

На правах рукописи



Зыонг Тхи Май

**МОДИФИКАЦИЯ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ
КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Давлетбаева Ильясия Муллаяновна

Официальные оппоненты:

Амиров Рустэм Рафаэлевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кафедра неорганической химии, заведующий;

Данилов Владимир Александрович, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, доцент.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)

Защита диссертации состоится «17» июня 2026 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (*полностью*), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=584175>

Автореферат разослан ___ апреля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Металлокомплексное связывание полимеров является перспективным направлением в связи с возможностью оказывать влияние на их технические свойства. Основной проблемой здесь является создание условий для закрепления ионов металла в полимерной матрице. Для этого полимер должен содержать способные вступать в координационное взаимодействие функциональные структурные элементы. Перспективными объектами для металлокомплексного структурирования с точки зрения областей применения, возможности многократной переработки и влияния на надмолекулярную структуру являются сегментированные полиуретаны (СПУ). СПУ могут быть использованы в качестве термоэластопластов или в растворённом состоянии. В литературе встречаются многочисленные исследования, направленные на синтез металлокоординированных полиуретанов (МКПУ). В большей части этих работ для внедрения ионов щелочноземельных и переходных металлов используют полимерные матрицы, предварительно функционализированные карбоксилат-анионами, пиридином в боковых ответвлениях, краун-эфирами, фрагментами Шиффовых оснований и т.п. Полученные таким образом МКПУ обладают повышенной гибкостью, пониженной температурой стеклования и повышенной растворимостью. Известные до настоящего времени МКПУ в основном проявляют свойства диэлектриков. Следует отметить, что несмотря на введение в полиуретаны ионов переходных металлов очень мало работ, в которых было достигнуто повышение их электропроводности. В последние годы полимерные материалы с пониженным поверхностным и объёмным электрическим сопротивлением представляют значительный интерес для электронной, электротехнической, химической, нефтегазовой, горнодобывающей и упаковочной промышленности. Особое внимание уделяется антистатическим материалам, предназначенным для предотвращения накопления и неконтролируемого разряда статического электричества, способного приводить к повреждению чувствительных электронных компонентов, возникновению пылевого загрязнения, ухудшению эксплуатационных характеристик изделий, а также к пожаро- и взрывоопасным ситуациям. В этой связи перспективным направлением является разработка антистатических материалов на основе металлокоординированных сегментированных полиуретанов (МСПУ), сочетающих высокие физико-механические характеристики, эластичность и технологичность переработки с возможностью целенаправленного регулирования электрофизических свойств.

В работах [1,2], проведенных ранее на кафедре ТСК КНИТУ, с использованием хлорида меди (II) (CuCl_2) и N,N'-диэтилгидроксиламина (ДЭГА) была получена металлокомплексная система (МК), которая была использована и исследована в реакциях с изоцианатами при синтезе МКПУ. Выбор CuCl_2 и ДЭГА был обусловлен их способностью вступать во

взаимодействие, сопровождаемое окислительно-восстановительными реакциями, а механизм повышенной электропроводности МКПУ – опосредованным сложноэфирными фрагментами уретановой группы обменом электронами между ионами меди, находящимися в двух степенях окисления ($\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}$) в составе МК. При этом, не было исследовано влияние изменения мольной доли ДЭГА относительно CuCl_2 на свойства структурируемых с их использованием полиуретанов. Не проводились также исследования координационного связывания системой CuCl_2 -ДЭГА полиуретанов, не содержащих свободных изоцианатных групп.

Целью настоящей работы явилась разработка модифицированных металлокомплексной системой CuCl_2 -ДЭГА сегментированных полиуретанов с улучшенными прочностными характеристиками и пониженным удельным объёмным электрическим сопротивлением.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**:

- Исследование влияния мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ на полноту взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА и на электрофизические свойства как металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА (МК), так и СПУ, синтезированных в условиях структурирующего воздействия МК (МСПУ).
- Исследование надмолекулярной организации сегментированных полиуретанов (РМСПУ), полученных путём растворения СПУ в тетрагидрофуране, последующего введения в раствор СПУ металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и формирования плёночных образцов.
- Исследование термостабильности, электрофизических, физико-механических и термомеханических характеристик МСПУ и РМСПУ.

Объектами исследования явились металлокомплексная система, полученная с использованием CuCl_2 и ДЭГА; сегментированные полиуретаны, синтезированные на основе полиокситетраметилэгликоля (полифурит, ПФ, $\bar{M}_n=1000$ г/моль) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ); сегментированные полиуретаны, синтезированные в условиях структурирующего воздействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и полученные путём введения в раствор СПУ системы CuCl_2 -ДЭГА.

Методы и методология исследования. Для исследования металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА, МСПУ и РМСПУ, использовались методы инфракрасной спектроскопии, электронной спектроскопии, динамического светорассеяния. Электрофизические свойства МК, МСПУ, РМСПУ изучали путем измерения удельного объемного электрического сопротивления и частотной зависимости тангенса угла

[1] Давлетбаева И.М. Реакция изоцианатов с системой $\text{CuCl}_2 - \text{N}_2\text{N}'$ -диэтилгидроксиламин / И.М. Давлетбаева, А.И. Исмагилова, К.А. Тютко, Г.В. Бурмакина, А.И. Кузаев // Журнал общей химии - 1998 - Т.68, № 6 - С. 1021-1027.

[2] Давлетбаева И.М. Электрические свойства полиуретановых металлокомплексов / И.М. Давлетбаева, В.В. Парфенов, В.П. Дорожкин, П.А. Кирпичников // Высокомолекулярные соединения, Серия А - 1989 - Т.31, №6 - С. 1215-1220.

диэлектрических потерь. Термическое поведение полиуретанов изучали с использованием термомеханического (ТМА), динамически механического анализов (ДМА) и путем измерений температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Для установления термической стабильности полиуретанов использовался термогравиметрический анализ (ТГА). Механические свойства полиуретанов определялись по соответствующим. Морфологию поверхности полиуретанов исследовали с использованием атомно-силовой микроскопии и измерения контактного угла смачивания.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современного оборудования, согласованностью полученных экспериментально результатов и многократной воспроизводимостью результатов исследований.

Научная новизна работы. Установлено, что воздействие малых количеств МК как на электрофизические, так и на физико-механические свойства сегментированных полиуретанов обусловлено возникновением значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ и РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

Теоретическая значимость работы. Показана возможность направленного влияния на надмолекулярную организацию, физико-механические и электрофизические характеристики сегментированных полиуретанов путём их модификации малыми количествами металлокомплексной системы, полученной с использованием хлорида меди и восстановителя N,N'-диэтилгидроксиламина.

Практическая значимость работы заключается в том, что способные эффективно отводить статическое электричество СПУ востребованы в составе дорожек скольжения надувных трапов самолетов и покрытий для компонентов спасательного эвакуационного оборудования в связи с трением материалов по рабочей поверхности.

