наблюдается постепенное снижение прочностных показателей и уменьшение удлинения при разрыве. Исследование термомеханического поведения показало, что температура начала текучести исходных образцов составляет около 130 °С, тогда как для модифицированных систем (0,03–0,4 мас.% CuCl_2) этот показатель возрастает до 150–170 °С. Рост теплостойкости объясняется увеличением числа координационных взаимодействий, препятствующих тепловому разупорядочению жёстких сегментов. При концентрациях свыше 0,7 мас.% температура текучести снижается до 140 °С, что указывает на существование оптимального содержания металлокомплекса в составе СПУ. Полученные результаты демонстрируют, что модификация СПУ системой CuCl_2 -ДЭГА является эффективным инструментом направленного регулирования свойств полиуретановых материалов, что открывает перспективы их применения в адгезионных покрытиях и инженерных конструкционных материалах.

**A. R. Ibragimova, M. I. Gimadeeva, T. M. Duong,
O. O. Sazonov, R. R. Mingazov, I. M. Davletbaeva**

PHYSICAL-MECHANICAL AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED SEGMENTED POLYURETHANES

Keywords: segmented polyurethanes, metal-complex modification, physico-mechanical properties, thermomechanical behavior.

A promising method for modifying polyurethanes involves the use of metal complexes, which enhance interchain interactions and influence the supramolecular structure and strength properties of the material. This paper presents the results of a study examining the influence of a metal complex system obtained using N,N' -diethylhydroxylamine and copper(II) chloride (CuCl_2 -DEHA) on the physico-mechanical and structural properties of segmented polyurethanes (SPUs) synthesized from polyoxytetramethylene glycol, 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate, and 1,4-butanediol. SPUs with a low content of rigid blocks were synthesized to evaluate the structural changes. Mechanical test results showed that even a small addition of CuCl_2 to the CuCl_2 -DEHA system (0.03–0.1 wt.%) leads to a nearly twofold increase in tensile strength of the SPU from 15 to 30 MPa, as well as a significant increase in elongation at break from 400 to 1000%. This effect is due to the formation of additional coordination bonds between copper ions and urethane groups, which enhances intermolecular interactions and promotes denser packing of macromolecules. With an increase in the CuCl_2 content above 0.5 wt.%, a gradual decrease in strength properties and a decrease in elongation at break are observed. A study of the thermomechanical behavior showed that the yield point of the original samples is approximately 130 °C, while for the modified systems (0.03–0.4 wt.% CuCl_2), this figure increases to 150–170 °C. The increase in heat resistance is explained by the increased number of coordination interactions that prevent thermal disordering of the rigid segments. At concentrations above 0.7 wt.%, the flow temperature decreases to 140 °C, which indicates the existence of an optimal content of the metal complex in the SPU composition. This improves the characteristics of segmented polyurethanes without critically degrading their thermal stability. The obtained results demonstrate that modifying SPU with the CuCl_2 -DEHA system is an effective tool for targeted control of the properties of polyurethane materials, opening up prospects for their application in adhesive coatings and engineering structural materials.

Введение

Полиуретаны занимают одно из ведущих мест среди синтетических полимеров благодаря сочетанию высокой прочности, эластичности, химической

стойкости и способности к регулированию структуры на молекулярном уровне. Особый интерес представляют сегментированные полиуретаны (СПУ), состоящие из чередующихся гибких и жёстких блоков, образующих микрофазовую морфологию. Такое

строение обеспечивает возможность тонкого управления их физико-механическими свойствами за счёт изменения химического состава, длины сегментов, степени их несовместимости и характера межмолекулярных взаимодействий [1-3].

