на правах рукописи

Локьяева Залина Артуровна

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ РАЗНОЙ ЖЕСТКОСТИ

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик – 2026 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана» (национальный исследовательский университет) и в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Сторожук Иван Павлович**
доктор химических наук, заведующий Лабораторией композитных материалов и сплавов НТИ «Цифровое материаловедение» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана» (национальный исследовательский университет)

Официальные оппоненты: **Межуев Ярослав Олегович**
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой биоматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Черникова Елена Вячеславовна
доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», г. Москва

Защита диссертации состоится «02» февраля 2027 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.308.03 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственном университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Главный корпус, Центр общественных инициатив КБГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. (https://diser.kbsu.ru).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.308.03 (e-mail: azamat-z@mail.ru).

Автореферат разослан «____» _____ 2026 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Жанситов А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полиуретаны (ПУ) – обширный класс полимеров, характеризующихся повышенной химической стойкостью, износостойкостью и возможностью регулирования физико-механических свойств за счет изменения состава, соотношения компонентов и условий синтеза. Перечисленные свойства полиуретанов обусловлены особенностями их молекулярного строения: полиуретаны представляют собой блок-сополимеры, содержащие «жесткие» уретановые и «гибкие» полиэфирные сегменты, соотношение и распределение которых во многом определяют фазовую организацию, механические свойства и эксплуатационные характеристики материала. Однако, как и любые материалы, ПУ подвержены накоплению микроповреждений в процессе эксплуатации, что в конечном итоге приводит к их разрушению.

Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной проблемы является разработка полимерных материалов, обладающих способностью к саморегенерации. В качестве эффективного инструмента создания стимул-чувствительных полиуретанов рассматривается использование термически обратимой реакции Дильса-Альдера (ДА-реакция), протекающей между малеимидными и фурановыми функциональными группами. Данный механизм позволяет формировать в структуре полимера динамические ковалентные связи, способные к обратимым превращениям при изменении температуры. В известных из литературы системах в качестве малеимидного компонента, как правило, используется 4,4’-(дифенилметан)*бис*-малеимид (БМИ), а в качестве фурансодержащего компонента – соединения на основе фурфурилового спирта.

При разработке стимул-чувствительных полиуретанов данного типа возникает ряд существенных ограничений. В подобных системах фурановые группы преимущественно локализуются в «жесткой» уретановой фазе, тогда как малеимидные группы сосредоточены главным образом в преобладающей «гибкой» полиэфирной фазе. Такое пространственное разделение активных фрагментов препятствует их эффективному взаимодействию, что снижает полноту и скорость процессов термоиндуцированного восстановления. Кроме того, для подобных материалов характерно наличие противоречия между способностью к саморегенерации и физико-механическими свойствами: повышение эффективности восстановления нередко сопровождается снижением прочности и жесткости материала.

Возможным путем решения указанной задачи является использование ДА-аддукта на основе ароматического *бис*-малеимида и фурфурилового спирта, содержащего терминальные гидроксильные группы, способные вступать во взаимодействие с изоцианатами в ходе синтеза полиуретана. Реализация данного подхода позволяет вводить оба типа реакционноспособных фрагментов в домены одинаковой природы, создавая тем самым предпосылки для повышения эффективности обратимых термоиндуцированных превращений. Существенное влияние на протекание указанных процессов, фазовую организацию материала и эффективность самовосстановления оказывает строение ароматического *бис*-малеимида. В этой связи направленное варьирование его структуры может рассматриваться как способ регулирования реакционной способности системы и свойств образующегося полимера.

Наряду с этим важным фактором, определяющим свойства стимул-чувствительных полиуретанов, является соотношение «гибких» полиэфирных и «жестких» уретановых блоков. Изменение содержания «жестких» сегментов позволяет направленно регулировать сте-

пень фазового разделения, особенности морфологии, сегментальную подвижность и физико-механические характеристики материала. Кроме того, варьирование соотношения указанных сегментов оказывает влияние на распределение реакционноспособных групп в фазах полиуретановой матрицы, что имеет принципиальное значение для реализации обратимых превращений по механизму реакции Дильса-Альдера и эффективности самовосстановления материала.

Таким образом, разработка подходов к созданию стимул-чувствительных полиуретанов, обеспечивающих направленное регулирование фазовой организации и свойств материала за счет изменения структуры ароматического *бис*-малеимида и соотношения «жестких» и «гибких» сегментов, представляет собой актуальную научную задачу.

Цель диссертационной работы заключается в разработке подходов к созданию полиуретановых блок-сополимеров с улучшенной способностью к регенерации и оценке влияния состава разработанных полиуретанов на комплекс свойств, скорость и полноту протекания процесса термоиндуцированного восстановления.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методику синтеза новых ароматических *бис*-малеимидов и ДА-диолов на их основе, обеспечивающих реализацию термоиндуцированного восстановления;

2. Синтезировать серию стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с различным содержанием «жесткого» блока на основе полученных ДА-диолов и установить взаимосвязь между составом и их микроструктурными характеристиками;

3. Установить влияние состава и структуры синтезированных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров на температурные диапазоны процессов стеклования «жестких» и «гибких» блоков и параметры протекания прямой реакции Дильса-Альдера и обратной (ретро-ДА), а также на кинетику и полноту восстановления ковалентных связей в материалах;

4. Исследовать взаимосвязь между структурой стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров, их термомеханическими и механическими свойствами, эффективностью восстановления механических свойств и способностью к залечиванию дефектов;

5. Оценить адгезионные свойства лакокрасочных материалов (ЛКМ), полученных на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров.

Научная новизна заключается в следующем:

Разработана лабораторная методика синтеза новых ароматических бис-малеимидов 4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)*бис*-малеимида и 4,4′-(дифенилсульфон)*бис*-малеимида с выходами целевого продукта 80 и 95 % соответственно. Впервые синтезированы ДА-диолы – аддукты реакции Дильса-Альдера указанных бис-малеимидов с фурфуриловым спиртом, содержащие концевые гидроксильные группы; подтверждена их структура и доказана пригодность в качестве низкомолекулярных удлинителей цепи для получения стимул-чувствительных полиуретанов.

Впервые получена серия стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с варьируемым содержанием «жесткого» блока (40, 50 и 60 мас. %) на основе синтезированных ДА-диолов; показана возможность получения полиуретановых материалов при комнатной температуре.

Впервые выявлена прямая взаимосвязь между степенью сегрегации «жестких» уретановых и «гибких» полиэфирных блоков с интенсивностью восстановления ДА-связей и

скоростью залечивания дефектов: коэффициенты восстановления упруго-прочностных свойств составляют η_E = 79-90 %, η_σ = 62-127 %, η_ε = 76-94 %.

Установлено влияние строения новых ароматических бис-малеимидов на упруго-прочностные характеристики и эффективность термоиндуцированного восстановления полиуретанов. Показано, что объемные мостиковые заместители (–SO_2–) и стерические затруднения в структуре *бис*-малеимидов (пространственное экранирование атомами Cl) препятствуют ассоциации «жестких» блоков и фазовой сегрегации, снижая прочность материалов и полноту восстановления ДА-связей.

Показано, что предложенный подход позволяет разрешить противоречие между эффективностью самовосстановления и физико-механическими свойствами полиуретанов: синтезированные материалы сочетают высокие деформационно-прочностные характеристики (E до 1465 МПа, σ_p до 38 МПа) с высокой эффективностью термоиндуцированного восстановления (η_E до 90 %, η_σ до 127 %). Наилучшее сочетание свойств достигнуто для полиуретана на основе ДА-диола с незамещенным 4,4′-дифенилметанбис-малеимидом, характеризующегося максимальной степенью фазовой сегрегации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные и выявленные зависимости могут быть использованы при моделировании и прогнозировании физико-механических свойств и эффективности самовосстановления стимул-чувствительных полиуретановых материалов.

Разработаны подходы к созданию изделий на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с заданным комплексом физико-механических свойств и высокой эффективностью их восстановления.

Практическая значимость работы подтверждена патентом на изобретение № 2796931 «Самовосстанавливающиеся полимерные материалы повышенной теплостойкости на основе тандемной реакции Дильса-Альдера».

Методология и методы исследования. В работе применен комплекс методов исследований, включающих в себя полный цикл создания полимерных материалов.

Синтез новых ароматических бис-малеимидов проводили взаимодействием ароматических диаминов (4,4′-диаминодифенилсульфона, 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметана) с малеиновым ангидридом с последующей имидизацией образующихся *бис*-малеамидных кислот пропионовым ангидридом и ацетатом натрия. Получение трех ДА-диолов симметричного строения проводили реакцией [4+2]-циклоприсоединения (Дильса-Альдера) фурфурилового спирта с *бис*-малеимидами (в том числе коммерческим 4,4′-(дифенилметан)*бис*-малеимидом). Стимул-чувствительные полиуретановые (ПУ) блок-сополимеры с содержанием жесткого блока 40, 50 и 60 мас. % синтезировали преполимерным способом реакцией полиприсоединения (уретанообразования): на первой стадии – взаимодействием политетраметиленэфиргликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом и 1,4-бутандиолом, на второй – удлинением цепи ДА-диолами.

