

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Зарипов Ильназ Ильдарович

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРОВ, АРОМАТИЧЕСКИХ
ИЗОЦИАНАТОВ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук,
профессор
Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

КАЗАНЬ – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	18
1.1 Реакции изоцианатов	18
1.1.1 Реакция уретанообразования	21
1.2 Пористые полимеры	25
1.2.1 Ароматические пористые структуры	31
1.2.2 Ковалентно-связанные органические структуры	33
1.2.3 Сопряженные микропористые полимеры	34
1.2.4 Микропористые полимеры на основе ковалентных триазиновых структур	39
1.2.5 Сверхсшитые полистиролы	41
1.2.6 Полимеры с внутренней пористостью	43
1.2.7 Блок-сополимеры	46
1.2.7.1 Применение блок-сополимеров	50
1.2.7.2 Блок-сополимеры в получении мембранных материалов	51
1.2.7.3 Блок-сополимеры, получаемые с использованием ароматических изоцианатов	53
1.3 Органозамещённые кремнезёмы	56
1.4 Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS): синтез и использование	61
1.4.1 Общие подходы к синтезу полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов	63
1.4.2 Функционализированные POSS- производные и POSS-содержащие нанокompозиты	65
1.5 Полидиметилсилоксаны	73
1.6 Газоразделительные мембраны	75
1.6.1 Газоразделительные мембраны на основе полидиметилсилоксанов	77

1.6.2 Газоразделительные мембраны на основе полиуретанов	78
Выводы по литературному обзору	79
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	83
2.1 Характеристика исходных веществ	83
2.2 Синтез полимеров и модификаторов	87
2.2.1 Подготовка исходных компонентов	87
2.2.2 Синтез ОБС	87
2.2.3 Синтез ОБС с использованием Л4230, 2,4-ТДИ и GI-POSS	88
2.2.4 Синтез сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров, получаемых на основе макроинициаторов, 2,4-ТДИ и Д4 (ИСБС)	88
2.2.5 Синтез содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов	89
2.2.6 Модификация полидиметилсилоксанов с использованием P _{SiO₂} C	90
2.2.7 Использование модифицированных полидиметилсилоксанов для получения герметизирующих композиций	91
2.2.8 Синтез полиуретанов каркасной структуры и их металлокомплексная модификация	91
2.3 Подготовка к испытаниям аналитических тест-систем	92
2.3.1 Приготовление растворов ОР	92
2.3.2 Получение аналитических тест-систем	92
2.3.3 Приготовление растворов солей и проведение цветных реакций	92
2.4 Методы исследования	93
2.4.1 Инфракрасная спектроскопия	93
2.4.2 Метод динамического светорассеяния	93
2.4.3 Исследования поверхностного натяжения	93
2.4.4 ²⁹ Si ЯМР и ¹ H ЯМР спектроскопия	93
2.4.5 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	94

2.4.6 Физико-механические испытания	94
2.4.7 Термогравиметрический анализ	94
2.4.8 Термомеханический анализ	94
2.4.9 Динамический механический анализ	95
2.4.10 Реологические исследования	95
2.4.11 Испытание герметизирующих композиций	95
2.4.12 Морфология поверхности полимеров	96
2.4.13 Измерение температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь	96
2.4.14 Измерения газотранспортных характеристик полимерных мембран	96
2.4.15 Исследования образцов с использованием порометрии	97
2.4.16 Определение краевого угла смачивания	97
2.4.17 Получение порошковых дифрактограмм	97
2.4.18 Электрохимические измерения	98
2.4.19 Малоугловое рентгеновское рассеяние	98
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	100
3.1 Синтез и исследование свойств полимеров на основе МИА (Л4230) и 2,4-ТДИ [424-426, 429-430, 436-439]	100
3.1 Исследование влияния реакционных условий на закономерности взаимодействия МИА (Л4230) с 2,4-ТДИ [429]	103
3.1.2 Исследование содержания ПЭО блоков в составе Л4200 на строение, свойства и надмолекулярную структуру ОБС [430,436-437]	113
3.1.3 Сорбционная активность ОБС	123
3.1.4 Газотранспортные характеристики ОБС	127
Выводы по разделу 3.1	138
3.2. Синтез ОБС с использованием Gl-POSS [426,432,437-439]	139
3.2.1 Исследование взаимодействия Л4230, 2,4-ТДИ и Gl-POSS	139

3.2.2 Исследование физико-механических свойств ОБС, полученных с использованием Gl-POSS	143
3.2.3 Исследования надмолекулярной структуры ОБС-Gl-POSS	146
3.2.4 Исследование ОБС-Gl-POSS с использованием рентгеноструктурного анализа	155
3.2.5 Исследование газотранспортных свойств ОБС-Gl-POSS	159
Выводы по разделу 3.2	162
3.3 Синтез и исследование устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов [431,434,441,442,445]	164
3.3.1 Синтез и исследование строения PSiO_2C , получаемых на основе ТЭОС	164
3.3.2 Исследование поверхностно-активных свойств PSiO_2 и PSiO_2C	173
3.3.3 Использование PSiO_2C для модификации ОБС	177
3.3.3.1 Физико-механические и термомеханические свойства ОБС, модифицированных PSiO_2C	179
3.3.4 Синтез и исследование устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов, содержащих олигомерные полиэтиленоксидные ответвления и силсесквиоксанные фрагменты (SiO_2S)	181
3.3.4.1 Установление строения $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$	182
3.3.4.2 Поверхностно-активные свойства $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$	185
3.3.4.3 Синтез ОБС с использованием $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$	186
3.3.4.4 Исследование надмолекулярной структуры ОБС, модифицированных $\text{SiO}_2\text{S}-10$	188
3.3.4.5 Исследование ОБС, полученных с использованием $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$ в качестве газопроницаемых мембран	191
Выводы по разделу 3.3.	195
3.4 Сшиваемые изоциануратами блок-сополимеры (ИСБС) на основе Л4230, 2,4-ТДИ и Д4 [433,435,441,443]	195
3.4.1 Синтез и исследование блок-сополимеров на основе Л4230 и Д4	196
3.4.2 Синтез ИСБС с использованием PSiO_2C в качестве модификатора	201

3.4.3 Синтез и исследование сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров, получаемых на основе макроинициаторов, 2,4-ТДИ и Д4 (ИСБС)	206
3.4.3.1 Синтез ИСБС	206
3.4.3.2 Исследование ИСБС	211
3.4.3.3 Исследование морфологии поверхности ИСБС	218
3.4.3.4 Исследование сорбционной активности ИСБС	219
3.4.3.4 Газотранспортные свойства ИСБС, полученных на основе Л4230, Д4 и 2,4-ТДИ	226
Выводы по разделу 3.4	230
3.5 Синтез полидиметилсилоксана путём анионной полимеризации Д4 с использованием PSiO_2 в качестве модификатора [445]	231
3.5.1 Исследование влияния PSiO_2C на скорость полимеризации октаметилциклотетрасилоксана	232
3.5.2. Реологические исследования ПДМС, полученных с использованием PSiO_2C	234
3.5.3. Герметизирующие композиции на основе ПДМС, модифицированных с использованием PSiO_2C	239
Выводы по разделу 3.5	243
3.6 Ароматические полиуретаны каркасной структуры на основе Л4230, МДИ и БФА [423,427,428,440]	243
3.6.1 Синтез и исследование ароматических полиуретанов каркасной структуры	245
3.6.2 Металлокомплексная модификация ароматических полиуретанов каркасной структуры	256
Выводы по разделу 3.6	272
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	273
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	275
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	278

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Современное развитие химии высокомолекулярных соединений и расширение областей потенциального использования полимерных материалов предъявляет требования к целенаправленному и гибкому управлению их техническими свойствами. Последнее может быть достигнуто развитием новых подходов к синтезу, модификации и надмолекулярной организации блок-сополимеров (БС), выделяющихся в специфическую категорию среди полимерных материалов и представляющих собой полимеры, в которых два или более гомополимерных сегмента (блока) соединены посредством ковалентных связей. Путём изменения в широких пределах строения, порядка связывания блочных структур, молекулярной массы и параметров их взаимодействия становится возможным воздействовать на комплекс свойств получаемых материалов и обеспечивать широкий спектр их практического использования. К уникальным особенностям БС следует отнести их способность к формированию отличающихся многообразием взаимно нерастворимых упорядоченных структур, объединяющихся в собственные микрофазы как в твердом состоянии, так и в растворе. К другим ключевым факторам, контролирующим как результирующие морфологии, так и степень их дальнего порядка, следует отнести макромолекулярную архитектуру БС.

Одной из важных областей применения БС в том числе и мультиблок-сополимеров является создание мембранных материалов с различными характеристиками и направлениями использования. В качестве таких мембран традиционно исследуются полиорганосилоксановые блок-сополимеры, особенностью которых является сочетание высокой газопроницаемости, гидрофобности, низкой температуры стеклования и относительно высоких прочностных показателей.

Перспективными для использования в качестве газоразделительных мембран и подложек для сорбции красителей являются БС, получаемые на основе макроинициаторов анионной природы (МИ) и 2,4-толуиленизоцианата (2,4-

ТДИ). В этом случае существует возможность оказывать значительное влияние на способность изоцианатных групп ($-N=C=O$) к раскрытию как по $N=C$, так и по $C=O$ составляющим и создания таким образом новых макромолекулярных архитектур [1]. Согласно известным литературным источникам, результатом раскрытия изоцианатных ($-N=C=O$) групп по $N=C$ компоненте обуславливает формирование полиизоцианатных блоков амидной природы (ПИА). Отсутствие стабилизаторов активного центра в случае ПИА ведёт к их последующей циклизации и образованию изоциануратных циклических структур. При раскрытии изоцианатных групп по связи $C=O$ становится возможным формирование полиизоцианатов ацетальной природы (ПАО). Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении ПАО и их детальная характеристика. Перспективным в этом направлении оказалось использование в качестве МИ получаемых на основе пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО) частично терминированных калий-алкоголятными группы амфифильных блок-сополимеров (МИА). В таких полимерах ПАО составляющая способна не только создавать механически прочный каркас, но и формировать микроразмерные пустоты, а гибкие сегменты в составе МИА приводить к образованию уникальных надмолекулярных структур.