Одним из перспективных направлений модификации полиуретанов является введение металлокомплексных соединений, способных выступать в роли структурообразующих центров, усиливающих межцепные связи. Использование переходных металлов позволяет создавать дополнительные координационные узлы между уретановыми группами, что влияет на степень упорядоченности и прочностные характеристики материала [4-14]. При этом, металлокомплексная модификация полиуретанов нередко сопровождается снижением их термической стабильности, что связывают с нарушением водородных связей уретановых групп и катализом термоокислительной деструкции в присутствии ионов переходных металлов. Введение ионов меди, кобальта и никеля приводит к уменьшению температуры начала термического разложения и снижению остаточной массы после нагрева, что существенно ограничивает практическое применение металлосодержащих полиуретанов.

В наших предыдущих работах [15-18] была исследована металлокомплексная система (МК), полученная с использованием хлорида меди Cu(II) и N,N'-диэтилгидроксиламина (ДЭГА). Система CuCl₂-ДЭГА интересна тем, что способна вступать в координационное взаимодействие с атомами кислорода и азота уретановых групп.

Модификация полиуретанов такими МК позволяет изменять морфологию межфазных границ, плотность упаковки жёстких доменов и характер их взаимодействия с мягкими сегментами, что напрямую определяет физико-механические свойства. Несмотря на значительное число исследований в области металлокомплексных полимеров, влияние системы CuCl₂-ДЭГА именно на сегментированные полиуретаны (СПУ) изучено недостаточно. Это определяет актуальность работы, направленной на изучение закономерностей изменения прочностных и деформационных характеристик СПУ под действием данной МК системы.

В связи с этим особый интерес представляет подход, основанный на введении металлокомплексных систем в предварительно синтезированные и растворённые сегментированные полиуретаны, когда координационное связывание осуществляется преимущественно за счёт уретановых групп жёстких сегментов без вовлечения свободных изоцианатных групп. Такой подход позволяет минимизировать побочные химические реакции и использовать крайне малые количества модификатора, достаточные для инициирования кооперативных структурных перестроек в полимерной матрице.

Целью настоящего исследования является установление влияния содержания системы CuCl₂-ДЭГА на физико-механические свойства и термическое поведение сегментированных полиуретанов различного состава и выявление механизмов структурных изменений, происходящих в процессе металлокомплексной модификации.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали полиокситетраметиленгликоль (ПФ, ММ=1000 г/моль), 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат (МДИ) и 1,4-бутандиол (БД) в качестве удлиняющего агента. Синтез сегментированных полиуретанов осуществляли в двухстадийном режиме: на первой стадии путём взаимодействия ПФ с МДИ при температуре 70–80 °С получали уретановый преполимер, на второй стадии вводили БД и проводили реакцию до достижения требуемой вязкости. Соотношение реагентов варьировали в пределах [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1, 1:3:2 и 1:4:3, что обеспечивало различное содержание жёстких сегментов в полученных СПУ.

Модификацию СПУ осуществляли введением системы CuCl₂-ДЭГА в раствор полиуретана в тетрагидрофуране. Содержание CuCl₂ изменяли от 0,03 до 1,0 мас.%, при этом соотношение CuCl₂:ДЭГА поддерживали эквимолярным. Полученные растворы тщательно перемешивали и отливали на стеклянные подложки, после чего образцы высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем термостатировали при 100 °С в течение 1 ч для удаления остаточных следов растворителя.

Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине Inspekt Mini (Hegewald & Peschke, Германия) при скорости растяжения 50 мм/мин. Толщина образцов составляла 0,4–0,6 мм. Измерялись показатели прочности при разрыве и относительного удлинения. Для анализа термомеханического поведения использовался термомеханический анализатор TMA 402 F (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 3 °С/мин в диапазоне 25–250 °С.

Термогравиметрический анализ проводили на совмещённом термоанализаторе STA-600 (PerkinElmer, США). Образцы массой около 10 мг нагревали в атмосфере азота в диапазоне температур от 25 до 475 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. По кривым ТГА определяли температуру начала термического разложения и величину остаточной массы.