Химическую структуру аддуктов и стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров подтверждали с помощью ЯМР-спектрометра AVANCE II («Bruker Corporation», Германия, 600 МГц) и ИК-спектрометра «Thermo Nicolet iS10» («Thermo Scientific», США). Определение приведенной вязкости образцов блок-сополимеров проводили на капиллярном вискозиметре Оствальда. Термохимические свойства образцов стимул-чувствительных полиуретанов (температуры стеклования и тепловой эффект расщепления

обратимых связей) определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Термомеханический анализ (ТМА) выполняли на приборе «TA Instruments TMA Q400E» («INTERTECH Corporation», США). Упруго-прочностные свойства (модуль упругости, предел прочности и относительное удлинение) стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления исследовали методом одноосного растяжения на универсальной испытательной машине «Zwick Z100» («Zwick GmbH & Co. KG», Германия). Исследование морфологии поверхности образцов пленок стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с нанесенным дефектом до и после процесса термоиндуцированного восстановления проводили на сканирующем электронном микроскопе «SEM Phenom Pro X» («Phenom-World BV», Нидерланды). Прочность адгезионного соединения ЛКМ на основе разработанных полиуретанов с подложками из стали, угле- и стеклопластика определяли методом нормального отрыва на адгезиметре «Elcometer 106» («Elcometer Limited», Великобритания).

Положения, выносимые на защиту:

1. Лабораторная методика синтеза новых ароматических *бис*-малеимидных агентов, ДА-диолов на их основе, а также стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с варьируемым содержанием жесткого блока (40, 50 и 60 мас. %), полученных на основе разработанных ДА-диолов;

2. Микроструктурные характеристики стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров;

3. Закономерности влияния микроструктурных особенностей полученных ПУ и строения ДА-диолов на термические и термомеханические свойства материалов;

4. Взаимосвязь микроструктуры, механических свойств стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров, а также эффективности их восстановления;

5. Результаты микроскопического исследования процесса термоиндуцированного восстановления поверхности пленочных образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров;

6. Оценка адгезионной прочности ЛКМ на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров.

Степень достоверности результатов. Использование выбранных методик обусловлено проведенным анализом научных работ, направленных на разработку стимул-чувствительных полиуретановых материалов. Достоверность результатов и их интерпретация подтверждается применением современных методов исследования и их базированием на существующих теоретических представлениях о структуре и свойствах полиуретановых блок-сополимеров. Выдвинутые теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских научных конференциях: Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (г. Москва, 2021 г.), XVII-XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2021-2025 гг.), III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2023 г.), 30-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2023 г.), XXVII Всероссийская

конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2024 г.), XIII Международной конференции по химии для молодых ученых «Менделеев 2024» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.), XXV-XXVII Ежегодная научная конференция отдела полимеров ФИЦ ХФ РАН "ПОЛИМЕРЫ" (г. Москва, 2024-2026 гг.).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в планировании экспериментов, изготовлении экспериментальных образцов и их испытаниях, обработке и анализе экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке выводов, а также написании научных работ.

Им получены: аддукты реакции Дильса-Альдера и стимул-чувствительные полиуретановые блок-сополимеры на их основе, подтверждена химическая структура полученных соединений, выполнены исследования термических, адгезионных и самовосстанавливающихся свойств полиуретановых блок-сополимеров, исследована морфология поверхности образцов пленок с нанесенным дефектом до и после проведения процесса «залечивания».

Публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы отражены в 6 научных статьях, из них 3 в журналах Перечня изданий, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, 3 публикации в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 11 сборниках тезисов конференций, 1 патенте на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 129 страницах, содержит 23 таблицы, 40 рисунков, 230 источников цитируемой литературы.

Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н., заведующему отделом «Полимеры и композиционные материалы» ИХФ РАН имени Н.Н. Семенова Солодилову Виталию Игоревичу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, а также сведения о достоверности и апробации результатов работы.

В главе 1 обосновывается важное научно-практическое значение комплексных теоретических и технологических решений, позволяющих разрабатывать стимул-чувствительные материалы на основе полиуретановых блок-сополимеров. Рассмотрены работы ведущих отечественных и зарубежных ученых в области создания материалов на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров и разработки методов управления их структурой и свойствами. На основании проведенного обзора литературы определены основные задачи диссертационного исследования.

В главе 2 представлены основные объекты исследования, используемые в работе реагенты и их характеристики. Приведены методики синтеза новых ароматических *бис*-малеимидов, ДА-диолов на их основе, а также стимул-чувствительных полиуретановых (ПУ) блок-сополимеров с содержанием «жесткого» блока 40, 50 и 60 мас. %. Представлены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры, фи-

зико-химических, термических, термомеханических, упруго-прочностных, адгезионных свойств и способности разработанных материалов к самовосстановлению.

Глава 3. Синтез стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

3.1. Синтез ароматических *бис*-малеимидов и ДА-диолов симметричного строения

ДА-диолы с фрагментами X0-X2 получены по двухстадийной методике, включающей синтез симметричных *бис*-малеимидов и их последующее превращение в ДА-диолы реакцией Дильса–Альдера с фурфуриловым спиртом. В качестве *бис*-малеимида **X0** использован коммерческий 4,4′-(дифенилметан)бис-малеимид (БМИ); *бис*-малеимиды **X1** и **X2** синтезированы из доступных симметричных диаминов – 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметана (МОКА) и 4,4′-диаминодифенилсульфона (рисунок 1).

Бис-малеимиды **X1** и **X2** получены в две стадии взаимодействием диаминов и малеинового ангидрида с образованием промежуточных *бис*-малеамидных кислот X1′ и X2′ с их дальнейшей имидизацией (рисунок 1).

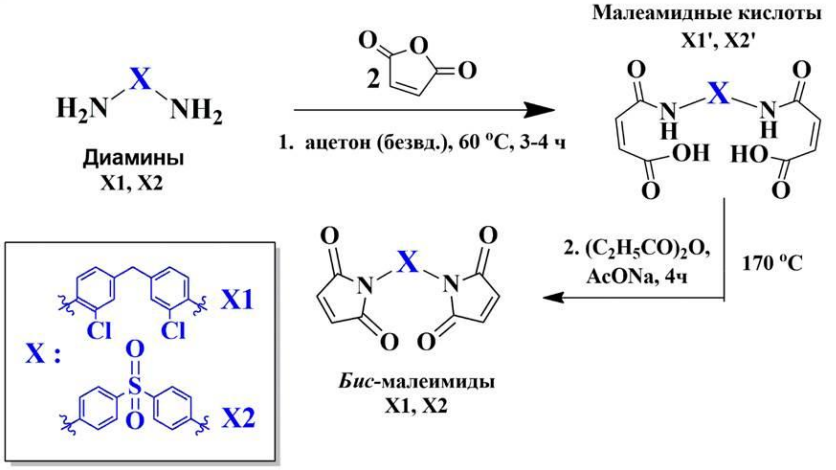


Рисунок 1 – Схема синтеза *бис*-малеимидов с фрагментами X1 и X2

ДА-диолы с фрагментами **X0, X1** и **X2** получены реакцией Дильса-Альдера соответствующих *бис*-малеимидов с избытком фурфурилового спирта при 60 °C (рисунок 2). Во всех случаях продукты представляют собой смесь экзо- и эндо-изомеров, что подтверждено данными ^{1}H ЯМР-спектроскопии по величине вицинальных констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{Ha,Hb}$ (рисунок 2).