Положения, выносимые на защиту:

- Влияние мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ на полноту взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА и на электрофизические свойства как металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА, так и СПУ, синтезированных в условиях структурирующего воздействия МК.
- Воздействие МК на термостабильность, электрофизические, физико-механические и термомеханические характеристики сегментированных полиуретанов, синтезированных в условиях структурирующего воздействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и полученных путём введения в раствор СПУ металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА.

- Надмолекулярная организация сегментированных полиуретанов, модифицированных малыми дозами металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях: XIX международной научно-практической конференция Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения, Нальчик 2023; IX всероссийской Каргинской конференция «Полимеры – 2024» Москва; XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров 2024, Самара; XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии 2024, Федеральная территория «Сириус»; международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения - 2024 "Энергетика и цифровая трансформация" (Казань 2024); IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов Актуальные проблемы науки о полимерах, Казань, 2024; II Всероссийской конференции с международным участием МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024, Казань; Всероссийской конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» 2025, Казань.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ». Работа выполнена при финансовой поддержке РФН, проект № 25–23–00003.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 13 научных публикациях, в том числе: 3 статьях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьях, индексируемых в системе WoS и 8 тезисов докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора состоит в проведении синтеза металлокомплексной системы и модифицированных сегментированных полиуретанов, изготовлении образцов и проведение исследований их свойств, анализ полученных результатов исследований, подготовку публикаций и докладов на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников (157 наименования). Работа изложена на 125 страницах, включает 48 рисунков и 5 таблиц.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения»: п. 2, в части: Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм; п. 3, в части: Структурная модификация полимеров; п. 9, в части: Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В данной работе для координационного связывания использовались СПУ, полученные на основе ПФ и в качестве жесткого блока МДИ, удлиненного 1,4-бутандиолом (БД) (Рис. 1). В отличие от проведенных ранее исследований МК вводился в состав СПУ на конечной стадии синтеза, то есть в условиях отсутствия в расплаве или растворе СПУ свободных изоцианатных групп. В этом случае в макромолекулярной структуре СПУ способностью к координационному связыванию могут обладать только сложноэфирные фрагменты уретановой группы. Простая эфирная группа, входящая в состав ПФ, такой способностью не обладает.

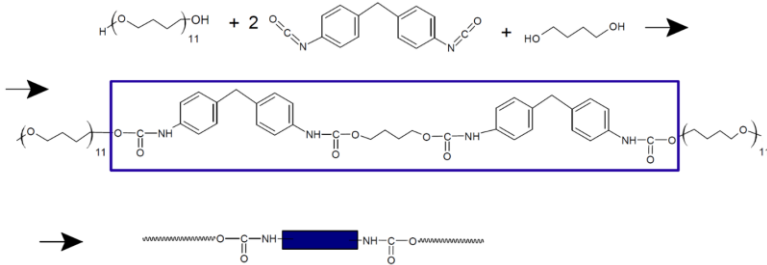


Рисунок 1 – Образование СПУ

Источником иона переходного металла служил хлорид меди (II) (CuCl₂). Для взаимодействия с CuCl₂ использовался органический восстановитель N,N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА). Выбор CuCl₂ и ДЭГА обусловлен их способностью вступать в окислительно-восстановительные реакции и высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам меди.

С использованием электронной спектроскопии было установлено, что ионы хлора выводят из реакционной сферы часть ионов меди (II) (около 10%) и стабилизируют их в исходной степени окисления в результате образования плоскокватратного комплекса [CuCl₄]²⁻. Плоскокватратные комплексы [CuCl₄]²⁻ обладают высокой устойчивостью. Стабилизация части ионов меди в степени окисления (II) является критически необходимой для формирования обменных взаимодействий Cu(II) ↔ Cu(I) в составе МК и скачкообразного повышения электропроводности модифицированных ими полиуретанов. Использование CuCl₂ для модификации СПУ оказалось затруднительным в связи с тем, что хлорид меди не растворяется в компонентах уретанобразующей системы.

Для точного подбора органического растворителя, используемого для получения растворов СПУ, и обоснования использования CuCl₂ в качестве базового соединения переходного металла для получения МК как модификатора для СПУ, были проведены исследования состояния CuCl₂ в различных средах. В среде тетрагидрофурана ТДФ с CuCl₂ вступает только в опосредованные сольватацией молекулами растворителя координационные

взаимодействия. Изоцианатные группы 2,4-толуилендиизоцианата, согласно проведённым ИК-спектроскопическим исследованиям, остаются в системе CuCl_2 – ТДИ – ТГФ в исходном непрореагировавшем состоянии. Этот вывод является важным и позволяет предполагать, что в случае использования ТГФ в качестве растворителя для СПУ следует ожидать участия МК только в координационном взаимодействии с группами, содержащими электронодонорные атомы.

1. Исследование взаимодействия CuCl_2 с N,N'-диэтилгидроксиламином

С использованием ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие CuCl_2 с ДЭГА при различном их мольном соотношении и установлено, что CuCl_2 взаимодействует с ДЭГА в эквимольных количествах. Для подтверждения этого вывода были проведены измерения удельного объёмного электрического сопротивления (ρ_v) для металлокомплексной системы CuCl_2 –ДЭГА, полученной в диапазоне соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ от 0,25 до 1,5 (рис. 2). На графике наблюдается уменьшение ρ_v , практически в 1000 раз по мере увеличения мольной доли CuCl_2 в соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ до значения 1,0. При дальнейшем повышении мольной доли CuCl_2 в соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ до значения 1,5 темпы понижения ρ_v заметно уменьшаются.

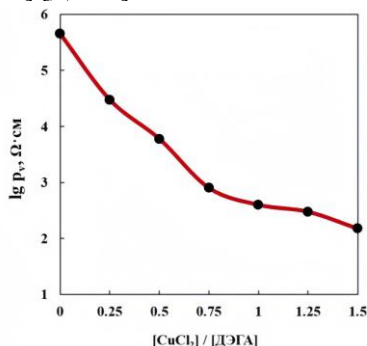
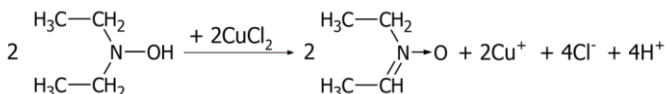


Рисунок 2 – Зависимость $\lg \rho_v$ (Ом·см) для системы CuCl_2 –ДЭГА от мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$

Структура ДЭГА претерпевает существенные изменения в ходе окислительно-восстановительного взаимодействия с участием CuCl_2 , вероятнее всего, трансформируясь в структуру, содержащую нитрон.