Обсуждение результатов

Результаты механических испытаний (рис. 1-3) показали, что введение системы CuCl₂-ДЭГА даже в незначительных количествах (0,03–0,1 мас.%) приводит к заметному изменению структуры и свойств сегментированных полиуретанов. При таких концентрациях для СПУ, полученного при небольших размерах жёсткого блока (рис. 1) наблюдается почти двукратное увеличение прочности при разрыве — с 15 до 30 МПа, а также существенное повышение эластичности (удлинение при разрыве возрастает с 400 до 1400 %). Этот эффект обусловлен формированием дополнительных координационных связей между ионами меди и функциональными группами уретанового фрагмента, что усиливает межмолекулярные взаимодействия и способствует более плотной упаковке макромолекул.

При дальнейшем увеличении концентрации CuCl₂ (до 0,4 мас.%) достигается оптимум механических характеристик. Вероятно, при этом содержании

формируется наибольшее число стабильных координационных связей, расположенных между жёсткими и мягкими сегментами. Такая структура способствует более равномерному распределению внешних нагрузок и частичному перераспределению деформации за счёт подвижных гибких цепей.

При повышении содержания CuCl_2 свыше 0,5 мас.% наблюдается постепенное снижение прочностных показателей и уменьшение удлинения при разрыве. По-видимому, в этих условиях часть образующихся узлов оказывается неэффективной, что вызывает локальные напряжения и снижает общую прочность плёнок.

Таким образом, наиболее значительное воздействие на физико-механические свойства модификатор CuCl_2 -ДЭГА оказывает на СПУ, полученные при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, то есть при наименьших размерах жёстких сегментов. С практической точки

зрения этот вывод имеет значение так как в этом случае возникает возможность для достижения высоких прочностных характеристик и эластичности использовать в 2-3 раза меньшее количество МДИ за счёт добавления от 0.1 до 0.5 мас.% CuCl_2 -ДЭГА.

Соответственно воздействию металлокомплексной модификации на проявление физико-механических характеристик СПУ, наблюдается аналогичное воздействие и на их термомеханическое поведение. Как было показано выше (рис. 1), уже при низком содержании МК достигается двукратное повышение прочности и трёхкратное увеличение эластичности для образцов СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Согласно кривым термомеханического анализа (рис. 4а), для СПУ, полученного при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 наблюдается низкая температура начала текучести (T_T), соответствующая 130°C.

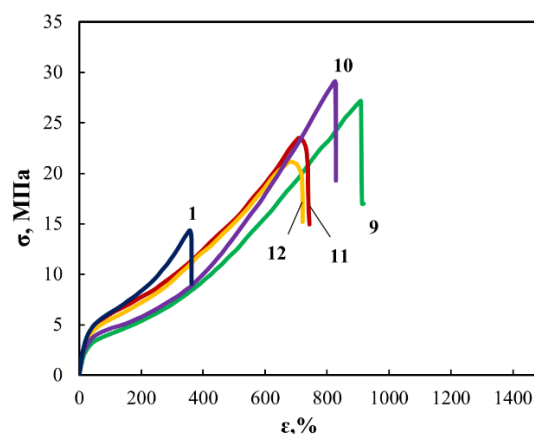
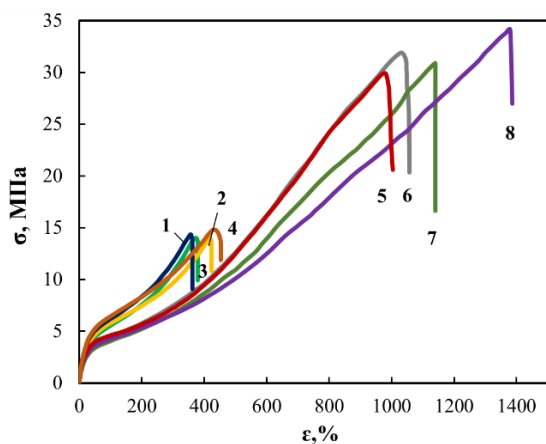


Рис. 1 – Кривые напряжение – деформация для СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА составляет: 0 (1), 0,0025 (2), 0,005 (3), 0,01 (4), 0,03 (5), 0,05 (6), 0,1 (7), 0,4 (8), 0,5 (9), 0,6 (10), 0,7 (11), 1,0 (12) мас.%