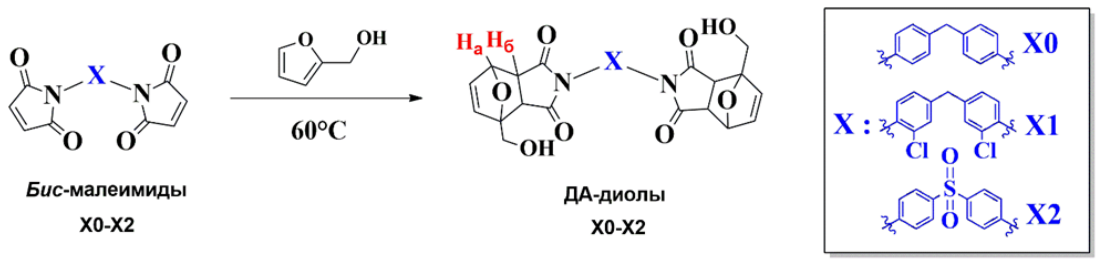
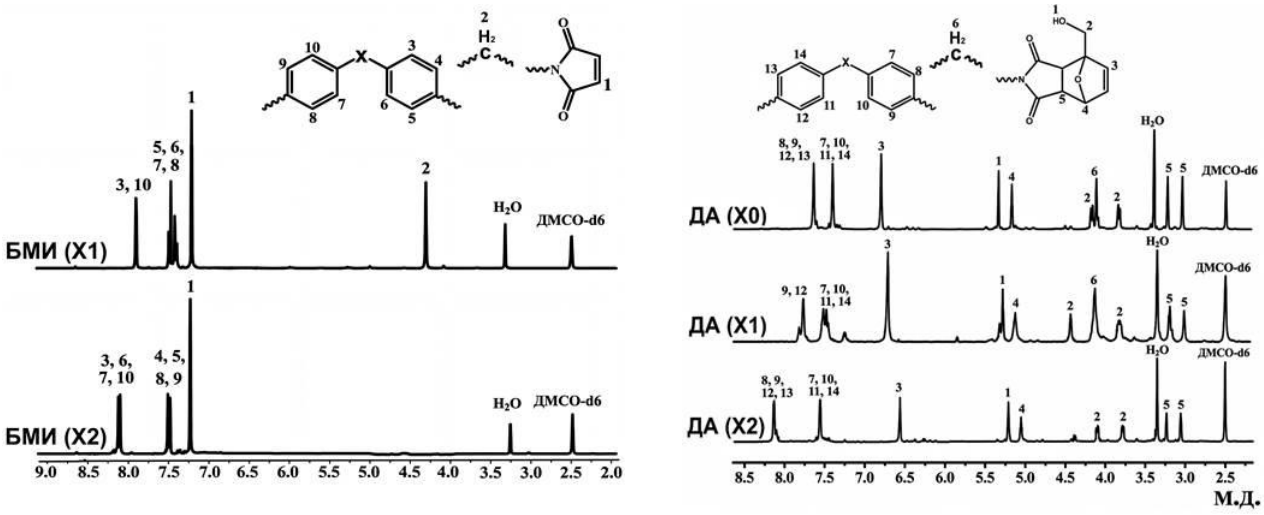


Рисунок 2 – Схема синтеза ДА-диолов с фрагментами X0, X1 и X2

Все полученные соединения охарактеризованы методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии. В спектрах бис-малеимидов X1 и X2 присутствуют сигналы протонов двойной связи малеимидного цикла – 7,24-7,25 м.д. (**1**), метиленового мостика в X1 – 4,09 м.д. (**2**) и бензольных колец – 7,40-8,15 м.д. (**3-10**) (рисунок 3а). В спектрах ДА-диолов X0–X2 эти сигналы

отсутствуют; появляются сигналы при 3,01-3,10 и 3,20-3,24 м.д. (**5**), 3,74-3,80 и 4,10-4,11 м.д. (**2**), 5,01–5,10 м.д. (**4**) и ≈5,21 м.д. (**1**), а также протонов двойной связи ДА-аддуктов – ≈ 6,58 м.д. (**3**), что подтверждает образование ДА-диолов; сигналы метиленового мостика в X0 и X1 проявляются при 4,03-4,06 м.д. (**6**), бензольных колец — при 7,13-7,53 м.д. (**7, 10, 11, 14**) и 7,36-8,13 м.д. (**8, 9, 12, 13**) (рисунок 3б).



а **б**

Рисунок 3 – ^{1}H-спектры бисмалеимидов (БМИ) с фрагментами **X1-X2 (а)** и ДА-диолов (ДА) с фрагментами **X0-X2 (б)**

Полиуретановые блок-сополимеры с содержанием «жесткого» блока 40, 50 и 60 мас. % были синтезированы в два этапа (рисунок 4).

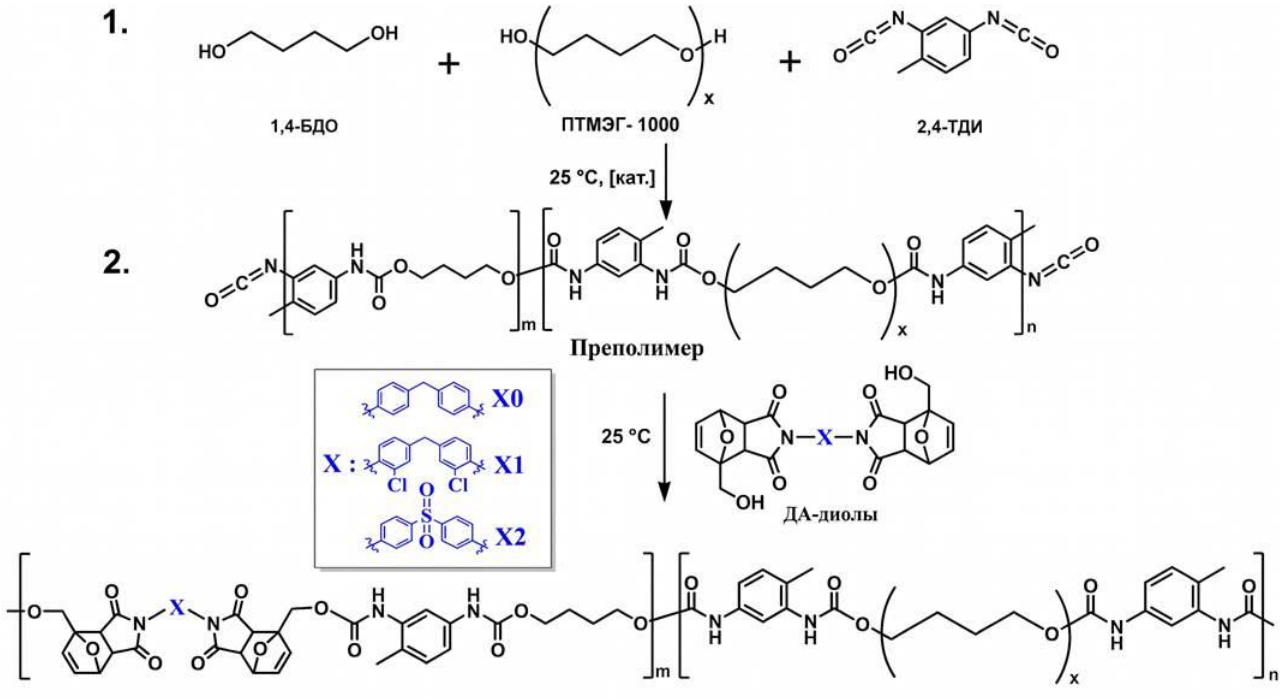


Рисунок 4 – Схема синтеза полиуретановых блок-сополимеров: **1** – получение преполимера, **2** – реакция удлинения цепи и получение полиуретанов

Стимул-чувствительные полиуретановые (ПУ) блок-сополимеры с содержанием жесткого блока 40, 50 и 60 мас. % синтезировали преполимерным способом в две стадии при суммарном мольном соотношении NCO/OH = 1,00. На первой стадии получали изоцианат-содержащий преполимер взаимодействием 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) со смесью 1,4-бутандиола (1,4-БДО) и политетраметиленэфиргликоля (ПТМЭГ, ММ = 1000 Да) в присутствии каталитического количества 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО) при 25 °С в токе аргона; 2,4-ТДИ использовали с расчетным избытком 17-23 % относительно ОН-групп. На второй стадии к преполимеру приливали раствор соответствующего ДА-диола (**X0–X2**) в ДМФА. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 3500 $см^{-1}$ (характерна для О–Н групп) на первой стадии и полосы при 2270 $см^{-1}$ (характерна для групп N=C=O) – на второй.

Состав полученных полиуретанов и значения приведённой вязкости 0,5 %-ых растворов образцов в ДМФА приведены в таблице 1.

1,4-бутандиол, толуилендиизоцианат и ДА-диолы являются фрагментами «жесткого», уретанового блока, в то время как ПТМЭГ-1000 – фрагментом «гибкого», полиэфирного блока.

Таблица 1 – Состав и значения приведенной вязкости полученных полиуретанов

Шифр образца	Аддукт с фрагментом **X** **(рис. 1б)**	Доля «жесткого» блока, мас. %	$\eta_{прив.}$, дл/г
Серия 1			
ПУ-40X0	X0	40	0,60
ПУ-40X1	X1		0,80
ПУ-40X2	X2		0,62
Серия 2			
ПУ-50X0	X0	50	0,60
ПУ-50X1	X1		0,60
ПУ-50X2	X2		0,50
Серия 3			
ПУ-60X0	X0	60	0,50
ПУ-60X1	X1		0,52
ПУ-60X2	X2		0,50

Для оценки микроструктурной организации образцов анализировали интенсивности и положение полос поглощения в ИК-спектрах в диапазонах 3000-3600 и 1600-1800 $см^{-1}$ (рисунок 5).

Установлено, что с увеличением содержания жесткого блока снижается доля свободных (не ассоциированных) групп **N–H и C=O** (полосы ~3450 и 1729 $см^{-1}$, рисунок 5а, б) и возрастает доля **N–H** и **C=O** групп, связанных межмолекулярными водородными связями **N–H···O=C** между «жесткими» сегментами соседних макромолекул (полосы 3300-3315 и 1700-1715 $см^{-1}$), что свидетельствует о повышении степени микрофазового разделения.