2 Координационное связывание сегментированных полиуретанов в процессе их синтеза

Для синтеза сегментированных полиуретанов, модифицированных системой CuCl_2 –ДЭГА (МСПУ), был использован ПФ в качестве гибкоцепной

составляющей, в качестве симметричного диизоцианата был использован МДИ, а в качестве удлинителя цепи использовался 1,4-бутандиол (БД). Увеличение размеров жёсткого блока достигалось путём изменения мольного соотношения [ПФ]:[МДИ]:[БД]. Наименьшие размеры жёсткого блока достигаются при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Для увеличения протяжённости жёстких сегментов повышали мольный избыток МДИ и БД относительно ПФ в следующем порядке: [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2, 1:4:3. Согласно проведённым в диссертационной работе измерениям, увеличение протяжённости жёсткого блока ведёт к повышению значений ρ_v , практически в десять раз. В связи с тем, что наиболее низкие значения ρ_v достигаются для МСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, большая часть исследований была проведена с использованием МСПУ, полученных при этом соотношении компонентов.

Были проведены исследования влияния мольного соотношения [CuCl₂]:[ДЭГА] в составе металлокомплексной системы CuCl₂ –ДЭГА на удельное объёмное электрическое сопротивление МСПУ, полученных с её использованием. Оказалось, что наименьшие значения ρ_v достигаются при [CuCl₂]:[ДЭГА]=1:1 (рис. 3). Таким образом нитрон, координационно-связанный ионами Cu(I) в составе CuCl₂-ДЭГА и остаточное количество меди в степени окисления Cu(II) является ключевым элементом реакционных процессов, обуславливающих понижение ρ_v МСПУ. Дальнейшие исследования велись с использованием системы CuCl₂–ДЭГА, полученной при [CuCl₂]:[ДЭГА]=1:1.

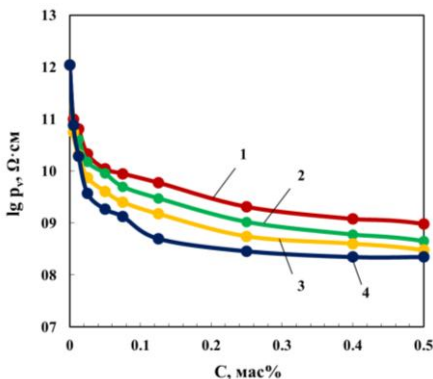


Рисунок 3 – Зависимости $\lg \rho_v$ (Ом·см) для МСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 от содержания CuCl₂, введённого в составе системы CuCl₂ –ДЭГА. Мольное соотношение [CuCl₂]:[ДЭГА] = 0,25 (1), 0,5 (2), 0,75 (3), 1,0 (4)

Следует отметить, что для всех приведённых зависимостей наименьшие значения ρ_v достигаются при низком содержании в составе блочного МСПУ хлорида меди, введённого в составе системы CuCl₂–ДЭГА, которое находится в области 0,1-0,5 мас.%. Изменение ρ_v является скачкообразным, а сами значения ρ_v увеличиваются в 1000–5000 раз. Для дальнейшего исследования электрофизических свойств полученных полиуретановых материалов были измерены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') от частоты для СПУ и МСПУ.

Согласно данным, приведённым на рисунке 4, металлокомплексное связывание оказывает заметное воздействие на частотные зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ' для МСПУ. Так, для не модифицированного СПУ наблюдаются очень низкие значения $\text{tg}\delta$ и ϵ' даже в области очень низких частот. При этом, использование системы CuCl_2 –ДЭГА даже при таком низком содержании как 0,1 мас.%, приводит к проявлению значительных релаксационных переходов для МСПУ. Так как в области частот $f = 10^4$ – 10^5 Гц начинает уменьшаться вклад различных видов объемно-зарядной поляризации можно судить о значительных ориентационных процессах, индуцируемых координационным связыванием в полимерной матрице МСПУ.

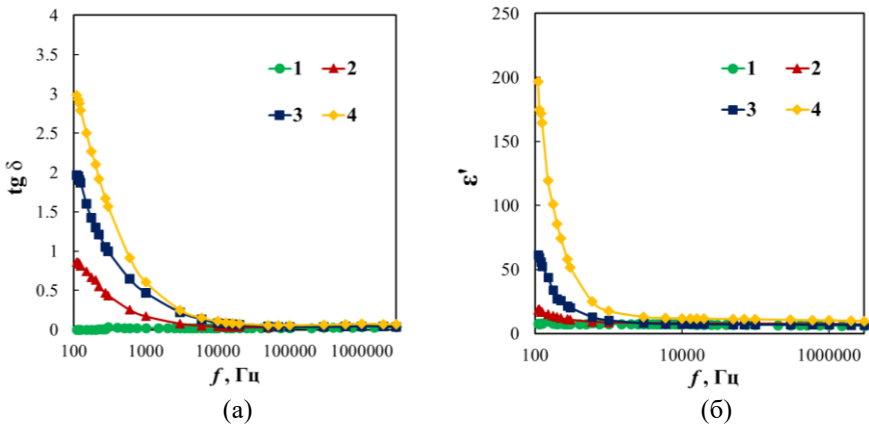


Рисунок 4 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') от частоты для МСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 при различном содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА. $[\text{CuCl}_2] = 0$ (1), 0,1 (2), 1,0 (3), 2,0 (4) мас.%

Наблюдаемые эффекты начинаются, когда содержание хлорида меди в составе МСПУ при пересчёте на мольную долю относительно содержания МДИ находится в области $[\text{CuCl}_2]:[\text{МДИ}] = 1:100$. То есть, резкое падение значений ρ_v , $\text{tg}\delta$ и ϵ' при 0,1 мас.% CuCl_2 относительно немодифицированного СПУ не может быть обусловлено только химическими взаимодействиями. Координационный узел связи, образованный системой CuCl_2 –ДЭГА, создает центр притяжения и приводит к ориентации взаимодействующих диполей. Взаимодействия в результате кооперативного эффекта приводят к ориентации и самоорганизации макромолекул относительно друг друга, усилению когезионного взаимодействия и улучшению процессов сегрегации жестких блочных доменов и микрофазного разделения в МСПУ, исследованных в данной работе.

Для СПУ, полученного без использования системы CuCl_2 –ДЭГА значение температуры перехода в вязкотекучее состояние (T_T) находится в

области 160 °С, однако начало деформации образца наблюдается уже при 70°С. Структурирование сегментированных полиуретанов с использованием системы CuCl_2 -ДЭГА в интервале 0,1-1,0 мас.% по содержанию CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА ведёт к повышению значения T_T для МСПУ до 185 °С. Наибольшие значения T_T наблюдаются при содержании модификатора 0,5 мас.%. Такое значительное от 160 °С до 185 °С повышение значений T_T при низком содержании CuCl_2 -ДЭГА не может быть объяснено только химическими и донорно-акцепторными взаимодействиями, возникающими при структурировании СПУ металлокомплексной системой. Полученные с использованием ТМА и ДМА результаты согласуются с проведёнными выше электрофизическими исследованиями, позволившими сделать заключение о значительных ориентационных процессах в полимерной матрице МСПУ, индуцируемых координационным связыванием. При увеличении содержания CuCl_2 в МСПУ до 2,0 мас.% температура перехода в вязкотекучее состояние снижается до 120 °С (рис. 5). Это обстоятельство свидетельствует о том, что воздействие CuCl_2 -ДЭГА на сегментированные полиуретаны с низким содержанием МК приводит к усилению сегрегации жестких блоков и, соответственно, их микрофазного разделения. С другой стороны, относительно высокое содержание металлокомплексной системы приводит к нарушению процессов сегрегации жестких блоков и, соответственно, их микрофазного разделения.