Fig. 1 – Stress-strain curves for SPU obtained with [PF]:[MDI]:[BD]=1:2:1. The content of CuCl_2 in the CuCl_2 -DEHA system is: 0 (1), 0,0025 (2), 0,005 (3), 0,01 (4), 0,03 (5), 0,05 (6), 0,1 (7), 0,4 (8), 0,5 (9), 0,6 (10), 0,7 (11), 1,0 (12) by weight.%

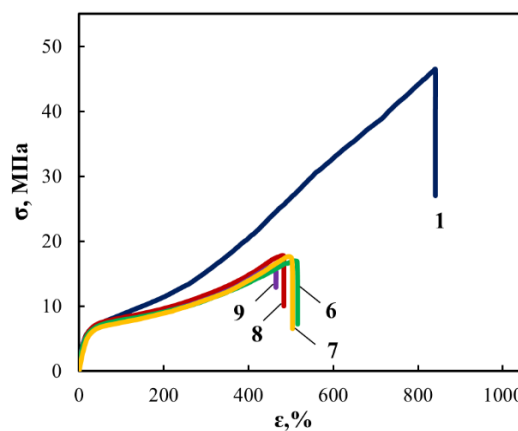
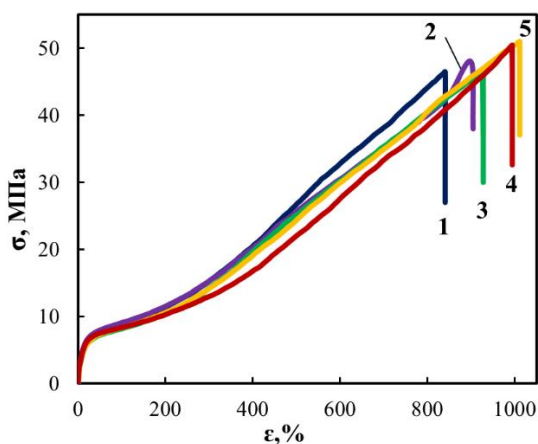


Рис. 2 – Кривые напряжение – деформация для СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2. Содержание CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА составляет: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), мас.%

Fig. 2 – Stress-strain curves for SPU obtained with [PF]:[MDI]:[BD]=1:3:2. The content of CuCl_2 in the CuCl_2 -DEHA system is: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), mas.%

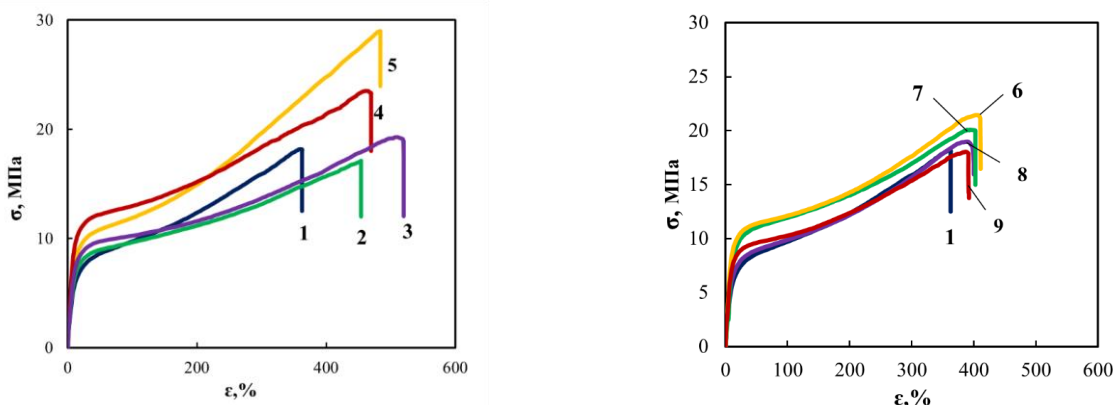


Рис. 3 – Кривые напряжение–деформация для СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3. Содержание CuCl_2 в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,025 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), мас.%