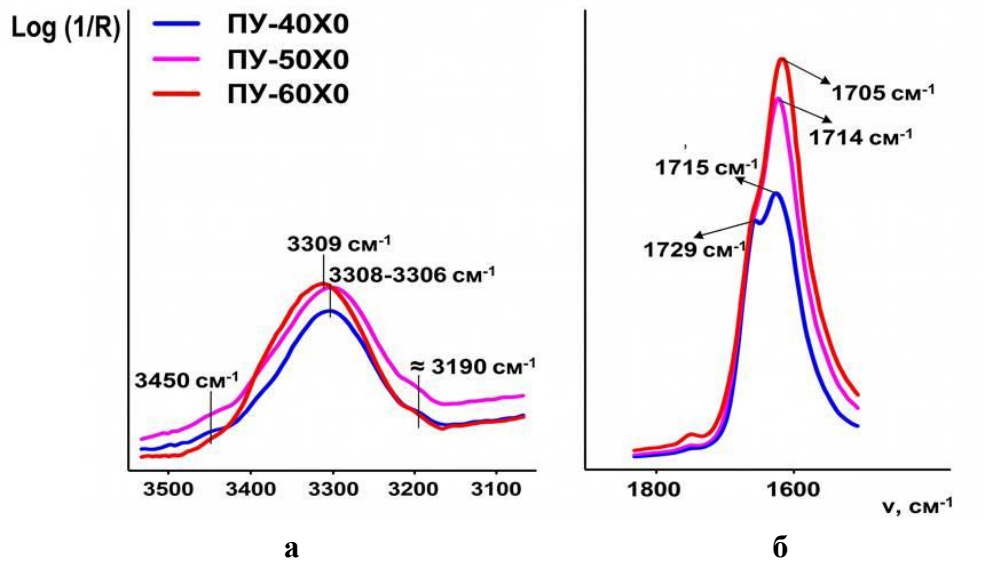


Рисунок 5 – Сравнительный анализ ИК-спектров образцов блок-сополимеров на основе ДА-диола с фрагментом Х0: **а** – область спектров 3000-3600 $см^{-1}$; **б** – область спектров 1600-1800 $см^{-1}$

При переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** наблюдалось снижение интенсивности полосы ~3190 $см^{-1}$, отвечающей связям **N–H···O** между **N–H** группами уретановых блоков и эфирным кислородом ПТМЭГ-сегмента и отражающей степень смешения микрофаз «жестких» и «гибких» блоков.

Таким образом, микроструктурная организация материалов определяется как содержанием жесткого блока, так и строением ДА-диолов: увеличение доли жесткого блока и отсутствие выраженных стерических затруднений в структуре ДА-диолов способствуют формированию упорядоченных доменов «жестких» блоков.

Глава 4. Свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок- сополимеров

4.1. Динамические ДА-связи

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены температуры прямой ($\mathbf{T_{ДА}}$) и обратной реакции Дильса-Альдера ($\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$) для полученных диолов с фрагментами **Х0-Х2** (рисунок 6). Так $\mathbf{T_{ДА}}$ и $\mathbf{T_{р\text{-}ДА}}$ для соединения **Х0** составляет **67,0** и **132,0 °С**, для **Х1** – **70,0** и **117,4 °С**, а для **Х2** – **75,0** и **117,4 °С**. На термограммах нагревания всех ДА-диолов также присутствуют два эндотермических пика, отвечающих расщеплению эндо- и экзо-стереомеров ДА-диолов **Х0-Х2**.

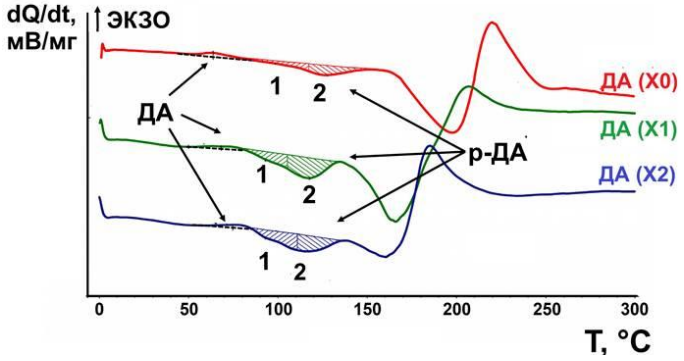


Рисунок 6 – Результаты ДСК-анализа ДА-диолов (ДА) сфрагментами **Х0, Х1 и Х2**

Далее тем же методом исследованы ПУ блок-сополимеры и подтверждено наличие в них термически обратимых ковалентных ДА-связей (рисунки 7, 8). На кривых первого нагревания всех образцов (рисунок 7б) наблюдаются эндотермические пики, отвечающие расщеплению динамических ковалентных ДА-связей в процессе нагрева, т. е. протеканию обратной реакции Дильса-Альдера (р-ДА, рисунок 7а). На кривых второго нагревания (рисунок 7в) проявляются типичные для сегментированных блок-сополимеров ступенчатые переходы: первый, в области от **(–41) °С до (–16) °С**, соответствует температуре стеклования «гибких» блоков (T_{g1}); второй, наблюдаемый только для образцов **серий 2** и **3**, в области от **24 °С до 44 °С** – температуре стеклования «жестких» блоков (T_{g2}).

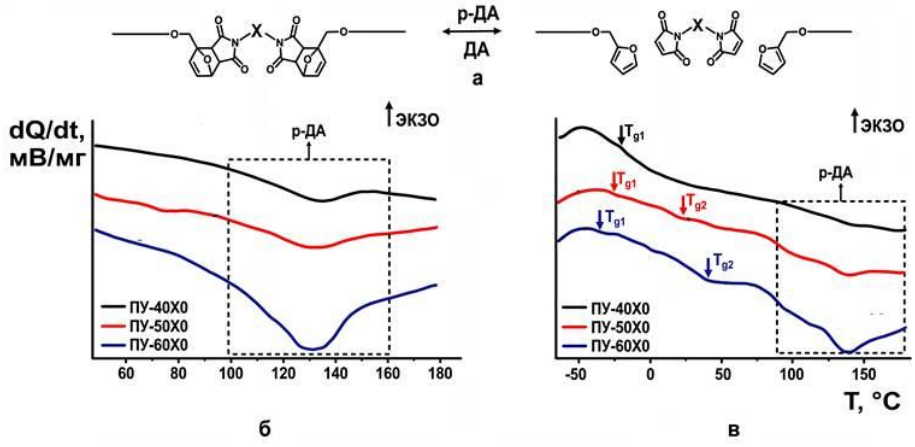


Рисунок 7 – Графическое изображение термообратимой реакции Дильса-Альдера (**а**), ДСК-кривые первого (**б**) и второго (**в**) нагреваний образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

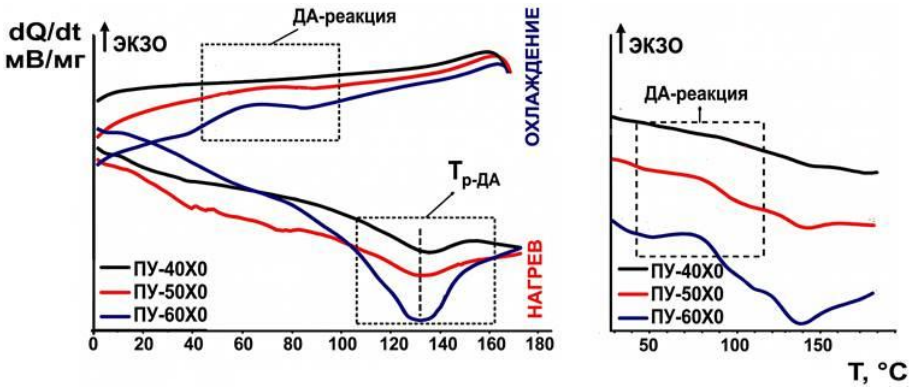
Внутри каждой серии, при переходе от образцов на ДА-диоле Х0 к образцам на ДА-диоле Х2, степень микрофазового разделения снижается, на что указывает уменьшение разницы $\Delta T_g = T_{g2}–T_{g1}$ (таблица 2).

Таблица 2 – Термические свойства самовосстанавливающихся полиуретанов

Образец	T_{g1}, °С	T_{g2}, °С	$T_{ДА}$, °С	$–\Delta H_{ДА}$, Дж/г	$T_{рДА}$, °С
Серия 1					
ПУ-40Х0	-19	-	70	0,30	136
ПУ-40Х1	-17	-	70	0,70	136
ПУ-40Х2	-16	-	70	0,01	130
Серия 2					
ПУ-50Х0	-32	29	75	4,10	134
ПУ-50Х1	-30	28	70	3,50	131
ПУ-50Х2	-26	24	70	3,70	124
Серия 3					
ПУ-60Х0	-41	44	75	9,20	135
ПУ-60Х1	-32	41	75	3,80	132
ПУ-60Х2	-33	36	70	5,60	125

На кривых второго нагревания всех образцов присутствуют также уширенные эндотермические пики (рисунок 7в); их бимодальность обусловлена ступенчатым расщеплением эндо- и экзо-стереомеров ДА-аддуктов в составе макромолекул. Сохранение эндотермиче-

ского эффекта р-ДА при повторном нагревании обусловлено тем, что в процессе охлаждения вновь протекает прямая ДА-реакция, вызванная взаимодействием свободных фурановых и *бис*-малеимидных фрагментов, на что указывает экзотермический эффект в диапазоне **55-90 °С** на соответствующих кривых (рисунок 8).