В последние годы приобретает актуальность также направление, связанное с синтезом и исследованием устойчивых к самоконденсации кремнезёмов, содержащих ответвления как гидрофобной, так и гидрофильной природы. В таких наноразмерных структурах ответвления амфифильной природы могут проявлять термодинамическую совместимость как с неполярными, так и с полярными средами. Благодаря этому обстоятельству использование амфифильных органозамещённых кремнезёмов в качестве модификаторов для блок-сополимеров, свойства которых соотносятся с совершенством микрофазного разделения представляет собой актуальную проблему. Органозамещённые кремнезёмы перспективны также в качестве модификаторов силоксановых каучуков.

Фундаментальное и практическое значение имеет также создание в уретановых эластомерах жестких блочных структур, состоящих исключительно из

звеньев ароматической природы. Такие ароматические полиуретаны (АПУ) проявляют высокие прочностные и адгезионные характеристики, стойкость к воздействию кислотных, щелочных и углеводородных сред. Наиболее доступным соединением для их получения является симметричный 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (БФА). Известные реакции БФА с ароматическими изоцианатами характеризуются низкими константами скоростей реакции. В условиях низкой каталитической активности используемых в этом случае третичных аминов оказывается невозможным получение протяженных жестких сегментов и непрерывных каркасных полиуретановых структур ароматической природы.

Целью настоящей работы является установление фундаментальных основ использования МИА для получения блок-сополимеров, содержащих жесткие полиизоцианатные блоки ацетальной природы (ОБС), сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров (ИСБС), ароматических полиуретанов каркасной структуры и взаимосвязи их химической, надмолекулярной структуры с газотранспортными свойствами получаемых на основе ОБС и ИСБС материалов, их сорбционной активностью и физико-химическими характеристиками; синтез содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов в качестве модификаторов ОБС, ИСБС и полидиметилсилоксанов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

- Синтез ОБС с использованием 2,4-ТДИ и МИА, различающихся молекулярной массой – Л3000 (ММ=3000), Л4200 (ММ=4200) и Л6000 (ММ=6000) и содержанием периферийных ПЭО блоков.
- Синтез полимеров на основе МИА, 2,4-ТДИ и полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана (Gl-POSS), установление влияния содержания Gl-POSS на особенности формирования надмолекулярной структуры полимеров.
- Синтез устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов (PSiO_2), в том числе содержащих олигомерные ответвления гидрофобной (низкомолекулярный полидиметилсилоксан, ПДМС) и гидрофильной (полиэтиленоксид, ПЭО) природы (PSiO_2C), исследование строения и процессов их самоорганизации, исследование PSiO_2C в качестве модификаторов ОБС.

- Синтез содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов, содержащих силсесквиоксанные фрагменты (SiO_2S) с использованием ПЭО, тетраэтоксисилана (ТЭОС) и γ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и исследование их в качестве сокатализаторов получения полидиметилсилоксанов.

- Синтез сшиваемых изоциануратами полиорганосилоксановых блок-сополимеров с использованием МИА, 2,4-ТДИ и Д4, использование модификатора PSiO_2C для структурирования ИСБС.

- Исследование взаимосвязи сорбционной активности, электрофизических, термических и физико-механических свойств ОБС, ИСБС и их модифицированных производных с надмолекулярной структурой.

- Изучение ОБС и ИСБС в качестве подложки для аналитических сенсоров ионов тяжёлых металлов и в качестве мембранных материалов для разделения газовых смесей.

- Исследование устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов PSiO_2C в качестве модификаторов полидиметилсилоксанов.

- Синтез и исследование ароматических полиуретанов каркасной структуры с использованием МИА, ароматических изоцианатов, БФА и их металлокомплексная модификация.

Научная новизна работы.

1. Синтезированы блок-сополимеры, содержащие в качестве жёсткоцепной составляющей полиизоцианаты ацетальной природы (ПИО). Впервые установлены реакционные условия, включающие температуру, природу растворителя, сокатализаторы и сореагенты, обуславливающие активируемое макроинициатором амфифильной природы раскрытие изоцианатных групп по $\text{C}=\text{O}$ составляющей и последующую стабилизацию структуры ПИО. Установлено влияние молекулярной массы МИА и содержания периферийных ПЭО блоков в составе МИА на надмолекулярную организацию ОБС. Наиболее благоприятные условия для формирования ОБС реализуются при использовании Л4200.

2. Впервые показано, что коэффициенты диффузии газообразных NH_3 , CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 и He для мембран, полученных с использованием ОБС увеличиваются по мере повышения содержания периферийных ПЭО блоков в составе Л4200. Установлено, что коэффициенты проницаемости для NH_3 и H_2S значительно превышают значения коэффициентов проницаемости для He , N_2 и CH_4 . Относительно высокая проницаемость наблюдается и для диоксида углерода. В то же время содержание ПЭО блоков мало влияет на проницаемость для всех исследованных газов.

3. Впервые путём взаимодействия 2,4-ТДИ с Л4230 и Gl-POSS в качестве полифункционального узла ветвления, получены органо-неорганические полимеры, содержащие в структуре ПИО блоки. Установлено, что в основе формирования надмолекулярной структуры полимеров и возникновения в их объеме пустот лежит способность ПИО и Gl-POSS создавать каркасные структуры.

4. Синтезированы новые сшиваемые изоциануратами полиорганосилоксановые блок-сополимеры (ИСБС). Показано, что надмолекулярная структура ИСБС имеет мультислойную природу, где внутренне ядро представлено полиизоциануратным (ПИЦ) фрагментом, средний слой сформирован амфифильным полиэтиленоксид-полипропиленоксидным (ЭО-ПО) блоком, а внешняя оболочка – блоком полидиметилсилоксана (ПДМС). Эффективность сорбции функциональных органических реагентов (ОР) возрастает с увеличением размеров внешних ПДМС блоков и уменьшением в размерах полиизоциануратной внутренней составляющей.

5. Впервые синтезированы содержащие олигомерные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие в том числе и силсесквиоксановые фрагменты. Установлено, что разработанные PSiO_2C и SiO_2S при модификации ОБС встраиваются между термодинамически несовместимыми блоками и, становясь связующим звеном, приводят к усилению процессов микрофазного разделения в ОБС. Использование PSiO_2C для модификации ИСБС приводит к структурированию ИСБС в результате переэтерификации посредством PSiO_2C концевых $-\text{SiOH}$ групп ИСБС. В результате происходит значительной

изменение надмолекулярной организации ИСБС и улучшение их газотранспортных характеристик.

6. Путем каталитического воздействия МИА на реакцию БФА с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (МДИ) и его полифункциональными производными впервые получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой, проведена их металлокомплексная модификация.

Теоретическая значимость работы.

1. Установлена фундаментальная взаимосвязь между наличием и содержанием периферийных ПЭО блоков в составе Л4200 и возможностью инициированного раскрытия изоцианатных групп по связи C=O и образованием ПИО блоков. Установлено, что основным элементом надмолекулярной структуры ОБС являются ПИО блоки. Установлено, что понижение содержания ПЭО составляющей приводит к более жесткой упаковке ПИО блоков в составе ОБС, а ПЭО сегменты, входящие в состав Л4200 располагаются по внутренней полости пустот, образованных ПИО блоками, и происходит микрофазное разделение не только ПИО и Л4200 составляющих, но и разделение ПЭО и ППО сегментов.

2. Предложены модели надмолекулярной структуры ОБС и ИСБС и факторы, обуславливающие их сорбционную активность. Было установлено, что эффективность сорбции органических реагентов для ИСБС возрастает по мере уменьшения доли полиизоциануратов и, соответственно, увеличения содержания ПДМС сегментов в структуре ИСБС. В случае ОБС с уменьшением содержания ПЭО блока достигается максимально возможная степень сорбция ОР.

3. Установлено, что содержащие полиэтиленоксидные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы проявляют свойства промоутеров анионной полимеризации Д4. Предложен механизм, согласно которому ПЭО составляющие, сворачиваясь в конформацию краун-эфиров захватывает ионы K^+ , усиливая разделение в пространстве силоксанолят анионов и ионов калия, разрушение их ассоциатов и повышая в итоге скорость полимеризации Д4.

Практическая значимость работы состоит в том, что полимеры, полученные с использованием 2,4-ТДИ, МИА и Gl-POSS имеют свойства высокоэффективных газоразделительных мембран, проявляющих стойкость к воздействию агрессивных сред.

Показано, что содержащие олигомерные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, оставаясь в составе получаемых с их использованием полидиметилсилоксанов, оказываются причиной значительного повышения когезионных взаимодействий в ПДМС. Использование модифицированных ПДМС позволяет оказывать эффективное воздействие на физико-механические свойства герметизирующих композиций на их основе.

Полученные полимеры испытаны в качестве сорбентов для разработки новых методов концентрирования и определения неорганических соединений. Использование ОБС и ИСБС в качестве подложки для аналитических сенсоров (органических реагентов) перспективно для обнаружения ионов тяжёлых металлов в том числе в полевых условиях.

На основании результатов работы получено 2 патента Российской Федерации.

Объектами исследования явились получаемые с использованием 2,4-ТДИ и Л4200 блок-сополимеры, содержащие жесткие полиизоцианатные блоки ацетальной природы; органо-неорганические полимеры с каркасной структурой, получаемые с использованием 2,4-ТДИ, Л4230 и Gl-POSS; ароматические полиуретаны каркасной структуры, получаемые с использованием МИА, БФА и МДИ / ПИЦ, содержащие олигомерные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы PSiO_2C ; сшиваемые изоциануратами полиорганосилоксановые блок-сополимеры, получаемые с использованием МИА, 2,4-ТДИ и Д4; содержащие олигомерные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие силсесквиоксановые фрагменты (SiO_2S); полидиметилсилоксаны, получаемые анионной полимеризацией Д4 с использованием в качестве сокатализаторов PSiO_2C и SiO_2S и герметизирующие композиции на их основе.

Методы и методология исследования заключались в анализе современной литературы в области синтеза микро- и мезопористых полимерных материалов, реакционной способности ароматических диизоцианатов и блок-сополимеров, получаемых с их использованием, синтеза и использования кремнийорганических функциональных каркасных структур для модификации макромолекулярных объектов, а также дизайна полимеров для использования их в качестве мембранных материалов; прозрачных в оптической области и проявляющих способность к активной сорбции органических аналитических реагентов полимерных подложек; постановке цели, задач исследования и определения способов их достижения и сравнения полученных результатов с известными литературными данными.

Исследования химического строения получаемых полимеров и содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов проводились с использованием таких физико-химических методов как ^1H ЯМР и ^{29}Si ЯМР спектроскопия, видимая и ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние, СЭМ, ТГА. Исследование поверхностно-активных свойств устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов и олигомерных соединений проводилась путём измерения изотерм поверхностного натяжения.