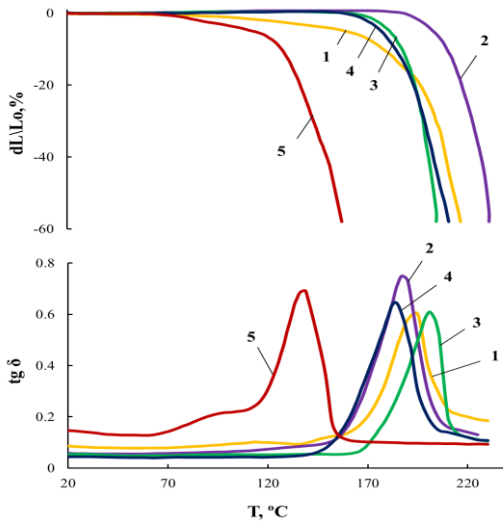


Рисунок 5 – Кривые ТМА (а) и ДМА (б) для МСПУ, полученных на основе $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ при различном содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА. $[\text{CuCl}_2] = 0$ (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) и 2,0 (5) мас.%

Для МСПУ не наблюдается снижения термостабильности при модификации полиуретанов CuCl_2 -ДЭГА в диапазоне 0,1–0,5 мас.% (рис. 6). Дальнейшее увеличение содержания CuCl_2 -ДЭГА до 1,0 мас.% уже сопровождается снижением термостабильности МСПУ.

Таблица 1 - Характеристики термостабильности для МСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 с различным содержанием CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА.

CuCl_2 -ДЭГА. [CuCl_2], мас.%	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
0	290	306	381
0,1	300	310	375
0,5	295	310	380
1,0	282	295	360

Для МСПУ были также измерены значения твёрдости по Шору. Для МСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 значение твёрдости составило 83 у.е., при модификации 0,1 мас.% CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА твёрдость возрастает до 92 у.е. Для МСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2 значение твёрдости составило 93 у.е., при модификации 0,1 мас.% CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА твёрдость возрастает до 95 у.е.

3 Координационное связывание сегментированных полиуретанов путём взаимодействия системы CuCl_2 -ДЭГА с СПУ в ТГФ

Были определены размеры частиц СПУ и МСПУ, полученных путём взаимодействия металлокомплексной системы (МК) CuCl_2 -ДЭГА с СПУ в среде ТГФ. Для исследования использовались СПУ с наименьшей протяжённостью жёсткого ароматического сегмента, то есть полученные при [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1. Оказалось, что размеры частиц СПУ в ТГФ составляют 36 нм (рис. 6). Использование 0,1 мас.% CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА приводит к значительному укрупнению частиц РМСПУ до 312 нм. При этом, так же, как и для исходного образца СПУ распределение по размерам частиц остаётся относительно широким. Полученные данные позволяют заключить, что система CuCl_2 -ДЭГА выполняет функцию связующего звена между макроцепями СПУ, приводя к значительному их укрупнению. О том, что МК связывание оказывает значительное влияние на макромолекулярную организацию СПУ в среде ТГФ можно судить по тому обстоятельству, что дальнейшее повышение содержания CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА до 0,25 мас.% не приводит к дальнейшему возрастанию размеров частиц МСПУ, но является причиной значительного сужения самого распределения по размерам частиц. Это означает, что в этих условиях даже наименее протяжённые макромолекулы СПУ вовлекаются в общую сферу воздействия системы CuCl_2 -ДЭГА на СПУ. Полученный результат измерений даёт основание для утверждения, что воздействие системы CuCl_2 -ДЭГА на СПУ приобретает кооперативный характер. При дальнейшем повышении содержания CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА до значения 0,5 мас.% распределение становится ещё более узким, но размеры частиц падают до 217 нм, подтверждая не аддитивный характер воздействия CuCl_2 -ДЭГА системы на

СПУ. При содержании CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА, составляющем 1,0 мас.% наблюдается дальнейшее падение размера частиц до 20 нм, который оказался меньшим в сравнении с не модифицированным СПУ, но при этом значительно сужается распределение по размерам частиц для полученных в этих условиях РМСПУ. То есть, при относительно высоком содержании CuCl_2 в составе системы CuCl_2 -ДЭГА, в СПУ возрастает количество центров координационного связывания, которые «растаскивают» макромолекулы в сферы их собственного влияния, результатом чего явилось наблюдаемое уменьшение их размеров, но возникновение одинаковых по размерам надмолекулярных структур.

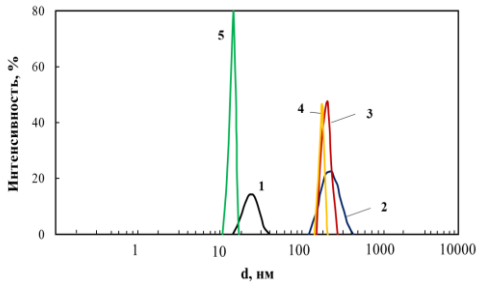


Рисунок 6 – Распределение по размерам частиц для РМСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1 в ТГФ. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА составляет: 0 (1), 0,1 (2), 0,25 (3), 0,5 (4), 1,0 (5) мас.%

Закономерности изменения размеров частиц РМСПУ от содержания МК находят свой отклик и в закономерностях изменения их физико-механических свойств. Наряду с изменением содержания МК в составе РМСПУ было исследовано влияние на физико-механические свойства РМСПУ и содержание жестких сегментов, путём увеличения в составе СПУ мольной доли МДИ, удлинённого с использованием БД. Наиболее значимое воздействие наблюдается для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, то есть при самом допустимом низком содержании жёстких блоков (рис. 7).