а **б**

Рисунок 8 – ДСК-кривые образцов самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров: **а** – ДСК-кривые первого нагрева и охлаждения; **б** – кривые второго нагрева

По данным ДСК оценена полнота восстановления ДА-связей после р-ДА-расщепления по величине энтальпии прямой реакции **$-\Delta H_{ДА}$.** Для образцов на основе ДА-диола Х0 прослеживается резкий рост значений $-\Delta H_{ДА}$ по мере увеличения доли «жесткого» блока. В случае образцов на основе ДА-диолов с фрагментами Х1 и Х2 – только при переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 2**. Различия объясняются строением аддуктов: пространственные затруднения препятствуют плотной укладке «жестких» сегментов в домены и повышают смешиваемость «жестких» и «гибких» блоков, снижая доступность фурановых и малеимидных групп для рекомбинации, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

4.2. Термомеханические свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

С целью определения влияния структур ДА-диолов и особенностей фазовой организации полиуретанов на деформационное поведение образцов при нагреве в условиях заданной нагрузки использован термомеханический анализ (ТМА).

По данным термомеханического анализа материалы характеризуются выраженной аморфной природой, а их деформационное поведение определяется степенью микрофазового разделения и строением ДА-диолов. Образцы с ДА-диолом Х0 деформируются одностадийно со смещением температур начала деформации в высокотемпературную область при увеличении содержания «жесткого» блока (рисунок 9а). Для образцов на основе ДА-диолов Х1 и Х2 (рисунок 9б, в) деформация протекает многостадийно, что связано с наличием водородных связей различной прочности.

Микроструктурные особенности полученных материалов подтверждены анализом фазовых переходов по термомеханическим кривым. В **серии 1** (40 мас. % «жесткого» блока) зарегистрирована единственная температура стеклования «гибкой» фазы T_{g1} (**–16, –9 и –8 °С** для ПУ-40Х0, ПУ-40Х1 и ПУ-40Х2), что указывает на гомогенность структуры и отсутствие микрофазовой сегрегации. Увеличение доли «жесткого» блока до 50 мас. % (**серия 2**) приводит к отчетливому фазовому разделению: на кривых проявляются две температуры стекло-

вания – T_{g1} «гибкой» фазы **(–32, –33 и –13 °C**) и T_{g2} доменов «жестких» блоков (**31, 35 и 44 °C**) для ПУ-50Х0, ПУ-50Х1 и ПУ-50Х2 соответственно. В образцах **серии 3** (60 мас. %) стеклование «гибких» сегментов не фиксируется, наблюдается лишь высокотемпературный переход T_{g2}, отвечающий размягчению «жесткой» фазы (**75, 73 и 51 °C** для ПУ-60Х0, ПУ-60Х1 и ПУ-60Х2). Наличие единственного перехода, вероятно, обусловлено инверсией фаз с образованием непрерывной «жесткой» фазы, ограничивающей сегментальную подвижность «гибких» блоков и препятствующей развитию макроскопической деформации в области низких температур.

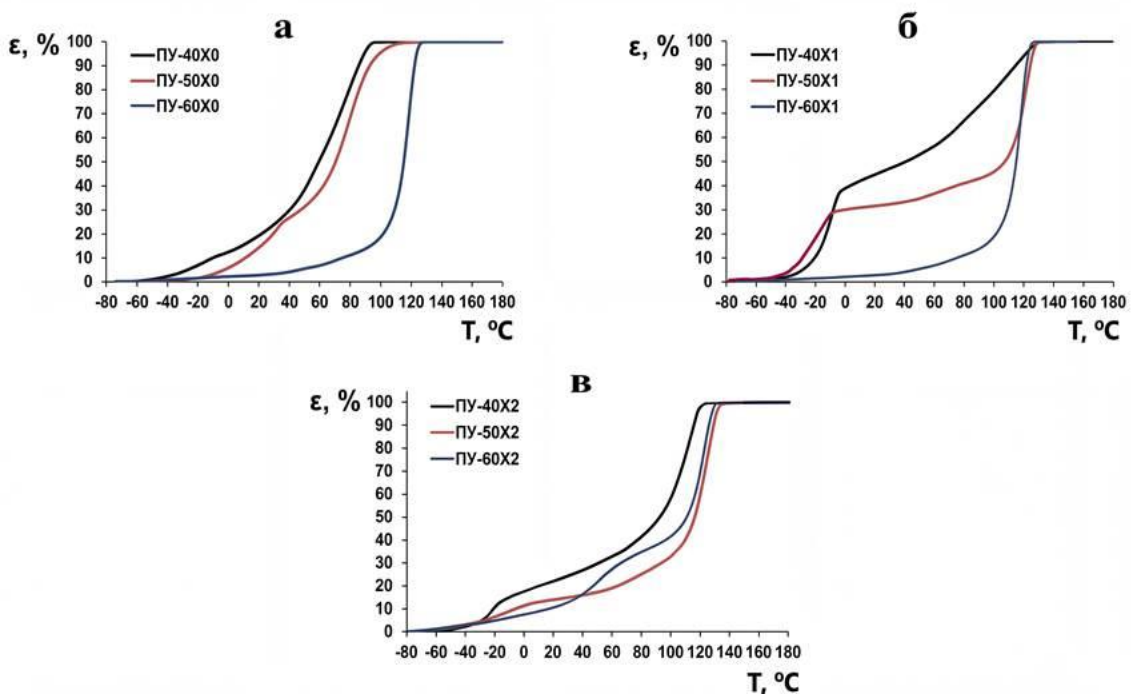


Рисунок 9 – Термомеханические кривые образцов ПУ на ДА-диоле с фрагментом Х0 (**а**), Х1 (**б**) и Х2 (**в**)

Установлено, что увеличение доли «жесткого» блока и переход от образцов на ДА-диоле Х0 к Х2 сопровождается переходом от гомогенной фазовой структуры к инверсии фаз с формированием сети физических связей с многоуровневой прочностью.

4.3. Механические свойства стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

4.3.1. Связь микроструктуры и механических свойств стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Для определения влияния химической природы ДА-диолов и микроструктурных особенностей ПУ на их основе на механические свойства материалов выполнены измерения модуля упругости, прочности и относительного удлинения при растяжении плёночных образцов. На рисунке 10 для примера представлены типичные диаграммы нагрузки для неповрежденных образцов полиуретановых блок-сополимеров на основе аддукта с фрагментом **Х0**.

При переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** наблюдается резкое увеличение модуля Юнга и предела прочности при разрыве, и такое же стремительное уменьшение значений относительного удлинения при разрыве. Так, модуль Юнга для них составил от **20 МПа до 1465 МПа**, предел прочности при разрыве – **от 20 МПа до 38 МПа**, а относи-

тельное удлинение при разрыве – **от 166 % до 1037 %.** Механические свойства исходных образцов представлены в таблице 4.

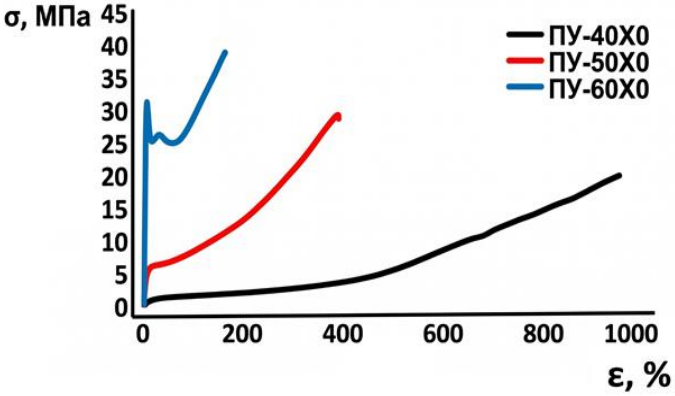


Рисунок 10 – Типичные диаграммы нагрузки для исходных образцов полиуретановых блок-сополимеров

Увеличение содержания «жесткого» блока приводит к закономерному повышению модуля Юнга и предела прочности при разрыве за счет формирования областей с упорядоченными водородносвязанными «жесткими» блоками, обеспечивающими эффективное распределение нагрузки в материале. Снижение деформируемости при этом связано с ограничением подвижности «гибких» сегментов в условиях деформирования и возрастанием общей жесткости материала вследствие образования сетевой структуры, стабилизированной физическими связями. Данный факт был подтвержден в результате проведения термомеханического анализа. Так, увеличение содержания «жесткого» блока от 40 до 60 мас. % приводит к переходу от гомогенной эластичной системы с единственной низкотеператрной T_{g1} через микрофазово-сегрегированное состояние (характеризующееся наличием двух температур стеклования: T_{g1} и T_{g2}) к непрерывной застеклованной матрице «жесткой» фазы с одной высокотемпературной T_{g2}. Это обусловливает закономерный переход материалов от высокоэластического состояния с низкой прочностью к жесткому каркасу с максимальным модулем Юнга и пределом прочности, но сниженной предельной деформируемостью.