Исследования надмолекулярной структуры синтезированных полимеров проводились с использованием атомно-силовой микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, ДМА и ТГА анализа, измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь. Проводились измерения физико-механических и электрофизических показателей. Сорбционная активность полимеров исследовались путем определения их краевого угла смачивания и водопоглощения. Для установления эффективности сорбции ОР на полимеры использовалась электронная спектроскопия. Газотранспортные свойства, коэффициенты диффузии и сорбции измерялись с использованием манометрического метода Дэйнса-Баррера.

Положения, выносимые на защиту:

- Реакционные условия, приводящие к формированию ПИО блоков и соответствующих ОБС как следствия инициируемого МИА раскрытия $N=C=O$ групп, входящих в состав 2,4-ТДИ по связи $C=O$.
- Влияние содержания периферийных ПЭО блоков в составе Л4200 на надмолекулярную организацию ОБС, на морфологию их поверхности, на химическое строение внутренней поверхности пустот и на газотранспортные характеристики ОБС.
- Химические реакции, сопровождающие взаимодействие полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана с полимеробразующей системой на основе 2,4-ТДИ и Л4230.
- Синтез и особенности строения содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов.
- Надмолекулярная структура, физико-механические, термомеханические и газотранспортные свойства ОБС, модифицированных содержащими олигомерные ответвления и устойчивыми к самоконденсации кремнезёмными каркасами.
- Особенности взаимодействия Д4 с Л4230 и надмолекулярная структура образующихся ИСБС. Модифицирующее воздействие содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов на надмолекулярную организацию, сорбционную активность и газотранспортные свойства ИСБС.
- Сокаталитическая активность $PSiO_2C$ в полимеризации Д4 по анионному механизму. Реологические свойства ПДМС, полученных с использованием $PSiO_2C$.
- Полидиметилсилоксаны, полученные с использованием $PSiO_2C$ и герметизирующие композиции на их основе.
- Строение и свойства модифицированных металлокомплексной системой ароматических полиуретанов каркасной структуры.

Степень достоверности результатов и апробация работы.

Достоверность и обоснованность полученных в ходе экспериментальных исследований воспроизводимых результатов подтверждены согласованностью и использованием классических и современных физико-механических и физико-химических методов испытаний.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на российских и международных конференциях: Всероссийской школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2014, 2016). Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры» (Волгоград, 2015, Нижний Новгород, 2019, Самара 2024). Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры» (Россия, Москва, 2014, 2017, 2020, 2024). Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Россия, Яльчик, 2014, 2015, 2020). Международной конференции «Advanced Polymers via Macromolecular Engineering» (Япония, Иокогама, 2015). Европейском конгрессе по катализу «Catalysis: balancing the use of fossil and renewable resources» (Kazan, 2015); XIII Всероссийской научной конференции «Мембраны-2016» (Нижний Новгород, 2016). XVI European polymer Congress (Франция, Лион, 2017). Санкт-Петербургской конференции молодых ученых (Россия, Санкт-Петербург, 2014, 2015, 2016, 2017). Markovnikov congress on organic chemistry (Казань, 2019). Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021, 2024). Международная научно-практическая конференция Микитаевские чтения «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2021).

Работа выполнена на кафедре материаловедения и технологии материалов Казанского государственного энергетического университета и на кафедре технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета.

Соответствие паспорту специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно п. 2, 3, 6, 7, 9 области исследований.

Личный вклад автора состоял в формулировании основной цели и задачи диссертационной работы, предложены способы и методы их решения. При непосредственном участии автора защищены кандидатские диссертации: Мазильникова А.И., Джаббарова И.М. и Файзулиной З.З. по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-43-160002), Российского научного фонда (грант № 23-23-10012) и государственного задания в сфере научных исследований по заданию Министерства образования и науки РФ (проект № 4.5135.2017/8.9), программой «У.М.Н.И.К» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Казань, 2012).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 23 научных публикациях, в том числе 13 статьях, индексируемых в системе WoS и Scopus, 59 тезисов докладов, представленных на российских и международных научных конференциях, получено 2 патента Российской Федерации.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы (513 наименований). Работа изложена на 340 страницах, включает 30 таблиц и 161 рисунок.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Реакции изоцианатов

Изоцианаты являются универсальными и высоко реакционноспособными соединениями, которые могут взаимодействовать с многочисленными химическими продуктами, включая самих себя [2-9]. Соединения изоцианатов могут иметь алифатическую, циклоалифатическую или ароматическую структуру и благодаря этому проявлять различную реакционную способность. Ароматические изоцианаты более реакционноспособны в сравнении с алифатическими и циклоалифатическими изоцианатами. В ароматической системе отрицательный заряд делокализован в π -электронной кольцевой системе. Следовательно, частичный положительный заряд на атоме углерода, переносимый изоцианатной группой, увеличится, и конечная реакционная способность соединения возрастет (более электрофильная). К примеру, на рисунке 1.1 показано влияние на реакционную способность изоцианатной группы делокализации отрицательного заряда в ароматическом кольце.

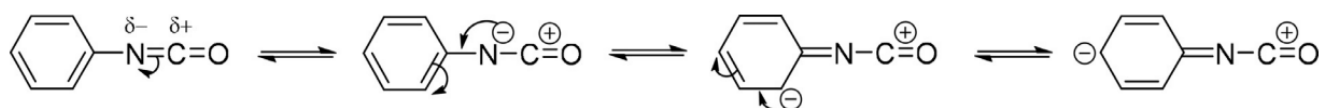


Рисунок 1.1 - Делокализация электронов на ароматическом изоцианате

Другие заместители в ароматическом кольце также влияют на реакционную способность изоцианата: электроноакцепторные группы в *орто*- или *пара*-положении увеличивают реакционную способность, тогда как электронодонорные группы будут снижать реакционную способность изоцианатной группы. По этим причинам алифатические или циклоалифатические изоцианаты менее реакционноспособны, чем ароматические. Тем не менее на реакционную способность циклоалифатических или алифатических изоцианатов могут влиять

такие эффекты, как индуктивный эффект боковых групп или стерические препятствия. Это обстоятельство затрудняет классификацию реакционной способности изоцианат-содержащих соединений. Поскольку изоцианаты являются электрофилами, они реагируют с нуклеофилами, такими как спирты, амины и вода. Амины, будучи более сильными нуклеофилами, чем спирт или вода, они наиболее реакционноспособны с изоцианатами и приводят к почти мгновенной реакции и образованием мочевины [10]. Из-за высокой активности аминов в реакциях с изоцианатами, эти соединения часто используются для приготовления водных полиуретановых дисперсий. Кроме того, амины могут также использоваться для введения мочевиновых групп в полиуретановые макроцепи и в этом случае образуются полиуретанмочевины. Тем не менее, полиолы остаются наиболее используемыми исходными соединением для взаимодействия с изоцианатами с последующим получением полиуретанов. Большинство полиуретанов, полученных исключительно из полиолов, на самом деле содержат в своей структуре наряду с уретановыми (карбаматными) и мочевиными (карбамидными) группы. Происходит это благодаря тому, что остаточные (иногда и следовые) количества воды часто присутствует в гидроксилсодержащих соединениях (низкомолекулярных и олигомерных диолах / триолах) в ассоциированном состоянии и могут реагировать с изоцианатами. В результате образуется неустойчивая интермедиатная карбаминовая кислота, которая разлагается до амина и углекислого газа, а амины взаимодействуют с изоцианатной группой с последующим формированием мочевины (Рис.1.2). Реакционная способность нуклеофилов, в условиях отсутствия катализаторов, увеличивается следующим образом: фенолы, третичные спирты, вторичные спирты, вода, первичные спирты и амины [11-12].

Наряду с реакциями изоцианатов с нуклеофилами, известны также реакции изоцианатов, обусловленные раскрытием изоцианатных групп по $N=C$ составляющей. В этом случае возможно полиприсоединение изоцианатов, но ввиду малой устойчивости активного центра происходит циклизация полиизоцианатных цепей и образование уретиндионовых или изоциануратных циклов в зависимости от природы используемых катализаторов. Практически используемой является

реакция циклизации, сопровождаемая образованием изоциануратов, которые в результате последующего протекания процесса в условиях избытка изоцианатов, способны объединяться в более крупные структуры, которыми являются полиизоцианураты. Тримеризация изоцианатов, сопровождающаяся образованием полиизоциануратов, используется в производстве полифункциональных изоцианатов (промышленные так называемые полиизоцианаты) и для производства жестких и термически стабильных материалов [13]. При раскрытии изоцианатных групп по связи C=O становится возможным формирование полиизоцианатов ацетальной природы (ПИО). Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении ПИО и их детальная характеристика.

Схема основных реакций с участием изоцианатов представлено на рисунке 1.2 [12].