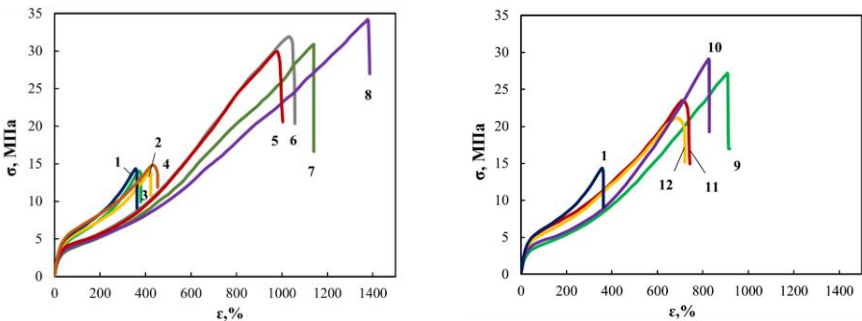


Рисунок 7 – Кривые напряжение – деформация для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА составляет: 0 (1), 0,0025 (2), 0,005 (3), 0,01 (4), 0,03 (5), 0,05 (6), 0,1 (7), 0,4 (8), 0,5 (9), 0,6 (10), 0,7 (11), 1,0 (12) мас.%

Аналогично скачкообразному росту размеров частиц РМСПУ, для полученной серии РМСПУ происходит практически скачкообразный рост значений условной прочности при разрыве (с 15 до 30 МПа) и предельного удлинения при разрыве (с 400 до 1000 %) при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА, составляющем 0,03 – 0,1 мас.%. Наибольшие значения прочности достигают 35 МПа, а удлинения при разрыве 1400 % при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА, составляющем 0,4 мас.%. Такое значительное повышение прочности РМСПУ при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА в диапазоне 0,03-0,1 мас.% может быть обусловлено укрупнением жестких ароматических блоков под воздействием МК. В свою очередь, это ведёт к значительным процессам сегрегации гибкого и жёсткого блока. Обособление в собственную микрофазу гибкого сегмента и усиление процессов микрофазового разделения создаёт больше возможности для проявления эластичности РМСПУ. Напротив, дальнейшее увеличение количества CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 -ДЭГА до 0,75 мас.% приводит к понижению как условной прочности при разрыве, так и эластичности при механическом разрушении образца, которые тем не менее превышают механические характеристики не модифицированного образца СПУ. С повышением содержания МК в составе РМСПУ идёт обратный процесс, то есть происходит уменьшение степени сегрегации жёстких и гибких блоков в РМСПУ.

Увеличение размеров жёстких сегментов путём изменения состава СПУ с [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 до [ПФ]:[МДИ]:[БД]=(1:3:2) - (1:4:3) (рис. 8–9) так же приводит к повышению прочности и удлинению при разрыве образцов. Однако, в условиях высокого содержания жёстких сегментов закономерности изменения прочности и предельного удлинения при разрыве отличаются от таковых для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Так, для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2, наблюдается увеличение прочности и удлинения при разрыве образцов, но улучшение прочностных характеристик не является сильно выраженным в сравнении с РМСПУ, полученными при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1.

Уменьшение воздействия МК на механические характеристики РМСПУ, полученных при высоком содержании жесткого сегмента, является предсказуемым так как чем больше размер жёсткого блока, тем выше содержание уретановых групп. Уретановые группы склонны к водородному связыванию, которое и является причиной укрупнения жёстких сегментов. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 в составе РМСПУ до 0,5 мас.% приводит к критически низкому относительно не модифицированного образца СПУ понижению значений прочности и удлинения при разрыве. Наблюдаемое явление имеет значение для понимания механизма воздействия МК на СПУ. То есть связывание МК с СПУ осуществляется посредством уретановой группы, а внедрение их в относительно большом количестве начинает препятствовать реализации объединения жёстких сегментов за счёт водородного связывания между уретановыми группами. Наиболее прочными из изученного ряда оказались СПУ, полученные при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2 (рис. 8).

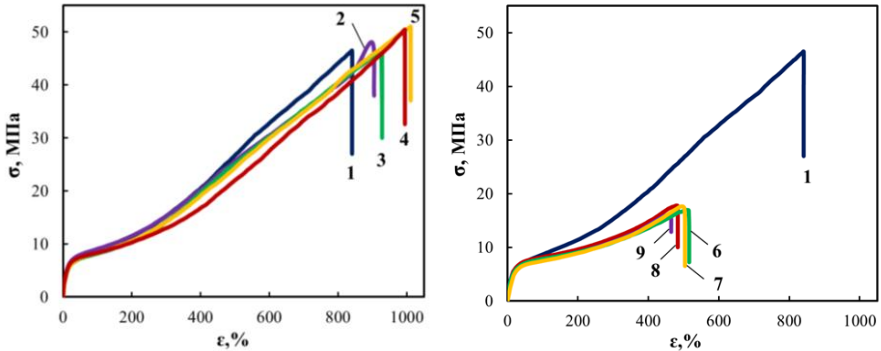


Рисунок 8 – Кривые напряжение – деформация для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.07 (4), 0.1 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 1.0 (9), мас.%

Повышение содержания жёсткого блока путём увеличения избытка МДИ до соотношения [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3 ведёт к понижению условной прочности при разрыве и эластичности СПУ (рис. 9). Это объясняется превышением вклада общей протяжённости жёсткого блока относительно гибкоцепной составляющей, которым является ПФ с относительно низкой молекулярной массой ($M=1000$ г/моль). Однако, даже в случае такого СПУ металлокомплексная модификация оказывается причиной повышения прочности и эластичности РМСПУ, которое носит экстремальную зависимость от содержания МК (рис. 9). Необходимо отметить, что металлокомплексная модификация СПУ не приводит к изменениям значений остаточного удлинения при разрыве.

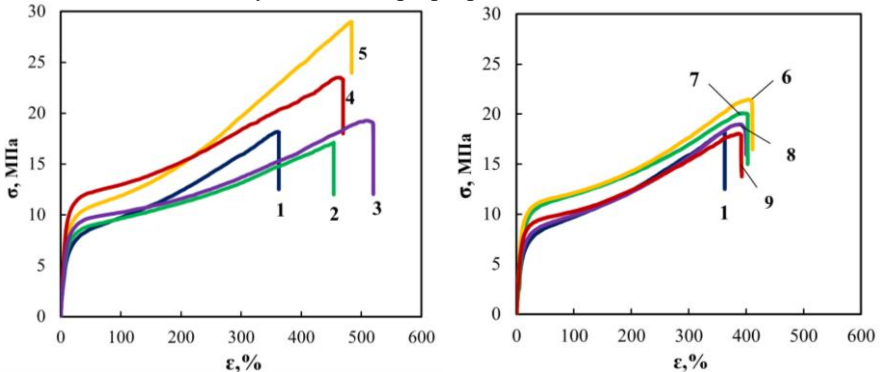


Рисунок 9 – Кривые напряжение–деформация для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,025 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), мас.%

Таким образом, наиболее значительное воздействие на физико-механические свойства модификатор CuCl_2 -ДЭГА оказывает на РМСПУ, полученные при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$, 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 МК модификации на проявление физико-механических характеристик РМСПУ, наблюдается аналогичное воздействие и на их термомеханическое поведение (рис. 10).