4.3.2. Эффективность восстановления механических свойств полученных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Далее, на основе ДСК-анализа были определены температурно-временные режимы проведения процесса термоиндуцированного восстановления. Образцы для «залечивания» были испытаны на растяжение после нанесения дефекта и последующей термообработки по режиму 1 ч – 130 °С и 24 ч при 60 °С. На рисунке 11 для примера представлены типичные диаграммы нагрузки для «залеченных» образцов полиуретановых блок-сополимеров на основе ДА-диола с фрагментом **Х0.**

Наблюдаемая для исходных образцов тенденция в увеличении упруго-прочностных свойств при переходе от образцов **серии 1** к образцам **серии 3** сохранилась и для «залеченных» образцов. Так, модуль Юнга для них составил от **19 МПа до 1323 МПа**, предел прочности при разрыве – **от 13 МПа до 44 МПа**, а предельная деформация – **от 132 % до 921 %** (таблица 3).

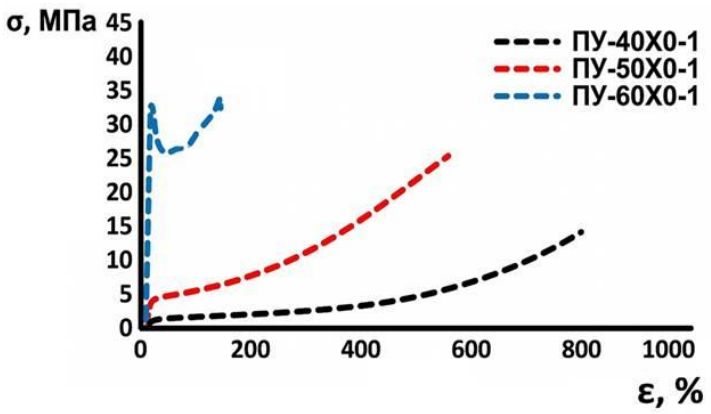


Рисунок 11 – Типичные диаграммы «напряжение-деформация» для «залеченных» образцов полиуретановых блок-сополимеров

Таблица 3 – Модуль Юнга, предел прочности при разрыве и относительное удлинение при разрыве образцов полиуретановых блок-сополимеров до и после проведения термоиндуцированного восстановления

Образец	Модуль Юнга			Предел прочности при разрыве			Предельная деформация		
	$E_{исх}$ (МПа)	$E_{зал}$ (МПа)	η_E (%)	$\sigma_{исх}$ (МПа)	$\sigma_{зал}$ (МПа)	η_σ (%)	$\varepsilon_{исх}$ (%)	$\varepsilon_{зал}$ (%)	η_ε (%)
Серия 1									
ПУ-40Х0	22±1	19±2	86	21±3	13±2	62	1013±5	851±18	84
ПУ-40Х1	20±2	19±2	79	20±2	16±2	80	1037±10	921±9	89
ПУ-40Х2	30±2	20±1	80	20±2	15±2	77	928±11	825±10	88
Серия 2									
ПУ-50Х0	232±54	181±32	82	30±1	25±2	83	539±11	492±15	91
ПУ-50Х1	557±50	445±29	80	29±2	25±5	86	523±6	504±13	92
ПУ-50Х2	413±40	340±27	83	28±7	23±7	81	538±10	502±18	94
Серия 3									
ПУ-60Х0	1465±57	1323±16	90	38±1	44±2	127	168±16	143±29	76
ПУ-60Х1	1270±91	1094±62	87	33±2	32±3	97	166±24	132±25	78
ПУ-60Х2	1124±62	954±32	85	33±4	31±3	92	173±25	137±27	79

Влияние структурных особенностей образцов на способность к самовосстановлению оценено по коэффициентам восстановления предела прочности и предельной деформации при разрыве, поскольку значения для модуля Юнга практически не различались между сериями (**η_E = 79-90 %**). Для образцов на ДА-диоле Х0 при переходе от ПУ-40Х0 к ПУ-60Х0 коэффициент восстановления предела прочности (**η_σ**) возрастал резко, составив **62, 83 и 127 %** соответственно. Для образцов на основе ДА-диолов с фрагментами Х1 и Х2 повышение **η_σ** было более плавным: **80, 86 и 97 %** для ПУ-40Х1, ПУ-50Х1, ПУ-60Х1; **77, 81 и 92 %** для ПУ-40Х2, ПУ-50Х2 и ПУ-60Х2 (рисунок 12).

Однако в случае коэффициента восстановления предельной деформации **(η_ε)** для всех образцов ПУ наблюдалась общая тенденция к снижению данной величины при переходе к образцам **серии 3** (**η_ε = 76-79 %**).

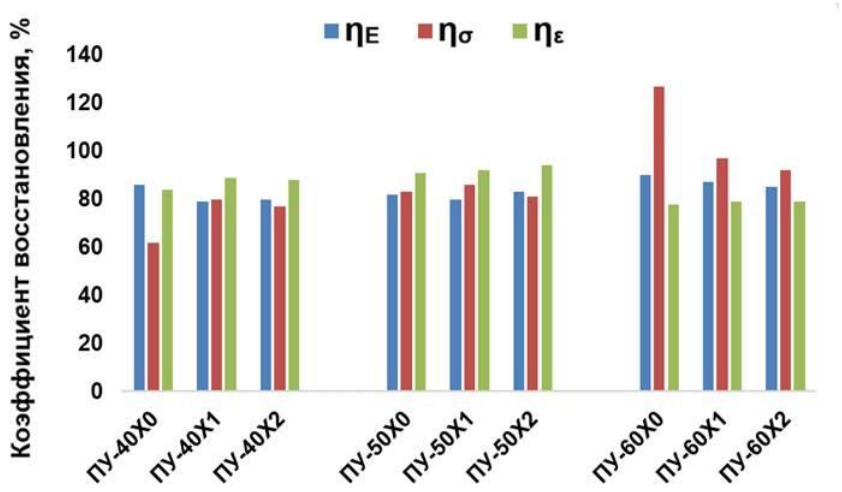


Рисунок 12 – Коэффициент эффективности восстановления механических свойств образцов стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров после проведения процесса термоиндуцированного восстановления

Таким образом, формирование упорядоченных доменов водородносвязанных «жестких» блоков, повышающее жесткость материала, приводит к росту эффективности восстановления модуля Юнга **(η_E = 79-90 %)** и предела прочности **(η_σ = 62-127 %)** при одновременном снижении деформативности (**η_ε = 76-94 %).** Полученные результаты указывают на определяющее влияние микроструктурных особенностей стимул-чувствительных полиуретанов на их способность к восстановлению структуры, что дополнительно подтверждено в следующем разделе.

4.4. Микроскопическое исследование процесса термоиндуцированного восстановления

Самовосстанавливающиеся свойства полученных материалов также оценивали с помощью изучения дефектов на поверхности образцов посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все образцы блок-сополимеров продемонстрировали способность к «залечиванию» царапин после нагревания. Для образцов **серии 3** наблюдалась самая высокая эффективность восстановления. На рисунке 13 представлены микрофотографии образцов пленок ПУ-60Х0, ПУ-60Х1 и ПУ-60Х2.

Образец **ПУ-60Х0** продемонстрировал почти полное исчезновение дефекта в то время, как в случае образца **ПУ-60Х1** наблюдалось заметное коробление поверхности пленки, а для **ПУ-60Х2** – неполное закрытие дефекта.

Поскольку выбранный режим термообработки трудно реализуем на практике, потребовалась разработка более доступного алгоритма ускоренного восстановления структуры. В качестве модельного образца выбран ПУ-60Х0, продемонстрировавший высокую эффективность «залечивания». На основании данных ДСК определен тестовый режим: выдержка 30 мин при 135 °С с последующей экспозицией 24 ч при (23±2) °С. Результаты эксперимента представлены на рисунке 14. В качестве контрольного образца был использован традиционный полиуретановый блок-сополимер с содержанием «жесткого» блока 60 мас. % (ПУ-60).

Анализ микрофотографий свидетельствует о том, что образец ПУ-60Х0 демонстрирует выраженную способность к затягиванию дефектов без существенной деформации, такой как коробление или усадка, при использовании предложенного режима термообработки.