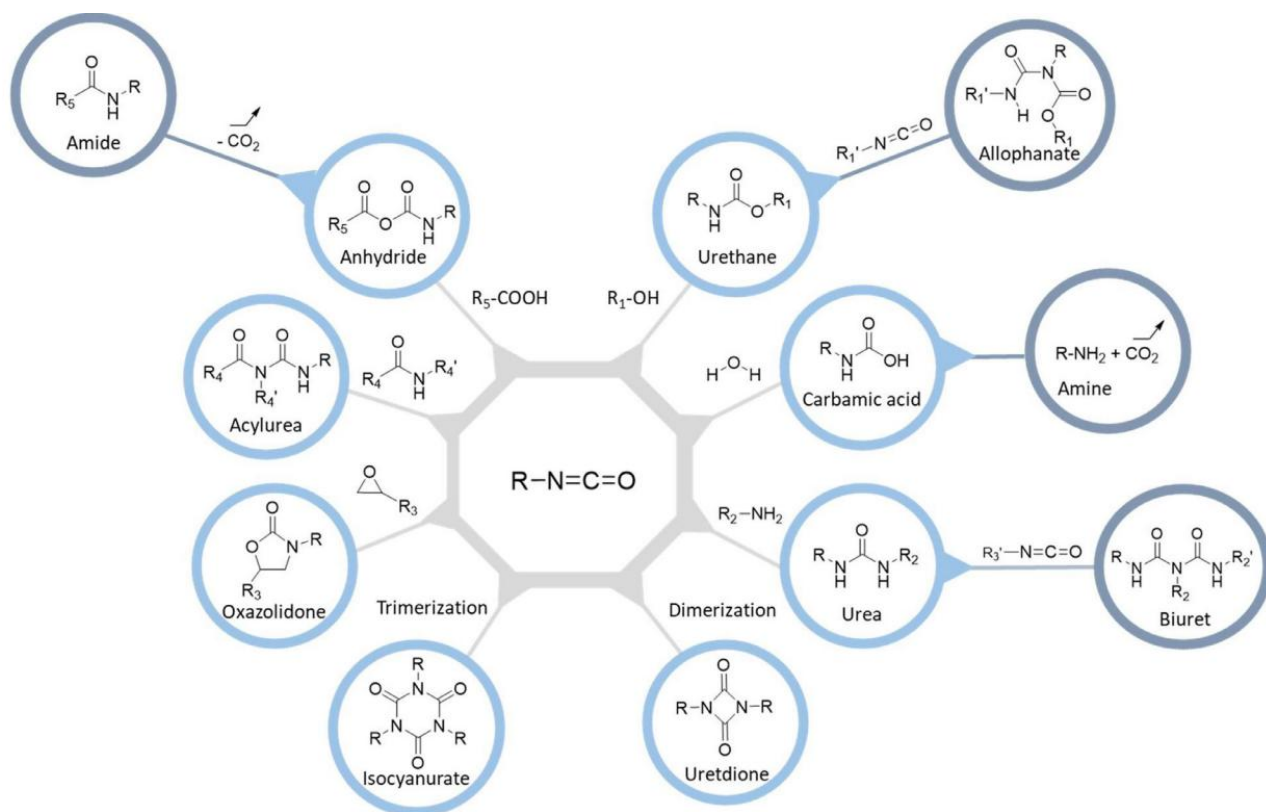


Рисунок 1.2 - Возможные реакции с участием изоцианатов [12]

Одним из основных областей применения изоцианатов является производство полиуретанов (ПУ), которые относятся к товарным полимерам,

мировые объёмы производства которых достигают десятки миллионов тонн в год. ПУ используют в производстве мебели, покрытий, клеевых, строительных и конструкционных материалов, красок, синтетической кожи, волокон [2-7].

1.1.1 Реакция уретанообразования

К образованию уретановых групп приводит взаимодействие гидроксилсодержащих соединений и изоцианатов (Рис. 1.3).

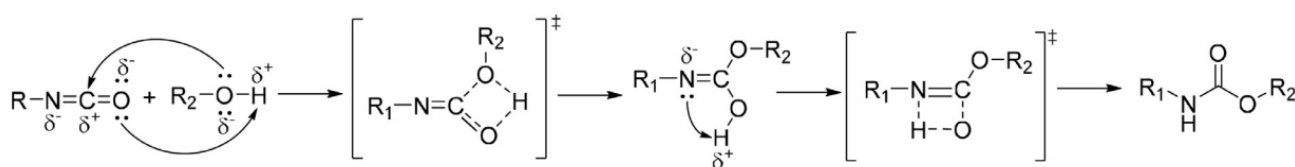


Рисунок 1.3 - Механизм реакции изоцианата и спирта

Реакционная способность между гидроксильными и изоцианатными группами определяется природой используемых соединений. Для синтеза полиуретанов как правило используются низкомолекулярные или олигомерные гидроксил- и изоцианатсодержащие соединения. Возможность формирования либо линейных, либо сшитых полиуретанов обусловлена функциональностью исходных соединений.

Реакция уретанообразования как правило проводят в температурном диапазоне 80 °С – 100 °С в течение одного часа. Однако, в промышленных условиях часто используют катализаторы, благодаря которым уретанообразование может протекать и при обычных температурных условиях [8-29]. Катализаторы способствуют снижению температуры и продолжительности отверждения, приводя к понижению времени проведения технологического процесса и экономии энергии [14]. Катализаторы реакции изоцианатов со спиртами могут иметь как основную, так и кислотную природу. Основные катализаторы активируют гидроксильные группы, взаимодействуя с атомом водорода и увеличивая электронную плотность и нуклеофильность атома кислорода. Кислотные же

катализаторы проявляют активность в отношении изоцианатной группы, приводя к смещению электронной плотности у атома кислорода в составе $N=C=O$ группы и снижению электронной плотности на атоме углерода. В результате усиливается эффективность нуклеофильной атаки изоцианатов гидроксильной группой.

Катализаторы реакции уретанообразования представляют собой две основные категории. Это катализаторы, получаемые с использованием солей металлов природа воздействия которых протекает по механизму, аналогичному кислотам Льюиса [15]. Кислоты Льюиса активируют реакции изоцианатов с гидроксильными группами. Второй тип катализаторов представляют собой затрудненные в пространстве амины, механизм воздействия которых аналогичен основаниям Льюиса. В свою очередь, основания Льюиса активируют реакции изоцианатов с водой. Выбор природы катализаторов имеет значение в зависимости от типа получаемого полиуретана, то есть термореактивного, термопластичного или пенополиуретана.

Среди обычных катализаторов наиболее часто используются дибутилдилаурат олова (DBTDL), 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (DABCO), 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и N,N'-диметилпропиленмочевина. Эти катализаторы в основном токсичны и на некоторые из них может быть наложен запрет к использованию в промышленности. Основным недостатком использования катализаторов заключается в том, что их остатки в полиуретановом материале могут приводить к протеканию побочных реакций, сопровождающихся выделением токсичных соединений. Тем не менее, в промышленных условиях находится баланс между концентрацией и рисками токсичности.

Более безопасные и экологичные катализаторы для образования полиуретанов используются в качестве замены высокотоксичных обычных катализаторов [29]. Катализаторы на основе олова в основном заменяются катализаторами на основе висмута и цинка.

На рисунке 1.4 представлены структуры упомянутых катализаторов. В настоящее время их, кроме того, разделяют на катализаторы старого и нового поколения.

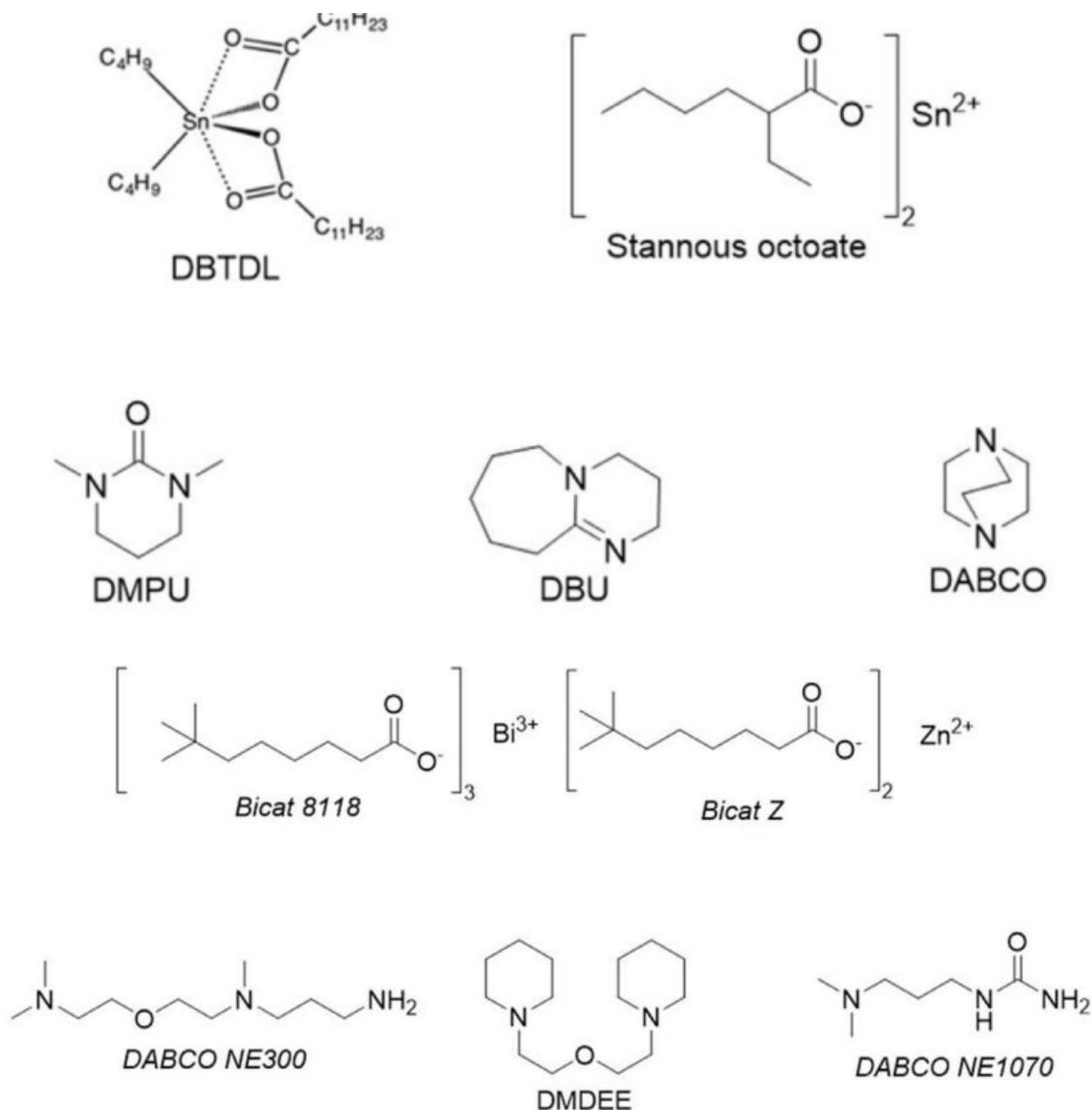


Рисунок 1.4 - Структуры катализаторов, используемых в синтезе полиуретанов [29]

Полиуретаны по способу синтеза и отверждения делятся на термореактивные и термопластичные (ТПУ). ТПУ представляют собой сегментированные полиуретаны, для синтеза которых наряду с олигомерными диолами используют в основном симметричные структуры ароматических диизоцианатов – дифенилметандиизоцианат (МДИ) и нафтилендиизоцианат (НДИ). Для увеличения протяжённости жёсткого блока используют, кроме того, низкомолекулярные диолы – 1,4-бутандиол, этиленгликоль и диэтиленгликоль. При синтезе ТПУ

возможно направленно регулировать их гибкость, механическую прочность и эластичность [16-18]. Сегментированные полиуретаны состоят из полимерных цепей, жёсткие блоки которых объединяются в доменные структуры посредством водородных связей с участием уретановых групп. В связи с этим ТПУ оказываются пригодными для вторичной переработки [19-20]. Их микроструктура отображает несколько фаз, возникающих из-за инициируемого термодинамической несовместимостью микрофазового разделения между жесткими (ЖС) и мягкими сегментами (МС). ЖС действуют как физические сшивки и связаны в домены из-за жесткости и водородных связей, осуществляемых посредством уретановых групп [21-23]. МС формируются на основе гибкоцепной составляющей – из олигоэфирдиолов, олигобутадиендиола и т.п.