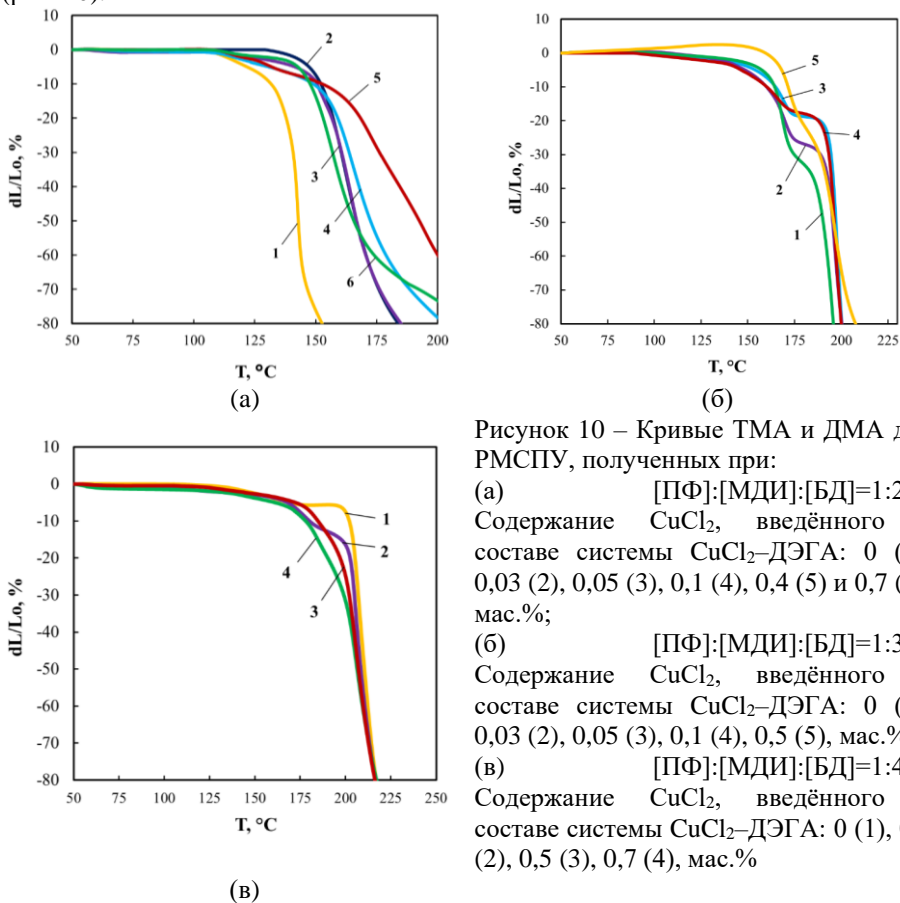


Рисунок 10 – Кривые ТМА и ДМА для РМСПУ, полученных при:

(а) $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$.
Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,4 (5) и 0,7 (6), мас.%;

(б) $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:3:2$.
Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), мас.%;

(в) $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:4:3$.
Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), мас.%

Так, для СПУ, полученного при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ наблюдается низкая температура начала текучести (T_f), соответствующая 130 $^\circ\text{C}$. Низкие прочностные характеристики и T_f обусловлены малой протяжённостью жёсткого блока. Металлокомплексное связывание при низком содержании МК ведёт к

значительному росту размеров частиц РМСПУ, укрупнению доменов жёстких блоков и, соответственно, к 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. 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. 10б). 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 РСМПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3, значительное укрупнение размеров жёстких блоков отражается и на форме кривых ТМА (рис. 11в). В случае не модифицированного образца СПУ значение T_T достигает 200 °С, а металлокомплексное структурирование СПУ ведёт к некоторому разрыхлению доменов жёстких блоков.

Для исследования особенностей надмолекулярной организации сегментированных полиуретанов в низкотемпературной области были измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь с использованием РМСПУ, полученного при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 и отличающегося наибольшей чувствительностью к металлокомплексному связыванию (рис. 11).

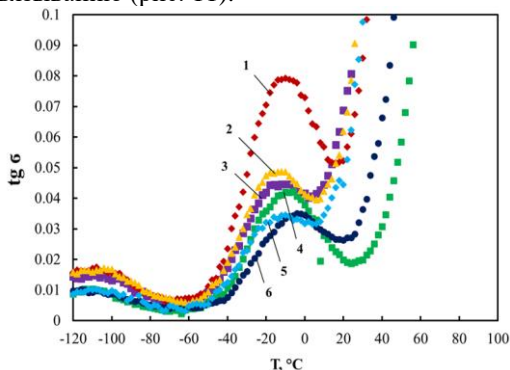


Рисунок 11 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры, измеренные при $f = 1$ кГц для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,4 (5) и 0,7 (6) мас.%

Здесь следует отметить, что полиуретаны, синтезируемые с использованием ПФ, проявляют низкую температуру α -перехода (температура стеклования) в области от -60 до -50 °С. Для сегментированного полиуретана, полученного при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, определяется α -переход, начало которому лежит в области -50 °С. Металлокомплексное структурирование при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 –ДЭГА от 0,03 до 0,4 мас.% приводит как к уменьшению интенсивности релаксационного перехода, так и небольшому

понижению температуры его проявления. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 до 0,7 мас.% приводит к повышению температуры α -перехода. Таким образом, проведённые исследования подтверждают значительное влияние металлокомплексного структурирования на надмолекулярную структуру сегментированных полиуретанов.

Для полученных образцов РМСПУ была исследована морфология их поверхности с использованием атомно-силовой микроскопии (рис. 12).

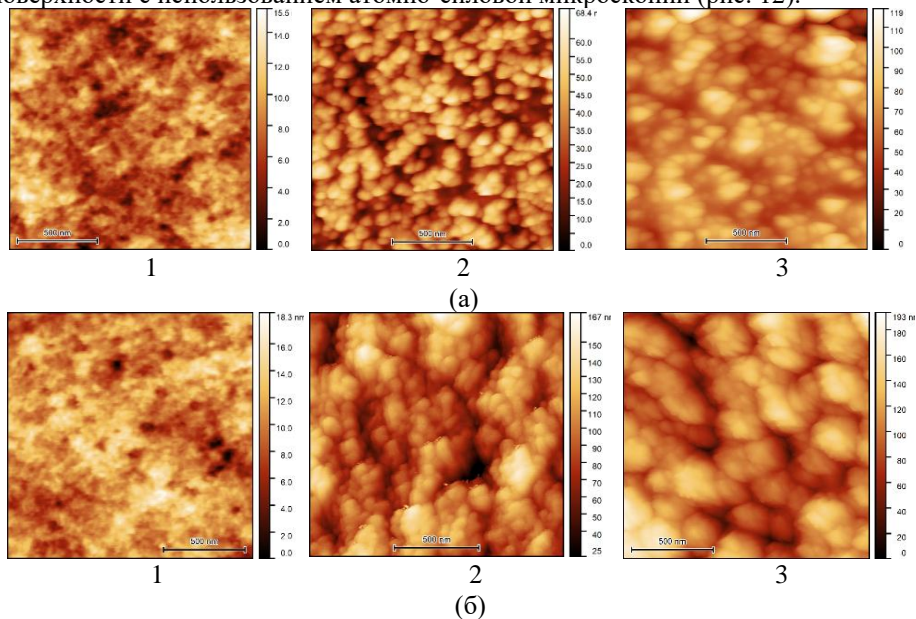


Рисунок 12 – АСМ-изображение рельефа поверхности для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 (а) и 1:3:2 (б). Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) мас.%

Согласно полученным результатам, морфология поверхности образцов исходных (контрольных) сегментированных полиуретанов, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 и 1:4:3 изменяются закономерно в соответствии с повышением в их составе протяжённости жёстких сегментов и содержания МК. Для модифицированных сегментированных полиуретанов наблюдается отчётливая зернистая морфология, отражающая усиление процессов микрофазового разделения.