Fig. 3 – Stress-strain curves for SPUs obtained with [PF]:[MDI]:[BD]=1:4:3. The CuCl_2 content in the CuCl_2 - DEHA system is: 0 (1), 0,025 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), wt.%

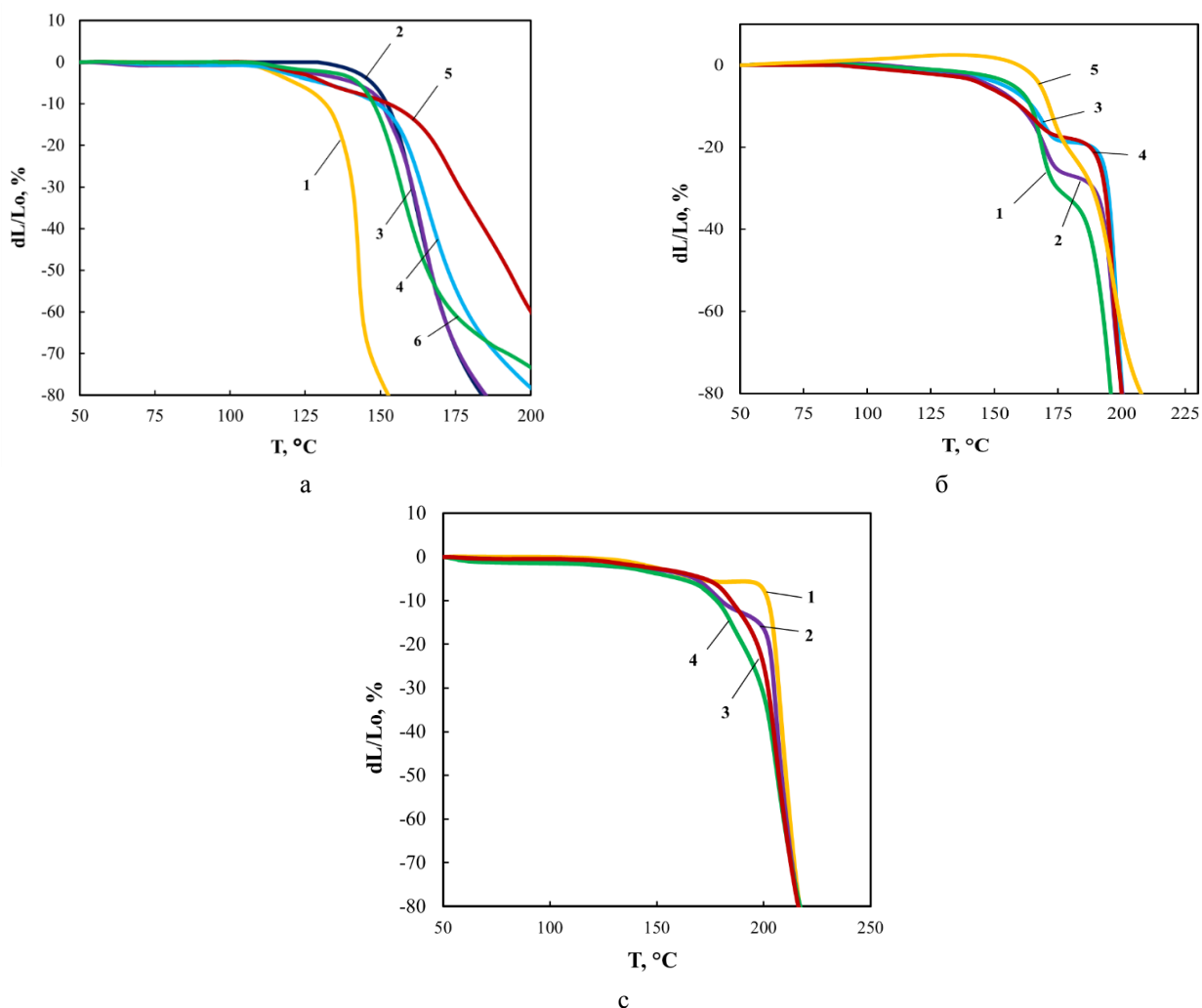


Рис. 4 – Кривые ТМА и ДМА для СПУ, полученных при: (а) [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 в CuCl_2 –ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,4 (5) и 0,7 (6), мас.%; (б) [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2. Содержание CuCl_2 в CuCl_2 –ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), мас.%; (с) [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3. Содержание CuCl_2 в CuCl_2 –ДЭГА: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), мас.%

Fig. 4 – TMA and DMA curves for SPUs obtained at (a) [PF]:[MDI]:[BD]=1:2:1. CuCl_2 content in CuCl_2 -DEHA: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,4 (5) and 0,7 (6), wt.%; (b) [PF]:[MDI]:[BD]=1:3:2. CuCl_2 content in CuCl_2 -DEHA: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), % by weight; (c) [PF]:[MDI]:[BD]=1:4:3. CuCl_2 content in CuCl_2 -DEHA: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), by weight.%

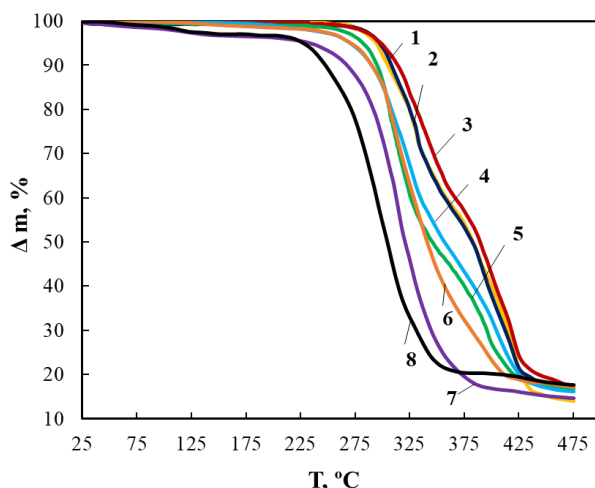


Рис. 5 – Кривые ТГА для СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 и различным содержании CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,2 (5), 0,4 (6), 0,7 (7), 1,0 (8), мас. %