Термореактивные полиуретаны являются химически сшитыми полимерными сетками [24-28], поэтому в отличие от термопластичных ПУ они нерастворимы и не плавятся, то есть их нельзя переформовывать. Однако, в отличие от полиуретановых термоэластопластов, термореактивные полиуретаны проявляют более высокую термическую, механическую, химическую, гидролизную и абразивную стойкость.

Важное значение с точки зрения практического применения имеет создание в матрице ПУ протяжённых блочных структур ароматической природы. Такие ароматические полиуретаны (АПУ) проявляют высокие прочностные и адгезионные характеристики, стойкость к воздействию кислотных, щелочных и углеводородных сред. Наиболее доступным соединением для их получения является симметричный 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (БФА), взаимодействие которых с ароматическими изоцианатами характеризуются низкими константами скоростей реакции. В этом случае даже в условиях использования высокоактивных катализаторов реакции уретанообразования становится невозможным получение протяженных жестких сегментов и непрерывных каркасных полиуретановых структур ароматической природы [27-28].

1.2 Пористые полимеры

Синтез органических полимеров с микро- и мезопористой структурой является актуальным направлением полимерной химии. К микропористым согласно рекомендации ИЮПАК относятся полимеры с диаметром пор менее 2 нм, для мезопористых полимеров размер пор находится в диапазоне 2–50 нм, макропористые полимеры характеризуются размером пор более 50 нм [30-34] (рис. 1.5).

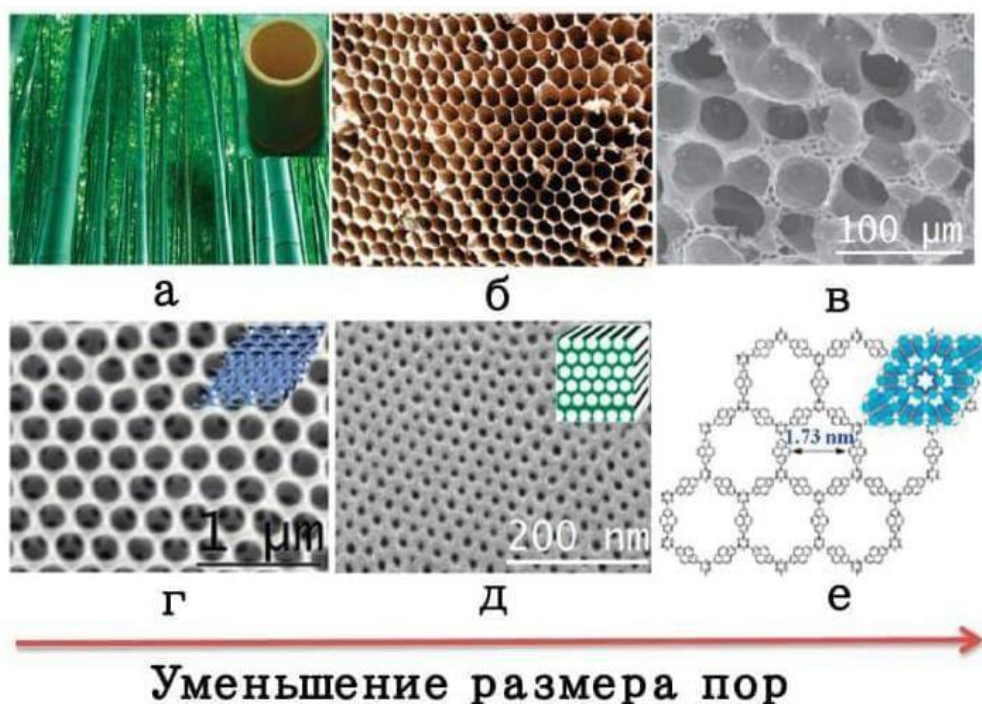


Рисунок 1.5 - Природные и синтетические пористые материалы с уменьшающимся размером пор: (а) бамбук; (б) соты; (в) СЭМ-изображение альвеолярной ткани в легком мыши; (г) СЭМ изображение упорядоченного макропористого полимера, полученное путём прямого темплатирования (д) Изображение упорядоченного мезопористого полимера, полученного в результате самосборки блок-сополимеров, полученное с помощью СЭМ (е) упорядоченный микропористый полимер [32-34]

Наиболее важные структурные характеристики пористых полимеров включают геометрию, размер, функциональность поверхности пор и структуру полимерного каркаса, включая состав, топологию и функциональность (рис. 1.6). Поры могут иметь сферическую, трубчатую и сетчатую (неупорядоченную либо упорядоченную) морфологию.

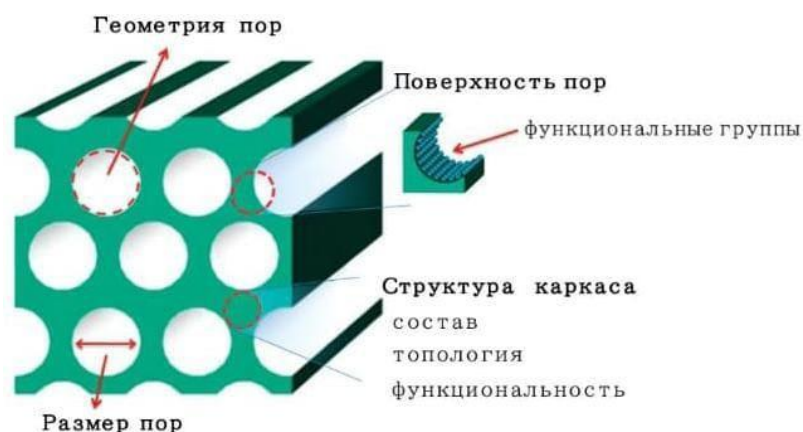


Рисунок 1.6 - Схематическое изображение поверхности, геометрии, размера пор и структуры каркаса пористых полимеров [32]

Для оценки структуры пор используют такие параметры как площадь поверхности, функциональные возможности полимерного каркаса и поверхности пор [35]. Преимуществом органического полимерного каркаса является их относительно низкую плотность. Основные области использования пористых полимеров включают материалы для хранения и разделения газа, инкапсулирующие агенты для контролируемого высвобождения лекарств, в качестве носителей для катализаторов и датчиков, темпранты для создания наноструктурированных углеродных материалов, носители для биомолекулярной иммобилизации и клеточных каркасов, материалы с низкой диэлектрической постоянной, фильтрационных/разделительных мембран, протонообменных мембран, шаблоны для репликации структур, электродных материалов для хранения энергии и многих других применений.

Для их получения используют золь-гель технологии, трековое травление, темплатный синтез, в том числе в мицеллах поверхностно-активных веществ и микроэмульсиях (рис. 1.7), сублимационную сушку [35]. Перечисленные методы позволяют получать поры с варьируемыми формой и размером 5-50 нм и добиваться их узкого распределения по размерам.

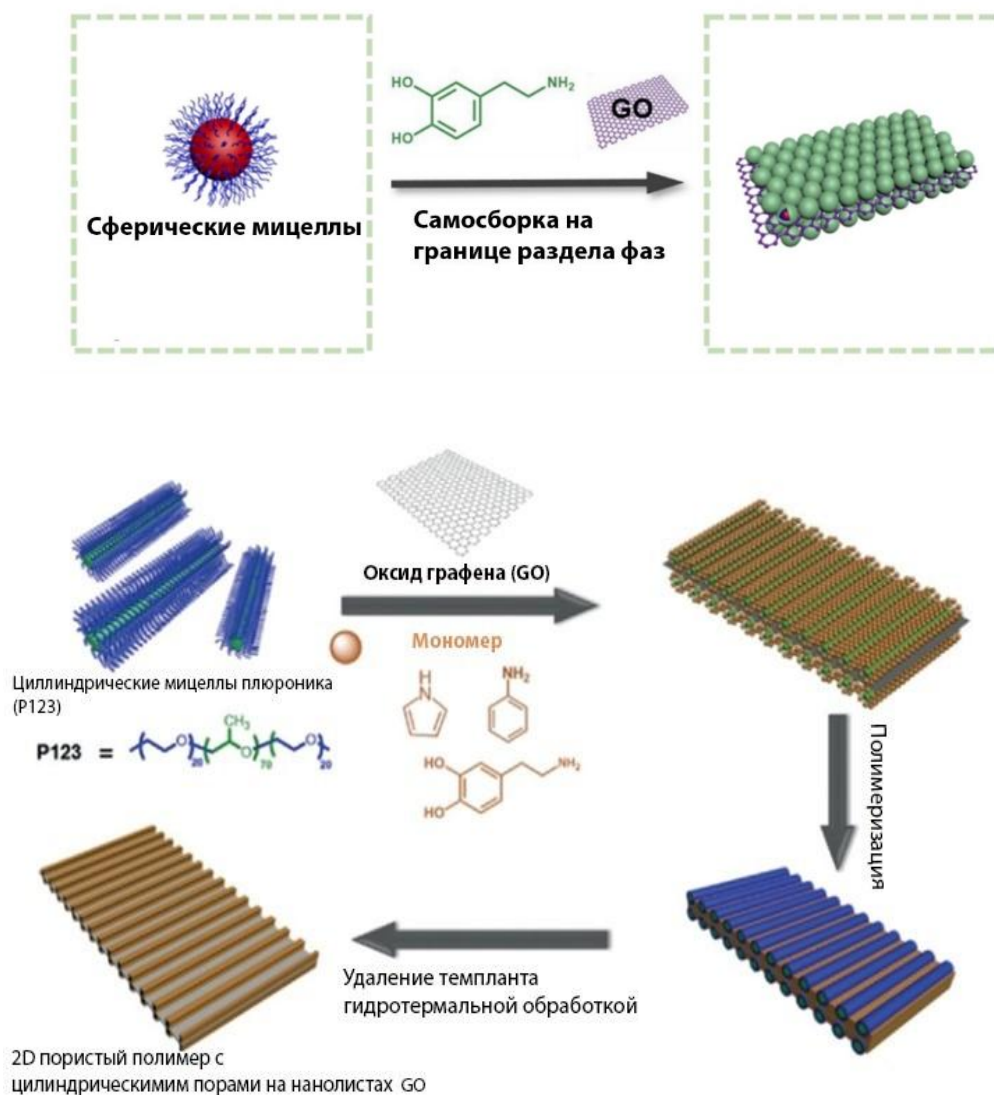


Рисунок 1.7 - Схемы изготовления мезопористых полимерных нанолитов с настраиваемыми структурами пор с использованием нанолитов оксида графена (GO), самосборки на их поверхности мицелл плуроника в качестве темплата, последующей полимеризации на поверхности темплата и гидротермического удаления темплата. Цилиндрические мицеллы и поры должны быть свободно изогнуты, но на диаграмме они изображены как прямые структуры для удобства.