Таким образом, можно сделать заключение, что металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов в условиях низкого содержания системы CuCl_2 –ДЭГА оказывает значительное воздействие на объединение жёстких блоков РМСПУ и связанные с этим обстоятельством морфологию поверхности и физико-механические свойства РМСПУ.

3.1 Электрофизические исследования РМСПУ

Согласно зависимостям, приведённым на рисунке 13а, для образцов, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, 1:3:2 и 1:4:3, наблюдается скачкообразное уменьшение значений ρ_v . Следует обратить внимание на то, что для немодифицированных СПУ, полученных с высоким содержанием жёсткого сегмента ([ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:3:2 и 1:4:3) значения ρ_v в 10 раз превышают значения ρ_v для СПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1.

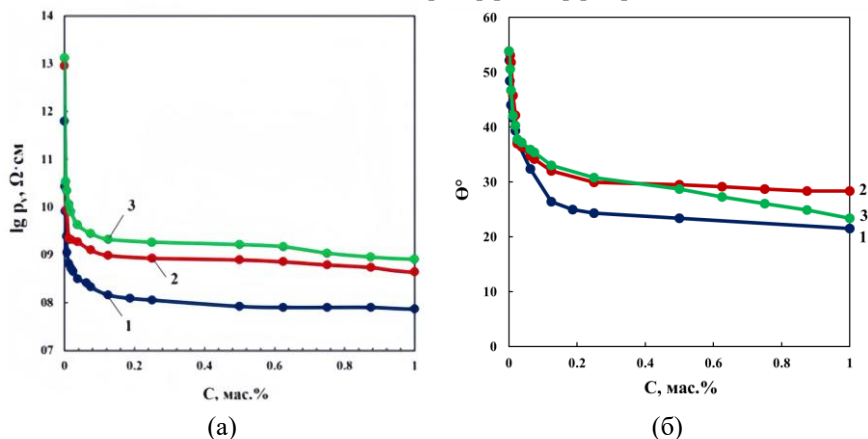


Рисунок 13 – Зависимости ρ_v (а) и краевого угла смачивания (б) для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 (1), 1:3:2 (2), 1:4:3 (3) от содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА

Было обнаружено, что соответственно закономерностям изменения прочностных показателей и морфологии поверхности РМСПУ от содержания CuCl_2 -ДЭГА изменяются и значения краевого угла смачивания (рис. 13б). Понижение краевого угла смачивания свидетельствует о значительном изменении морфологии сегментированных полиуретанов при их координационном связывании и согласуется с измерениями, проведёнными с использованием атомно-силовой микроскопии. То есть усиление зернистости поверхности ведёт к понижению значений краевого угла смачивания.

Для дальнейшего исследования электрофизических свойств полученных полиуретановых материалов были измерены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') для РМСПУ (рис. 14). Для не модифицированного СПУ наблюдаются очень низкие значения $\text{tg}\delta$, в том числе в области очень низких частот. Металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов приводит к проявлению значительных релаксационных переходов для РМСПУ. Так как в области частот $f=10^4$ - 10^5 Гц начинает уменьшаться вклад различных видов объёмно-зарядной поляризации можно судить о значительных ориентационных процессах, индуцируемых координационным связыванием в полимерной матрице РМСПУ.

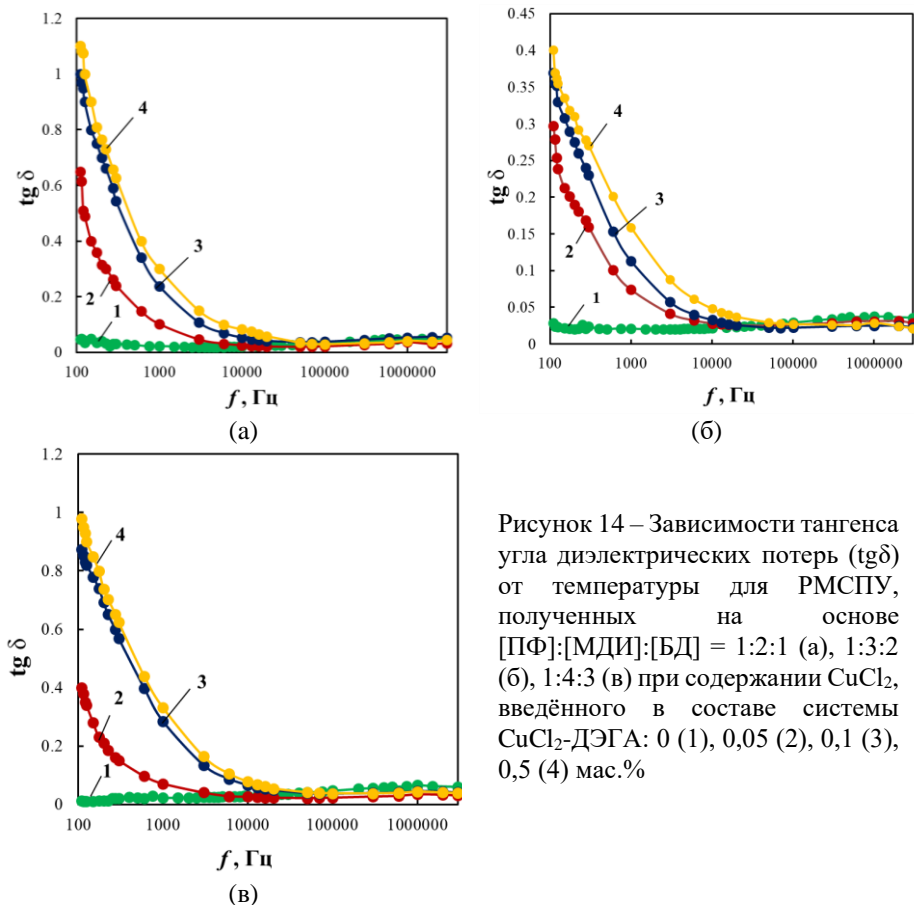


Рисунок 14 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) от температуры для РМСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1 (а), 1:3:2 (б), 1:4:3 (в) при содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА: 0 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,5 (4) мас.%