Fig. 5 - TGA curves for SPUs obtained at [PF]:[MDI]:[BD]=1: 2:1 and different CuCl_2 content in the CuCl_2 -DEHA system: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,2 (5), 0,4 (6), 0,7 (7), 1,0 (8), by weight. %

Низкие прочностные характеристики и T_T обусловлены малой протяжённостью жёсткого блока. Металлокомплексное связывание при низком содержании МК ведёт к укрупнению доменов жёстких блоков и, соответственно, возрастанию T_T до 150 °С при содержании 0,03-0,1 мас. % МК и даже до 170 °С при содержании 0,4 мас. % МК (рис. 4а). Дальнейшее повышение содержания МК до 0,7 мас. % сопровождается разрыхлением структуры СПУ и понижением значения T_T .

При повышении протяжённости жёсткого блока, путём синтеза СПУ с мольным соотношением [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2 кривые термомеханического анализа приобретают более сложный характер (рис. 4б).

Так, в области $T=175$ °С при деформации около 35% отчётливо проявляется плечо, которое наиболее вероятно связано с разрушением водородных связей, обуславливающих формирование доменов жёстких блоков. Металлокомплексное связывание ведёт к повышению T_T и понижению деформации до 20%. Полученные результаты подтверждают вовлеченность МК в процессы укрупнения доменов жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

Для СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3, значительное укрупнение размеров жёстких блоков отражается и на форме кривых ТМА (рис. 4с). Для не модифицированного образца СПУ в этом случае T_T достигает 200 °С, а металлокомплексное структурирование СПУ ведёт к некоторому разрыхлению доменов жёстких блоков.