Однако все эти методы являются технологически многостадийными и требуют использования расходных компонентов, что приводит к низкой эффективности использования исходных материалов, а в конечном продукте отсутствует микропоры.

Этих недостатков лишены методы прямого синтеза пористых органических полимеров (ПОП), позволяющие получать микро- и мезопористые полимеры с чрезвычайно высокой площадью поверхности и иерархические пористые полимеры. Пористые органические полимеры представляют собой органические макромолекулы, к характерным чертам которых можно отнести регулируемую пористость, низкую плотность, высокую химическую и термическую стабильность, переменный состав, возможность проведения пост-функционализации. Основные виды ПОП в зависимости от природы исходных компонентов и способов их синтеза включают ковалентные триазиновые каркасы, гипершитые полимеры, ковалентные органические каркасы и сопряженные микропористые полимеры. Благодаря разнообразию способов синтеза ПОП возникают уникальные возможности для разработки архитектуры полимерной матрицы и создания многочисленных пористых полимеров с индивидуальными функциональными возможностями каркаса и поверхности пор.

Процессы, используемые для образования пор, можно по существу свести к двум общим [36]. Одни из них основаны на сетках сильно сшитых полимерных цепей или обусловлены неэффективной упаковкой очень жестких и искривленных несетчатых полимерных цепей. Другие процессы образования пор являются результатом разделения фаз. В первом случае становится возможным формирование микропористых, а втором – мезо- или макропористых полимеров. Существует возможность создавать иерархические пористые полимеры с мезо- и макропорами путем объединения микропор, образующихся в результате неэффективной упаковки сетки жестких полимерных цепей.

С уменьшением жесткости полимерных цепей каркаса микропоры могут разрушаться. Для обеспечения стабильности структуры микропористых полимеров

используемые для их синтеза мономеры в одном из вариантов должны иметь multifunctional reaction centers, rigid or curved structures, capable of forming a network or linear polymeric framework [37]. For linking monomeric building blocks in a wide range of sizes, the most suitable methods are polycondensation (fig. 1.8).

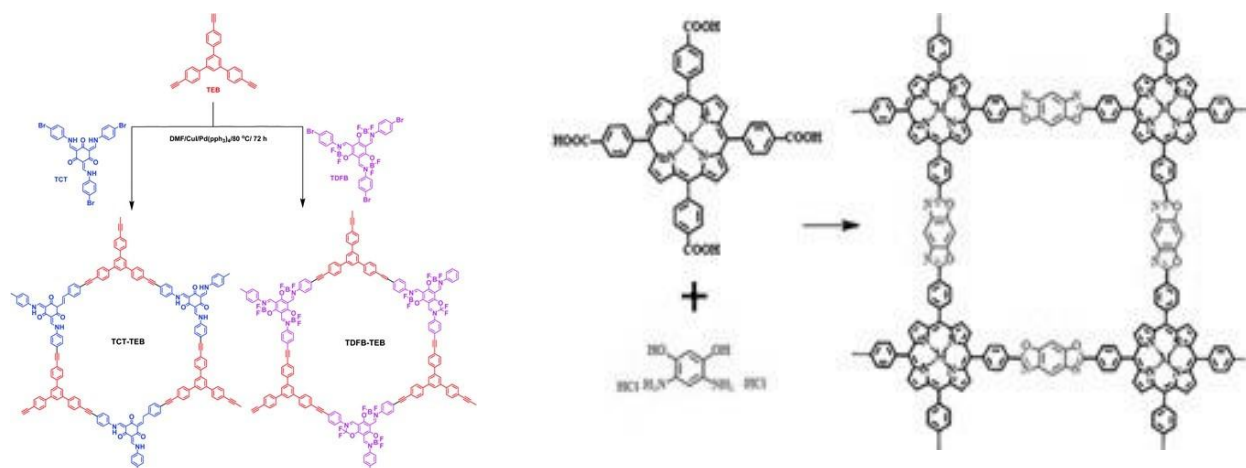


Рисунок 1.8 - Синтез пористых полимеров путём формирования жёсткой каркасной структуры [37]

Пористые органические полимеры имеют регулируемую пористость, низкую плотность, высокую химическую и термическую стабильность, переменный состав, высокую удельную площадь поверхности, возможность проведения пост-функционализации) [38-39]. Основные виды ПОП в зависимости от природы исходных компонентов и способов их синтеза включают пористые полимеры ароматической структуры, в том числе ковалентной структуры, триазиновые, сверхшитые полимеры, в том числе сверхшитый полистирол, сопряженные микропористые полимеры.

Благодаря разнообразию способов синтеза ПОП возникают уникальные возможности для разработки архитектуры полимерной матрицы и создания многочисленных пористых полимеров с индивидуальными функциональными возможностями каркаса и поверхности пор.

Основные виды ПОП в зависимости от природы исходных компонентов и способов их синтеза включают:

- ковалентные триазиновые каркасы, гиперсшитые полимеры, ковалентные органические каркасы, сопряженные микропористые полимеры.

Благодаря разнообразию способов синтеза ПОП возникают уникальные возможности для разработки архитектуры полимерной матрицы и создания многочисленных пористых полимеров с индивидуальными функциональными возможностями каркаса и поверхности пор. Процессы порообразования могут быть обусловлены: сеткой сильно сшитых полимерных цепей с последующим формированием микропористых полимеров, неэффективной упаковкой очень жестких и искривленных несетчатых полимерных цепей, разделением фаз с последующим формированием мезо- или макропористых полимеров, объединением микропор, образующихся в результате неэффективной упаковки сетки жестких полимерных цепей и образованием иерархических мезо- и макропористых полимеров (рис. 1.9).

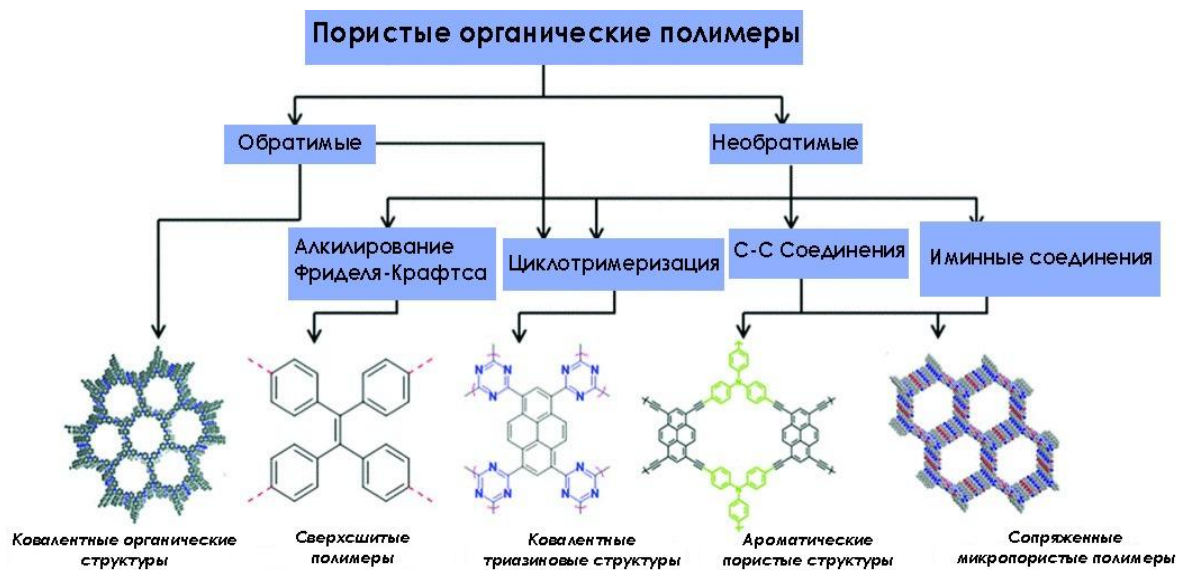


Рисунок 1.9 - Основные виды ПОП [40]

Преимуществом органического полимерного каркаса является их относительно низкая плотность. Характерные черты ПОП: регулируемая пористость, низкая плотность, высокая химическая и термическая стабильность, переменный состав, возможность проведения пост-функционализации.

1.2.1 Ароматические пористые структуры

Ароматические пористые структуры (ПОА) полностью построены из органических строительных блоков, связанных через стабильные углерод-углеродные ковалентные связи [41]. Благодаря своим структурным особенностям ПОА позволяют достигать большую площадь поверхности, и создают возможность значительного влияния на их структуру. Полимеры проявляют высокую химическую и термическую стабильность и благодаря внутренней поверхности, стабильному каркасу и субнанометровым порам используются в качестве функциональных материалов для адсорбции, разделения, катализа, и в качестве твердых электролитов [42-43].

Благодаря прочной пористой структуре, существованию сообщающихся каналов и возможности миграции сквозь каналы ионов электролитов данные полимеры оказались эффективными для их использования в электрохимических процессах [44], в том числе в качестве электродных материалов [45].

В работе [46] был синтезирован пористый полимер с ароматическим каркасом на основе цинка и лиганда сален (N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин) - Zn/Salen-PAF. Лиганд сален относится к тетракоординационной структуре, состоящей из двойных фрагментов (основания Шиффа). Четыре координационных центра обладают сильной способностью к хелатированию и реакционной активностью. Они могут координироваться с большинством ионов переходных металлов и некоторыми ионами металлов основной группы [47-48]. Благодаря координации Zn^{2+} , Zn/Salen-PAF демонстрирует более высокую зарядно-разрядную емкость, лучшую циклическую стабильность и повышенные скоростные характеристики при использовании в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [49]. Координация ионов металлов значительно улучшает электрохимические характеристики пористых ароматических каркасов на основе салена, что дает дополнительные сведения для рационального проектирования органических электродных материалов.