Таким образом, наблюдаемые эффекты в изменении надмолекулярной организации РМСПУ проявляются уже при вовлечении 1 мольной единицы CuCl_2 на 100 мольных единиц жёстких сегментов. Такое значительное воздействие малого количества МК на свойства сегментированных полиуретанов не может находить интерпретацию в рамках традиционного подхода к координационному связыванию. В этом случае можно констатировать возникновение значительных ориентационных процессов в полимерной матрице РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков СПУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Методами инфракрасной и электронной спектроскопии, измерений удельного объёмного электрического сопротивления показано, что CuCl_2 взаимодействует с ДЭГА в эквимольных количествах. ДЭГА в ходе окислительно-восстановительного взаимодействия с участием CuCl_2 наиболее вероятно превращается в структуру, содержащую нитрон, а большая часть ионов Cu(II) восстановилась до Cu(I) .

2. Установлено аддитивное уменьшение удельного объёмного электрического сопротивления (ρ_v) для системы CuCl_2 –ДЭГА по мере увеличения мольной доли CuCl_2 вплоть до их эквимольного соотношения. Наименьшие значения ρ_v для синтезированных МСПУ достигаются уже при содержании CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 0,1–0,5 мас.%. Изменение ρ_v является скачкообразным, а сами значения ρ_v увеличиваются в 1000–5000 раз.

3. Показано, что увеличение протяжённости жёсткого блока в МСПУ ведёт к заметному повышению значений ρ_v . Исследовано влияние мольного соотношения [ДЭГА]:[CuCl_2] в составе металлокомплексной системы CuCl_2 –ДЭГА на ρ_v МСПУ. Наименьшие значения ρ_v достигаются при [CuCl_2]:[ДЭГА]=1:1.

4. При 0,1 мас.% содержании CuCl_2 , введённого в МСПУ в составе CuCl_2 –ДЭГА температура начала вязкотекучего состояния повышается со 160 °С (не модифицированный СПУ) до 185 °С. На основании анализа зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь от температуры сделан вывод о возникновении значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ, индуцируемых координационным связыванием.

5. С использованием динамического светорассеяния обнаружено скачкообразное укрупнение частиц СПУ при их модификации 0,1 мас.% CuCl_2 в составе CuCl_2 – ДЭГА с 36 до 312 нм. Происходит также скачкообразное в 1000 раз уменьшение значений удельного объёмного электрического сопротивления РМСПУ, рост значений условной прочности при разрыве (с 15 до 30 МПа) и предельного удлинения при разрыве (с 400 до 1000 %) при содержании CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 0,03 – 0,1 мас.%. Наибольшие значения прочности достигают 35 МПа, а удлинения при разрыве 1400 % при содержании CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 0,4 мас.%.

6. Электрофизические исследования показали, что значительное воздействие малых количеств МК на свойства сегментированных полиуретанов не может находить интерпретацию в рамках традиционного подхода к координационному связыванию. В этом случае можно констатировать возникновение значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ и РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт

координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

Перспективным направлением дальнейших работ является исследование влияния природы используемых в качестве удлинителя цепи олигоэфирдиолов на свойства МСПУ и РМСПУ.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций по профилю диссертаций:

1. **Зьонг, Тхи Май.** Металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов / Тхи Май Зьонг, О.О. Сазонов, А.Р. Ибрагимова, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2025 – Т. 28. – № 7. – С. 80-84. (K2)
2. **Зьонг, Тхи Май.** Исследование взаимодействия хлорида Меди(II) с N,N'-диэтилгидроксиламином / Тхи Май Зьонг, О.О. Сазонов, А.Р. Ибрагимова, И.М. Давлетбаева. // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28. – №8. – С. 87-90. (K2)
3. **Зьонг, Т.М.** Электрофизические свойства сегментированных полиуретанов, модифицированных координационными соединениями меди (II/I) / Т.М. Зьонг, А.Р. Ибрагимова, М.И. Гимадеева, Р.Р. Мингазов, О. О. Сазонов, И.М. Давлетбаева / Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29. – №2. – С. 72-77. (K2)

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science

4. Davletbaeva, I.M. Copper Coordinated Segmented Polyurethanes and Their Electrophysical Properties / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, **Thi Mai Duong**, A.R. Ibragimova // ChemistrySelect. – 2025. – V. 10. – e01334. (Q3)
5. Davletbaeva, I.M. Modification of Segmented Polyurethanes with Copper Coordination Compounds / I.M. Davletbaeva, **Thi Mai Duong**, O.O. Sazonov, A.V. Arkhipov, N.V. Boltakova, A.R. Ibragimova // ChemistrySelect. – 2025. – V. 10. – e05350. (Q3).

Тезисы докладов и материалы конференций

6. Давлетбаева, И.М. Управление надмолекулярной структурой сегментированных полиуретанов путём их металлокомплексного связывания / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, **Т.М. Зьонг**, У.А. Пупышева, Р.С. Давлетбаев // XIX международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик. – 2023. – С. 125.
7. Давлетбаева, И.М. Координационное связывание и надмолекулярная организация сегментированных полиуретанов / И.М. Давлетбаева, **Т.М. Зьонг**, О.О. Сазонов // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2024». – Москва. – 2024 – С. 255.
8. Давлетбаева, И.М. Металлокомплексная модификация полиуретановых термозластопластов для воздействия на их технические свойства /

И.М. Давлетбаева, **Т.М. Зьонг**, О.О. Сазонов // XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Самара. – 2024. – Т. 2. – С. 83.

9. Давлетбаева, И.М. Синтез координационно связанных полиуретанов / И.М. Давлетбаева, **Т.М. Зьонг**, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Федеральная территория «Сириус». - 2024. – Т.3. – С. 199.

10. **Зьонг, Т.М.** Металлокомплексная модификация полиуретановых термоэластопластов для воздействия на их технические свойства / Т.М. Зьонг, О.О Сазонов, И.М. Давлетбаева // Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения – 2024. Энергетика и цифровая трансформация". В 4-х томах. – Казань. – 2024. – С. 770-773.

11. **Зьонг, Т.М.** Металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов / Т.М. Зьонг, А.Р. Давлетбаева, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань. – 2024. – С. 569-571.

12. **Зьонг, Т.М.** Антистатические полиуретановые покрытия / Т.М. Зьонг, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024)». – Казань. – 2024. – С. 183-184.

13. Давлетбаева, И.М. Воздействие координационного связывания на сегментированные полиуретаны / И.М. Давлетбаева, **Т.М. Зьонг**, А.Р. Ибрагимова, О.О. Сазонов // Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения». – Казань. – 2025. – С. 68.