Как было показано в анализе литературных источников, основной проблемой металлокомплексного связывания полиуретанов является заметное понижение их термостабильности. В связи с этим, представляло интерес изучение закономерностей изменения термостабильности сегментированных полиуретанов, модифицированных металлокомплексной системой CuCl_2 -ДЭГА. Согласно кривым термогравиметрического анализа для СПУ (рис. 5) не наблюдается падения термостабильности при модификации полиуретанов системой CuCl_2 -ДЭГА при содержании CuCl_2 в диапазоне 0,03- 0,05 мас. %. При содержании

CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА от 0,1 до 0,4 мас. % термостабильность СПУ немного понижается, но при этом держится на одном уровне. Начало понижения массы образца относительно немодифицированного СПУ в этом случае ниже на 20 °С. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА до 0,7 - 1,0 мас. % уже сопровождается значительным понижением термостабильности СПУ. По мере ухудшения термостабильности с уменьшением содержания МК до 0,7 мас. % коксовый остаток также имеет тенденцию к понижению. Тем не менее, при достижении 1 мас. % МК коксовый остаток повышается.

Выводы

Таким образом, проведённые исследования подтвердили, что введение металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА в состав сегментированных полиуретанов оказывает выраженное влияние на их физико-механические свойства. Установлено, что при низких концентрациях CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА (0,03–0,4 мас. %) происходит значительное улучшение прочности, эластичности и теплостойкости модифицированных СПУ вследствие образования координационных связей между ионами меди и уретановыми группами, приводящих к формированию более плотной и устойчивой пространственной структуры. При увеличении содержания CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА выше 0,4 мас. % наблюдается снижение прочностных характеристик, теплостойкости и термостабильности, что указывает на существование оптимального содержания металлокомплекса в составе СПУ. Полученные результаты позволяют рассматривать систему CuCl_2 -ДЭГА как эффективный модифицирующий агент, обеспечивающий направленное регулирование эксплуатационных характеристик сегментированных полиуретанов, что имеет практическое значение для создания новых прочных и эластичных материалов конструкционного и защитного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 25-23-00003.

Литература

1. Yang C.Z., Zhang X., O'Connell E.M., Goddard R.J., Cooper S.L. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51(2), 365–374.
2. Zou F., Chen H., Chen S., Zhuo H. J. Mater. Sci., 2019, 54(6), 5136–5148.
3. Lee H.T., Tsou C.H., Jou C.H., Huang F.C., Wang M.L., Suen M.C. Polym. Bull., 2014, 71(11), 2749–2767.
4. Sun A., Guo W., Zhang J., Li W., Liu X., Zhu H., Wei L. Polymers, 2019, 11(8), 1320.
5. Lin C., Sheng D., Liu X., Xu S., Ji F., Dong L., Yang Y. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2019, 57(22), 2228–2234.
6. Moroi G. React. Funct. Polym., 2008, 68(1), 268–283.
7. Moroi G.N. Polym. Degrad. Stab., 2010, 95(3), 289–297.
8. Moroi G., Ciobanu C. Polym. Degrad. Stab., 2002, 78(2), 287–293.
9. Moroi G.N. Macromol. Symp., 2009, 279(1), 29–40.
10. Moroi G.N. J. Polym. Res., 2012, 19(12), 18.
11. Lu H., Lu C., Huang W.M., Leng J. Smart Mater. Struct., 2015, 24(3), 035018.
12. Lu H., Lu C., Huang W.M., Leng J. Smart Mater. Struct., 2016, 25(10), 105003.
13. Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N., Shtompel V., Grischuk O. Macromol. Symp., 2006, 243(1), 247–260.
14. Nizelskii Y., Kozak N. J. Macromol. Sci. Part B: Phys., 2007, 46(1), 97–110.
15. Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A., Rakhmatullina A.P. Macromol. Symp., 1996, 10, 87–90.
16. Davletbaeva I.M., Zaripov I.I., Karimullin R.R., Gumerov A.M., Davletbaev R.S., Burmakina G.V. Polym. Sci. Ser. B., 2017, 59(1), 57–67.
17. Davletbaeva I.M., Pyataev A.V., Kalachev K.E., Sadykov E.K., Manapov R.A. Polym. Sci. Ser. A., 2006, 48(6), 612–617.
18. Davletbaev R.S., Davletbaeva I.M., Deberdeev R.Ya., Zaripov I.I., Kayumov M.N., Gumerova O.R. Russ. J. Appl. Chem., 2014, 87(6), 861–868