ПОА активны в видимом свете и пригодны для повторного использования, при этом обеспечивают устойчивую альтернативу обычным фотокатализаторам на основе металлов. В исследовании [50] было синтезировано три новых фотоактивных фотокатализатора ПОА на основе тетрафенилэтилена (ТФЭ-ПОА), связанных с тиафеновыми звеньями. Фотоэлектрохимические измерения показывают, что введение различных тиафеновых звеньев может эффективно регулировать оптические свойства и уровень энергии, что может дополнительно определять их фотокаталитические характеристики. В результате ТФЭ-ПОА находят применения для фотокаталитических органических реакций бензимидазолов.

В работе [51] синтезировали фотоактивный ПОА (ПОА-68) с высокой удельной площадью поверхности и высокой стабильностью с трис(4-этинилфенил)амином и мезо-тетра(п-бромфенил)порфирином. ПОА-68 показал хорошую эффективность для аэробного окисления газа иприт. Исследование механизма показало, что аморфный каркас ПОА-68 на основе порфирина обладает низкой энергией связи экситона и длительным временем распада, что способствуют образованию иона O_2^- . Прочные углерод-углеродные связи ПОА-68 препятствовали фотокаталитической деградации, что не приводило к фотокаталитической деградации даже после нескольких циклов.

В работе [52] синтезированы пористые соединения ароматической структуры, в котором поры получены путем включения монофункционализированного мономера. Экспериментальные исследования с молекулярным моделированием показали, что этот подход дает менее плотно сшитые сети и приводит к коллапсу пор и наличию уникальных участков адсорбции.

В работе [53] синтезировали пористые соединения ароматической структуры (ПОА): нефункционализированный ПОА-28, функционализированный карбеном и функционализированный имидазолием с использованием реакций Соногаширы. Данные соединения демонстрируют высокую пористость и хорошую термическую стабильность. Оба полимера показали хорошие характеристики при адсорбции C_2H_2 , что подтверждается селективностью C_2H_2/C_2H_4 12,2 и 15,4, а также емкостью

C_2H_2 $48 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и $57 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, что значительно выше, чем у нефункционализированного ПОА-28 ($1,8, 37 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$). Данные соединения пригодны к вторичной переработке.

1.2.2 Ковалентно-связанные органические структуры

Полимеры с ковалентно-связанными органическими каркасами представляют собой класс кристаллических пористых органических полимеров с высокоупорядоченными структурами [54]. Важной особенностью полимеров является их структурная предопределенность, способность контролировать функциональность и синтез, включая геометрическое руководство для структурной мозаики расширенных пористых полигонов. Разнообразие топологий и связей, наличие органических заместителей представляют собой перспективу развития как новой области пористых органических полимеров [55-61]. Синтез данных полимеров первичных и высокоупорядоченных структур основан на реакциях поликонденсации.

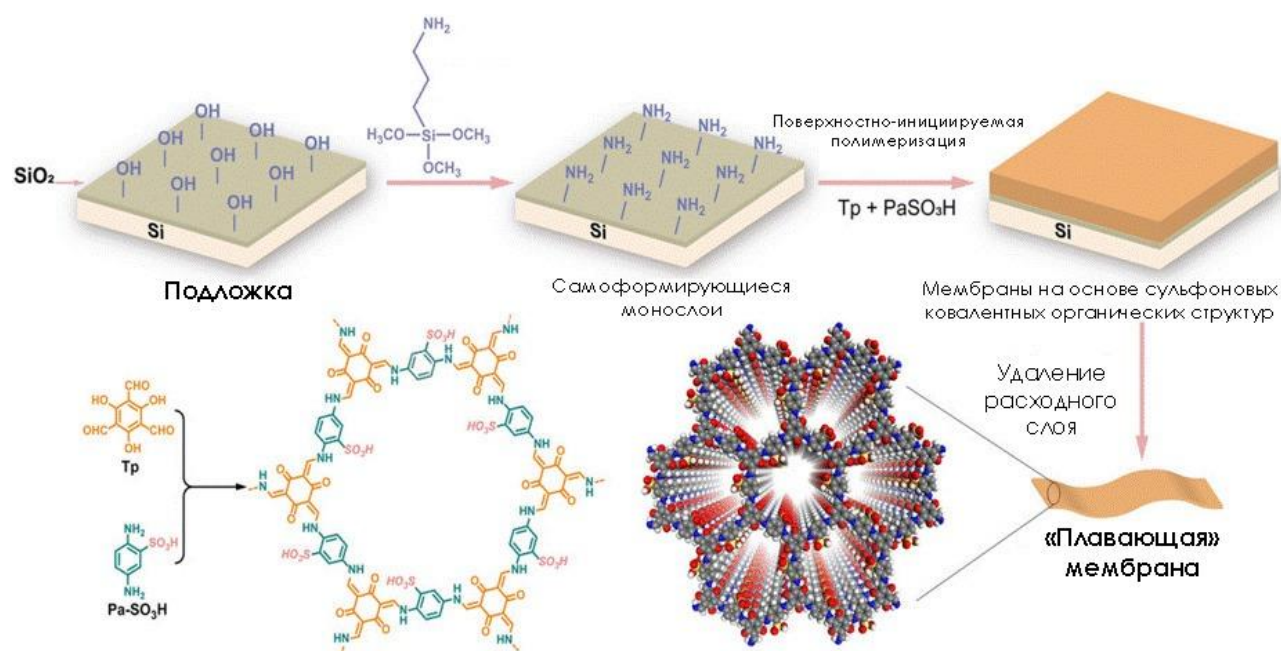


Рисунок 1.10 - Схема получения мембран, привитых на кремниевые пластины [61]

Интересной представляется работа [61], в которой синтезированы ковалентные органические каркасы с высоким содержанием сернокислых групп (рис. 1.10). Протонная проводимость мембран на их основе достигает $0,54 \text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$ при 80°C в чистой воде. Такие кристаллические пористые органические материалы отличаются регулярностью каналов и индивидуальной функциональностью. Так как такие структуры нерастворимы и необрабатываемы для их получения была использована поверхностно-инициированная поликонденсация триальдегида и фенилендиамин с получением сульфоновых покрытий. Особенностью такого подхода является возможность изменения толщины покрытия от 10 до 100 нанометров путём контроля времени полимеризации.

1.2.3 Сопряженные микропористые полимеры

Сопряженные микропористые полимеры (СМП) благодаря своей уникальной структуре, сочетающей π -сопряжение с неизменным микропористым скелетом, создают возможность точного проектирования пористой структуры и создания функциональных пористых материалов на молекулярном уровне [62-75].

Для синтеза сшитых СМП используют реакции на основе двух или более различающихся по химическому строению мономеров, имеющие галогеновые, нитрильные, аминные, карбонильные реакционные группы, мономеры с двойными и тройными связями. Существуют также примеры реакций между одним мономером.

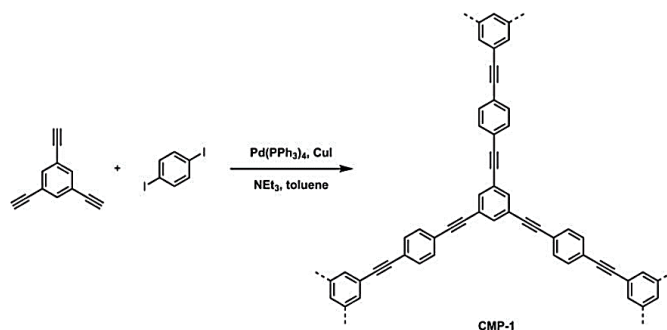


Рисунок 1.11 - Синтез поли(ариленэтиниленовой) сетчатой структуры СМП-1 [76]

СМР могут быть получены с использованием реакции сшивки Соногашира-Хагихара (рис. 1.11) [76]. Эта реакция протекает между арилгалогенидом с алкинсодержащим мономером с использованием палладиевого катализатора и медного сокатализатора.

Для синтеза СМП используются также реакции сшивки Сузуки-Мияуры [77], реакция Ямамото [78], Мизороки-Хека [79-81], реакции циклотримеризации [82] через реакции присоединения феназиновых колец [83-84], конденсации Шиффовых оснований [85-86], гетероциклических связей [87-88], метатезис алкинов [89], окислительные реакции [90-91], реакции Бухвальда-Хартвига [92-93]. Микропористая структура СМП и наличие π -сопряжение с неизменным микропористым скелетом обуславливает высокие физико-химические свойства, создаёт большое поровое пространство и может ингибировать растворение материалов. Благодаря использованию широкого спектра синтетических строительных блоков и возможности химически изменять СМП и адаптировать их функциональность к постоянно меняющимся средам и потребностям, было получено множество различных вариаций СМП. Это позволило применять СМП в таких областях как хранение и разделение газов [94-99], гетерогенный катализ [100-105], излучение света [106-109], фотоэлектрические материалы [110-111], хемосенсорика [112-115] и биология [116-122]. Перспективным направлением использования СМП является инкапсуляция химических соединений [123-127].

В недавнем исследовании [128] разработан метод по обнаружению йода с помощью аминифункционализированных флуоресцентных сопряженных мезопористых полимеров. Описанный СМП имеет жесткий скелет с различными гибкими участками по которым происходит непосредственное связывания йода по реакции Соногаширы-Хагихары. В качестве мономеров использовали 2,4,6-трис(4-этинилфенил)-1,3,5-триазин и 2,7-дибромфлуорен с аминными группами (этилендиамин или диэтиламин) и без них.

Использование СМП в фотокаталитическом синтезе водорода является перспективным направлением в связи с тем, что проблема применения здесь

нитрида углерода и неорганических полупроводников обусловлена их низкой активностью в видимом свете и сложностью технологии [129-130].

Потенциальные преимущества для фотокатализаторов расщепления воды на основе СМП обусловлены возможностью контролировать их микроструктуру и электронные свойства разработанной комбинацией строительных блоков [131-136].