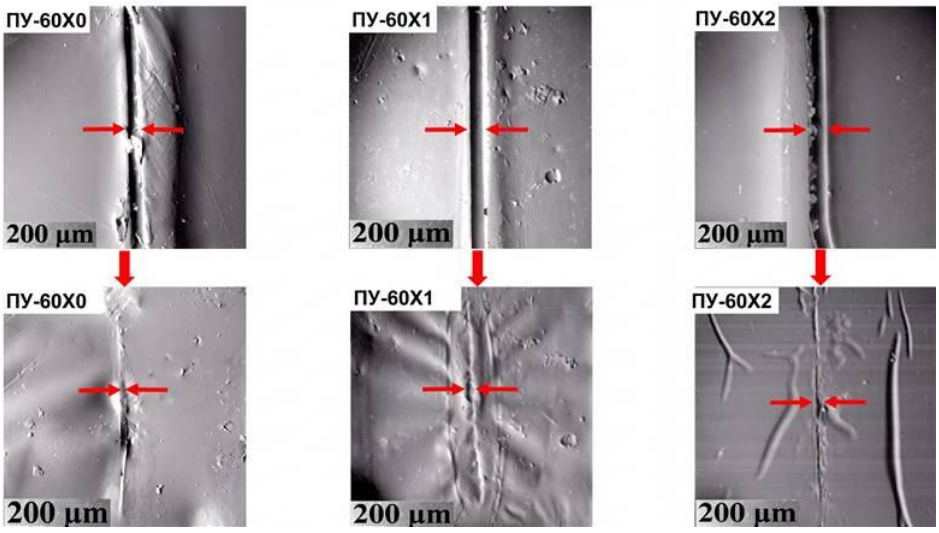


Рисунок 13 – Микрофотографии образцов полиуретановых пленок серии 3 на основе ДА-диолов Х0-Х2 до и после проведения процесса термоиндуцированного восстановления

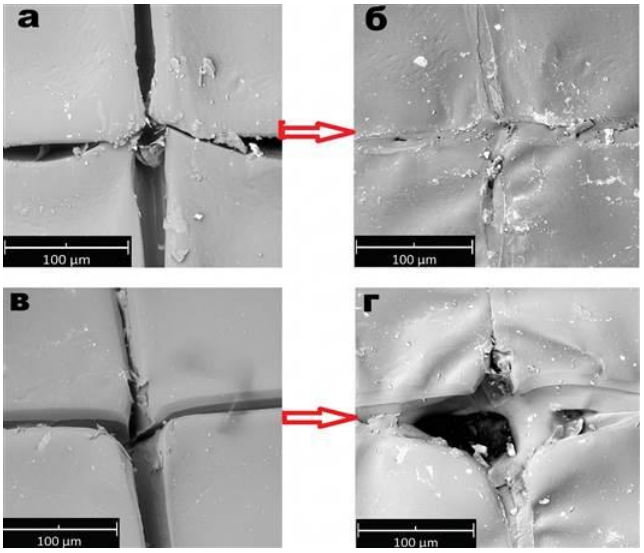


Рисунок 14 – Образцы полиуретановых пленок с нанесенным дефектом до и после термообработки: ПУ-60Х0 (**а, б**) и ПУ-60 (**в, г**)

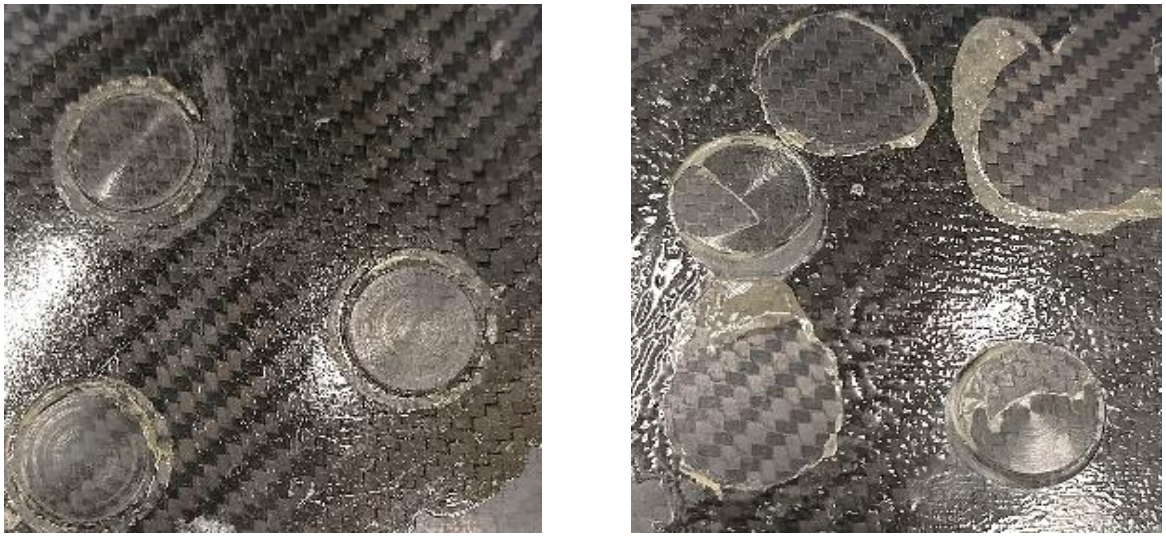
Таким образом, способность материала к затягиванию дефектов в результате термообработки коррелирует с долей упорядоченных «жестких» блоков, связанных водородными связями и обеспечивающих оптимальную пространственную доступность функциональных групп, необходимую для эффективной реализации механизма восстановления повреждений. Эффективность предложенного режима термоиндуцированного восстановления в «полевых» условиях указывает на возможность практического применения данного материала, что дополнительно подтверждается в следующем разделе.

4.5. Адгезионные свойства ЛКМ, полученных на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров

Для выявления взаимосвязи между структурой разработанных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров и их адгезионными свойствами проведено исследование адгезионного взаимодействия данных материалов с различными подлож-

ками. В качестве подложек использовали пластины из стали Ст3, эпоксиуретанового углепластика (УП) и стеклопластика (СП).

Прослеживается четкая зависимость адгезии от массовой доли «жесткого» блока в составе полиуретана. Для образцов **серии 1** наблюдалось когезионное разрушение по клеевому слою (рисунок 15а), что позволяет заключить, что адгезионная прочность превышает **6 МПа.** Для двух других серий зафиксирован смешанный адгезионно-когезионный характер разрушения (рисунок 15б), при этом адгезионная прочность снижалась при переходе **от серии 2 к серии 3**. Полученные результаты представлены в таблице 4.



а **б**

Рисунок 15 – Характер разрушения, наблюдаемый для образцов **серии 1** (**а**) и **серий 2** и **3** (**б**)

Таблица 4 – Величины адгезионного взаимодействия ЛКМ на основе полученных стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров с различными субстратами

Величина адгезионного взаимодействия, МПа									
	Серия 1			**Серия 2**			**Серия 3**		
	ПУ-40Х0	**ПУ-40Х1**	**ПУ-40Х2**	**ПУ-50Х0**	**ПУ-50Х1**	**ПУ-50Х2**	**ПУ-60Х0**	**ПУ-60Х1**	**ПУ-60Х2**
СТ 3*	> 6			5,0±0,1	5,0±0,2	5,0±0,2	3,0±0,2	3,0±0,2	3,0±0,3
УП**				6,0±0,3	6,0±0,1	6,0±0,3	4,0±0,1	4,0±0,2	4,0±0,4
СП***				5,0±0,5	5,0±0,1	5,0±0,3	5,0±0,2	5,0±0,1	5,0±0,1
Примечание: *сталь; **углепластик; ***стеклопластик									

Таким образом, снижение адгезионной прочности ЛКМ на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров наблюдающееся при увеличении содержания «жесткого» блока обусловлено резким сокращением числа свободных уретановых групп, способствующих сцеплению материала с подложкой, усилением когезионного взаимодействия внутри структуры материала и увеличением шероховатости поверхности, препятствующей установлению тесного контакта материала с субстратом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в диссертации комплексных исследований разработаны новые низкомолекулярные ДА-диолы и синтезированы стимул-чувствительные полиуретановые блок-сополимеры с варьируемым содержанием «жесткого» блока на их основе, установлены закономерности взаимосвязи между структурными особенностями материалов и их термическими, физико-механическими, самовосстанавливающимися и адгезионными свойствами.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие **выводы:**

1. Разработана лабораторная методика синтеза ранее не описанных низкомолекулярных ДА-диолов на основе 4,4′-(3,3′-дихлордифенилметан)бис-малеимида, 4,4′-(дифенилсульфон)бис-малеимида и фурфурилового спирта. На их основе, а также с использованием известного из литературы ДА-диола синтезированы новые самовосстанавливающиеся полиуретановые блок-сополимеры с содержанием «жесткого» блока 40, 50 и 60 мас. %.

2. Исследованы различия в микроструктурных особенностях стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров. Установлено, что повышение доли «жесткого» уретанового блока и отсутствие выраженных стерических затруднений в структуре ДА-диолов способствуют усилению ассоциации «жестких» блоков и формированию упорядоченных доменов в структуре материалов. Наличие заместителей и объемных полярных групп в структуре ДА-диолов препятствует протеканию процессов фазовой сегрегации.

3. Установлены температурные диапазоны, определяющие ход обратимых процессов разрушения ($T_{р\text{-}ДА}$) (**124-136 °С**) и образования ($T_{ДА}$) (**70-75 °С**) ковалентных связей в соответствии с механизмом реакции Дильса-Альдера. Формирование выраженной микрофазовой структуры подтверждается наличием температур стеклования «гибких» (T_{g1}, **от (–41) °С до (–19) °С**) и «жестких» (T_{g2}, **от 24 °С до 44 °С**) сегментов. Показано, что высокая степень фазовой сегрегации за счет повышенной доли «жестких» уретановых блоков (образец ПУ-60Х0) в сочетании с отсутствием стерических затруднений в структуре ДА-диола обеспечивает максимальные скорость и полноту восстановления ковалентных связей.