References

1. Yang C.Z., Zhang X., O'Connell E.M., Goddard R.J., Cooper S.L. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51(2), 365–374.
2. Zou F., Chen H., Chen S., Zhuo H. J. Mater. Sci., 2019, 54(6), 5136–5148.
3. Lee H.T., Tsou C.H., Jou C.H., Huang F.C., Wang M.L., Suen M.C. Polym. Bull., 2014, 71(11), 2749–2767.
4. Sun A., Guo W., Zhang J., Li W., Liu X., Zhu H., Wei L. Polymers, 2019, 11(8), 1320.
5. Lin C., Sheng D., Liu X., Xu S., Ji F., Dong L., Yang Y. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2019, 57(22), 2228–2234.
6. Moroi G. React. Funct. Polym., 2008, 68(1), 268–283.
7. Moroi G.N. Polym. Degrad. Stab., 2010, 95(3), 289–297.
8. Moroi G., Ciobanu C. Polym. Degrad. Stab., 2002, 78(2), 287–293.
9. Moroi G.N. Macromol. Symp., 2009, 279(1), 29–40.
10. Moroi G.N. J. Polym. Res., 2012, 19(12), 18.
11. Lu H., Lu C., Huang W.M., Leng J. Smart Mater. Struct., 2015, 24(3), 035018.
12. Lu H., Lu C., Huang W.M., Leng J. Smart Mater. Struct., 2016, 25(10), 105003.
13. Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N., Shtompel V., Grischuk O. Macromol. Symp., 2006, 243(1), 247–260.
14. Nizelskii Y., Kozak N. J. Macromol. Sci. Part B: Phys., 2007, 46(1), 97–110.
15. Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A., Rakhmatullina A.P. Macromol. Symp., 1996, 10, 87–90.
16. Davletbaeva I.M., Zaripov I.I., Karimullin R.R., Gumerov A.M., Davletbaev R.S., Burmakina G.V. Polym. Sci. Ser. B., 2017, 59(1), 57–67.
17. Davletbaeva I.M., Pyataev A.V., Kalachev K.E., Sadykov E.K., Manapov R.A. Polym. Sci. Ser. A., 2006, 48(6), 612–617.
18. Davletbaev R.S., Davletbaeva I.M., Deberdeev R.Ya., Zaripov I.I., Kayumov M.N., Gumerova O.R. Russ. J. Appl. Chem., 2014, 87(6), 861–868.

© **А. Р. Ибрагимова**, аспирант кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, alisa_d17@mail.ru; **М. И. Гимадеева** – магистрант кафедры ТСК, КНИТУ, m.gimadeeva@mail.ru; **Т. М. Зьонг** – аспирант кафедры ТСК, КНИТУ; **Р. Р. Мингазов** – аспирант кафедры Материаловедение и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры ТСК, КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **A. R. Ibragimova** – PhD-student at the Department of Synthetic Rubber Technology (SRT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, alisa_d17@mail.ru, **M. I. Gimadeeva** – Master-student at the SRT department, KNRTU, m.gimadeeva@mail.ru; **T.M. Duong** – PhD-student at the SRT department, KNRTU; **R. R. Mingazov** – PhD-student at the Department of Material Science and Technology of Materials, Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia; **O. O. Sazonov** – Associate Professor of the SRT department, KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **I. M. Davletbaeva** – Professor of the SRT department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 18.12.25.

Дата принятия рукописи в печать – 28.01.26.