4. Выявлены закономерности влияния химической структуры ДА-диола и соотношения сегментов на фазовую морфологию и термомеханическое поведение сегментированных полиуретанов. Установлено, что рост доли «жесткого» блока определяет повышение температуры начала интенсивной деформации и переход от гомогенной структуры при 40 мас. % (T_{g1}, **от (–16) ºС до (–8) °С**) к микрофазовому разделению при 50 мас. % (T_{g1}, **от (– 33) °С до (– 13) °С**; T_{g2}, **от 31 °С до 44 °С**). При 60 мас. % реализуется инверсия фаз с формированием непрерывного «жесткого» каркаса, ограничивающего макроскопическую деформацию, при этом на термомеханических кривых фиксируется единственная температура стеклования (T_{g2} **= 51-75 °С**). Замена ДА-диола с фрагментом Х0 на Х2 изменяет характер деформации с одностадийного на многостадийный вследствие появления микрофаз различной степени упорядоченности.

5. Показано, что увеличение доли «жесткого» блока с 40 до 60 мас. % закономерно повышает модуль Юнга (**с 20 МПа до 1465 МПа**) и предел прочности при разрыве (**с 20 МПа до 38 МПа**) при снижении относительного удлинения (**с 1037 % до 166 %).** Впервые установлено, что высокая степень сегрегации блоков непосредственно коррелирует с бо-

лее интенсивным восстановлением ДА-связей. Так эффективность восстановления упругопрочностных свойств материалов составила: модуля Юнга (**η_E = 79-90 %),** предела прочности при разрыве (**η_σ = 62-127 %)** и предельной деформации (**η_ε = 76-94 %).**

6. Экспериментально подтверждена способность материалов к контролируемому восстановлению первоначальной геометрической формы после повреждений. Выявлено, что способность к затягиванию дефектов в результате термообработки коррелирует с массовой долей «жесткого» блока и химической природой ДА-диола. Содержание областей с водородносвязанными «жесткими» блоками в материалах обеспечивает максимальное восстановление дефектов. Предложенный режим термоиндуцированного восстановления в «полевых» условиях (30 минут при 135 °C и 24 часа при температуре (23±2) °C) подтвердил свою эффективность, что открывает возможности практического применения данного материала.

7. Установлено, что адгезионная прочность ЛКМ на основе стимул-чувствительных полиуретановых блок-сополимеров зависит главным образом только от содержания «жесткого» блока и снижается по мере возрастания данного параметра. Максимальной адгезией обладают образцы ПУ-40 **(> 6 МПа**), продемонстрировавшие разрушение только в клеевом слое. Напротив, образцы ПУ-60 демонстрируют минимальные показатели адгезионного взаимодействия, особенно в случае подложки из стали **(≈ 3 МПа**).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus

1. Zakharova, D.V. New Chain Extenders for Self-Healing Polymers / D.V. Zakharova, **Z.A. Lok'yaeva,** A.A. Pavlov, A.V. Polezhaev // KEM. – 2021. – V. 899. – P. 628-637.
2. Platonova, E. New Building Blocks for Self-Healing Polymers / E. Platonova, P. Ponomareva, **Z. Lokiaeva,** V. Nelyub, A. Polezhaev // Polymers. – 2022. – V.14. – № 24. – P. 5394.
3. **Lokiaeva, Z.A.** Self-healing polyurethane-polypropylene oxide copolymers for the protection of carbon and glass fiber-reinforced composites / Z.A. Lokiaeva, J.A. Soboleva, D.V. Zakharova, I.P. Storozhuk // E3S Web of Conf. – 2023. – V. 413. – P. 02036.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. **Локьяева, З.А.** Разработка самовосстанавливающихся полиуретановых материалов с повышенными механическими свойствами и высокой эффективностью их восстановления / З.А. Локьяева, Д.В. Захарова, П.Ф. Пономарева, И.В. Третьяков, И.П. Сторожук // Химическая физика. 2025. – Т. 44. – № 11. – С. 76-88.
2. **Локьяева, З.А.** Абразивостойкое и антикоррозионное тонкослойное самовосстанавливающееся полиуретановое защитное покрытие / З.А. Локьяева, И.П. Сторожук // Каучук и резина. – 2026. – Т. 85. – № 4. – С. 210-216.
3. **Локьяева, З.А.** Новые удлинители молекулярной цепи для самовосстанавливающихся полиуретанов / З.А. Локьяева, И.П. Сторожук // Каучук и резина. – 2026. – Т. 85. – № 5. – С. 272-278.

Статьи, опубликованные в материалах научных конференций

1. **Локьяева З.А.** Новые удлинители цепи для самовосстанавливающихся полимеров / З.А. Локьяева, Д.В. Захарова, А.А. Павлов, А.В. Полежаев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVIII Международной научно-

практической конференции, Нальчик, 01-10 июля 2021 года. – Нальчик: Принт Центр, 2021. – С. 86.

2. **Локьяева З.А**. Новые полиуретановые блок-сополимеры с самовосстанавливающимися свойствами / З.А. Локьяева, Д.В. Захарова, П.О. Эксакусто, А.В. Полежаев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы 18-й Международной научно-практической конференции, Нальчик, 4-9 июля 2022 г. – Нальчик: Принт центр, 2022. – С. 198.
3. **Локьяева З.А.** Полиуретановые сополимеры на основе простых насыщенных полиэфиров и толуилендиизоцианата для защиты угле- и стеклокомпозитов / З.А. Локьяева, П.О. Эксакусто, Е.О. Платонова, И.П. Сторожук // Актуальные проблемы науки о полимерах: III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 10-12 апреля 2023 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 242-243.
4. **Локьяева З.А.** Самовосстанавливающиеся полиуретановые блок-сополимеры на основе простых насыщенных полиэфиров для защиты угле- и стеклокомпозитов / З.А Локьяева, Д.В. Захарова, Ю.А. Соболева, П.О. Эксакусто, Г.В. Малышева, И.П. Сторожук // Материалы XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Электронный ресурс, Москва, 10-21 апреля 2023 года. – Москва: ООО "МАКС Пресс", 2023. – С. 73.
5. **Локьяева З.А.** Разработка самовосстанавливающихся полиуретановых защитных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами для продления срока службы стекло- и углепластиков / З.А. Локьяева, Ю.А. Соболева, И.П. Сторожук, Г.В. Малышева // XVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 года. – Нижний Новгород: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 2024. – С. 307.
6. **Локьяева З.А.** Самовосстанавливающиеся полиуретановые блок-сополимеры с регулируемыми свойствами / З.А. Локьяева, Ю.А. Соболева, И.П. Сторожук // Новые полимерные композиционные материалы: Материалы XX международной научно-практической конференции, Нальчик, 04-10 июля 2024 года. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2024. – С. 186.
7. **Lokiaeva Z.A.** Self-healing polyurethane block copolymers with controlled properties / Z.A. Lokiaeva, J.A Soboleva, I.P Storozhuk // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024». St Petersburg. September 2-6, 2024. Book of abstracts. – St. Petersburg: VVM Publishing LLC, 2024. – С. 218.
8. **Локьяева З.А.** Разработка самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров для создания защитных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами / З.А Локьяева, Ю.А Соболева, И.П Сторожук, И.В Третьяков., Т.В Петрова // Полимеры 2024: Сборник трудов XXV Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2024. – С. 93-96.
9. Булгаков Д.А. Электро- и фотоактивные самовосстанавливающиеся полиуретановые нанокомпозиты с памятью формы / Д.А Булгаков, П.Ф. Пономарева, **З.А. Локьяева** // Полиме-

ры 2025: Сборник трудов XXVI Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2025. – С. 128.

10. **Локьяева З.А.** Разработка самовосстанавливающихся полиуретановых материалов с повышенными механическими свойствами и высокой эффективностью их восстановления / З.А. Локьяева, Д.В. Захарова, П.Ф. Пономарева, И.П. Сторожук // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XXI международной научно-практической конференции, Нальчик, 06-11 июля 2025 года. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2025. – С. 165.
11. **Локьяева З.А**. Стимул-чувствительные полиуретаны на основе блок-сополимеров разной жесткости / З.А. Локьяева, И.П. Сторожук // Полимеры 2026: Сборник трудов XXVII Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2026. – С. 92-96.

Патент

1. Патент RU 2796931 C1, МПК C08F2/60, C08G73/00, C08K5/3415. Самовосстанавливающиеся полимерные материалы повышенной теплостойкости на основе тандемной реакции Дильса-Альдера / Д.В. Захарова, **З.А. Локьяева,** Е.О. Платонова, А.С. Бородулин, В.А. Нелюб, А.В. Полежаев. – заявл. 29.06.2022; опубл. 29.05.2023, Бюлл. № 16.