В проведённых в этом направлении исследованиях оказалось затруднительным определить, является ли пористость важным фактором для фотокаталитического выделения H_2 . Так, в работах [137] были проведены исследования с тремя сериями СМП и их линейными структурными аналогами. В целом, ни пористые, ни непористые линейные СМП не могут считаться идеальными в целом: морфология полимера (пористая или непористая) зависит от линкеров, используемых в полимере. Различные факторы влияют на фотокаталитическую активность этих полимеров: размер частиц, набухание полимера, остаточное содержание Pd и смачиваемость. Было обнаружено, что наблюдаемые оптические зазоры и профили поглощения света пористых и непористых полимеров были довольно схожи. Пористость может иметь преимущества в увеличении доступа к каталитически активным центрам, что дополнительно усиливается при набухании полимера. Напротив, сильно скрученная природа в линкерах СМП может вызывать снижение подвижности заряда, что может отрицательно сказаться на массопереносе, возникающие из-за пористости. Различные исследования в области фотокаталитического получения H_2 выделяют ряд важных параметров, которые следует учитывать при получении будущих СМП для данного применения. Скрученные ароматические части уменьшают сопряжение по всему полимеру, и это часто приводит к снижению фотокаталитической активности. Пористость может увеличить доступ воды к каталитически активным участкам и способствовать массопереносу. Однако пористость часто приводит к увеличению скручивания ароматических единиц по сравнению с непористыми полимерами.

Существует много работ об использовании СМП в качестве материалов для хранения энергии [138-143].

В работе [144] было обнаружено, что ионотермическая циклотримеризация метилкетонов через альдольную конденсацию является новым способом получения СМП. Для получения высокосопряженных и микропористых материалов 3,5-триацетилбензол и тетраакс(4-ацетилфенил)метан полимеризовали в расплавленном хлориде цинка (рис. 1.12) что подтверждалось измерениями адсорбции N_2 при 77 К в сочетании с УФ-видимой, Рамановской и ЯМР-спектроскопией. СМП, полученный из 1,3,5-триацетилбензола, показывает более высокую емкость хранения заряда (до 172 Ф/г), чем коммерчески доступный углеродный суперконденсатор.

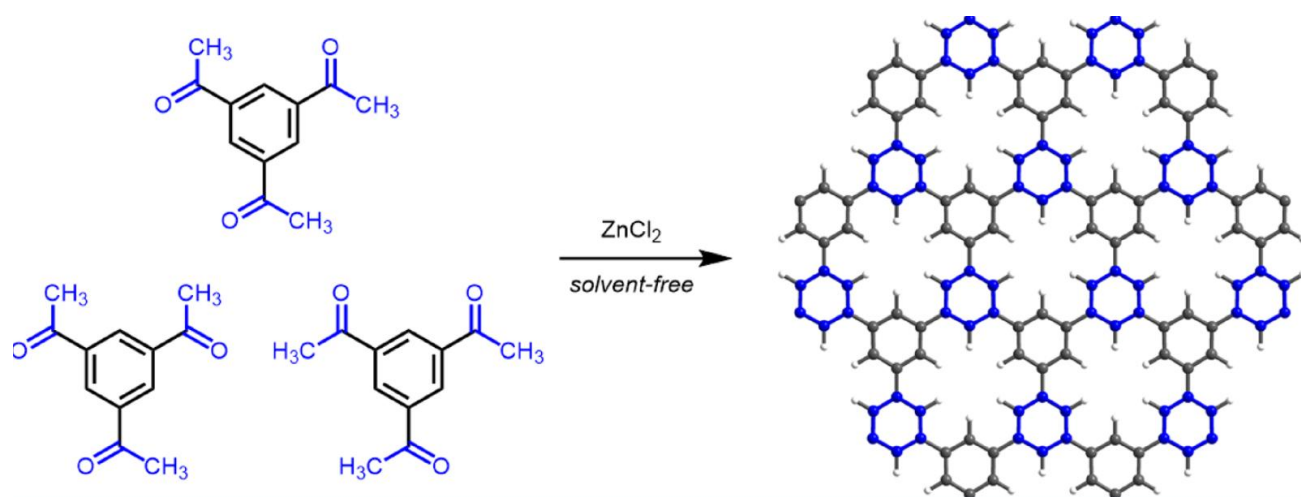


Рисунок 1.12 - Ионотермическая тримеризация метилкетонов для получения сопряженных микропористых полимеров [144]

Проявляющие полупроводниковые свойства СМП широко используются в качестве гетерогенных фотокатализаторов. Фотогенерированное разделение и перенос носителей заряда являются решающими факторами, влияющими на производительность таких фотокатализаторов [145-148].

СМП с их структурной универсальностью и π -сопряжением являются перспективными фотокатализаторами для генерации перекиси водорода (H_2O_2) от солнечной энергии. Использование солнечной энергии для получения перекиси водорода из воды и кислорода имеет решающее значение для устойчивого

производства солнечной энергии. Производные феназина играют решающую роль в биологическом окислительно-восстановительном цикле и в процессах переноса электронов, поэтому фрагмент феназина был введен в структуру СМП (TPE-PNZ) [149]. При использовании TPE-PNZ в фотокатализаторах достигается производительность $5142 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и эффективность преобразования солнечной энергии в химическую составляет 0,58% без необходимости использования расходных реагентов. Окислительно-восстановительные обратимые реакции позволяют феназину сохранять фотогенерированные электроны и затем преобразовывать их в дигидрофеназин, который затем восстанавливает O_2 до H_2O_2 , возвращаясь к феназину, что значительно облегчает перенос заряда и смягчает рекомбинацию заряда. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что этот обратимый процесс усиливает адсорбцию и восстановление O_2 , значительно снижая энергетический барьер для образования H_2O_2 .

Протонпроводящие материалы являются ключевыми компонентами топливных элементов с протонообменной мембраной, которые могут преобразовывать химическое топливо в электрическую энергию напрямую эффективно и без побочных продуктов. Несмотря на создание различных протонпроводящих полиэлектролитов за последнее десятилетие, по-прежнему не хватает надежных электролитов, которые могли бы одновременно обладать высокой протонной проводимостью и удовлетворять многосредовым условиям. В исследовании [150] была разработана и синтезирована серия СМП, функционализированных алкоксифосфоновой кислотой, с использованием прививки и реакции Соногаширы-Хагихары. Благодаря стабильности, гидрофильной природе и высокой подвижности боковых цепей фосфонированные СМП служат надежными агентами для размещения в них большого количества молекул H_3PO_4 и демонстрируют высокую протонную проводимость в образцах гранулированного порошка в условиях различных сред.

1.2.4 Микропористые полимеры на основе ковалентных триазиновых структур

Сопряженные микропористые полимеры с ковалентными триазиновыми структурами КТС [151-153] перспективны для использования в различных фотокаталитических реакциях [154-156], находят применение в разделении и хранении газов [157], хранении энергии [158], в гетерогенном катализе [159]. Фактически, аморфные структуры содержат множество дефектов, которые могут влиять на электронную структуру из-за рекомбинации фотогенерированных пар электронов и пор [160]. Напротив, высококристаллические материалы имеют меньше дефектов и, следовательно, гораздо меньше мертвых зон для фотоиндуцированных зарядов, и, следовательно, данные материалы имеют лучшие характеристики в оптических электронных устройствах [161].

Высококристаллические пористые полупроводниковые материалы имеют огромный потенциал в различных приложениях из-за их большой площади поверхности. Синтез высококристаллических ковалентных триазиновых структур со сверхпрочными ковалентными связями (связи C-N) представляет собой сложную задачу для химиков-синтетиков [162-166].

В работе [167] был рассмотрен способ получения фотокатализатора на основе триазина. В основе получения этого соединения лежит реакция конденсации прекурсоров 1,3,5-трис-(4-формил-фенил)триазина и 2,5-бис-(3-гидроксипропокси)терефталогидразида. Атомы азота в структуре соединения служат местами взаимодействия с CdS. Полученное соединение показала скорость выделения водорода $15,75 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, что примерно в 75 раз выше, чем у исходного соединения ($0,21 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) и в 3,4 раза выше, чем у CdS ($4,57 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$). Механизм реакции был исследован фотолюминесцентным анализом, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией.

В [168] был разработан новый, простой способ синтеза ковалентных триазиновых каркасных нанолистов, закрепленных на наночастицах серебра. Азотсодержащее соединение STF представляет собой неупорядоченную

структуру. Ультразвуковая обработка CTF в ацетонитриле приводит к образованию CTFN с упорядоченной структурой в виде слоя или листа. Азотные участки в структуре CTFN служат для закрепления и стабилизации Ag-NP. Средний размер Ag-NP составляет 4,5 нм. Синтезированное соединение обладало хорошей каталитической активностью при получении оксазолидинона из пропаргилового спирта и аминов путем фиксации CO₂. Данная реакция проходила при комнатной температуре. Катализатор подвержен повторному использованию без потери активности.

В [169] были синтезированы ковалентные триазиновые соединения DPhBTBT-CTF с помощью кислотно-катализируемой реакции циклотримеризации. Хотя DPhBTBT-CTF являлся аморфным, существование фрагментов BTBT (электронный донор) и триазина (электронный акцептор) имеет синергетический эффект, приводя к улучшенной фотокаталитической производительности, которая не происходит с его молекулярными аналогами.

В работе [170] кето-енольной таутомерией были синтезированы пять полимеров с различным содержанием кетонных групп. Данная работа велась для изучения регулирования фотокаталитической эффективности полимеров с кетонными группами для получения результатов о синтезе высокоэффективных фотокатализаторов видимого света. Данное исследование раскрывает, как содержание кетона регулирует структуру, влияет на вклад различных активных частиц и количественно улучшает фотокаталитическую эффективность CTF.

В работе [171] ионотермическим синтезом были получены ряд ковалентных триазиновых структур для суперконденсаторов. Благодаря регулируемости структуры пор и большому содержанию атома азота данные структуры использовались для исследования влияния размера пор и гетероатома на суперконденсаторы. Результаты показывают, что ВРУ-CTF с высокой удельной площадью поверхности 2278 м²·г⁻¹, мезопористой структурой и оптимальным содержанием азота обладает удельной емкостью 393,6 Ф·г⁻¹ при 0,5 А·г⁻¹. Согласно результатам, наличие мезопор значительно увеличивает площадь контакта между электродным материалом и электролитом, и тем самым усиливает перенос заряда.

Однако N-легирование оказывает влияние на улучшение фарадеевской pseudоемкости и проводимости для материалов электродов КТС.

1.2.5 Сверхсшитые полистиролы

Путём сшивания фенильных колец полистирола В.А. Даванковым и М.П. Цюрупой получены и исследованы микро- и мезопористые сверхсшитые полистиролы (ССПСт) (разработаны) [172-176]. Суть метода заключается в сшивании (сверхсшивке) цепей линейного полистирола в среде термодинамически подходящего для полистирола растворителя (Рис. 1.13), после удаления которого образуется жесткая, гомогенная, сильно расширенная пространственная сетка, а оставленное им пространство (пустоты) представляет собой пористую структуру. ССПСт в настоящее время нашли промышленное применение.

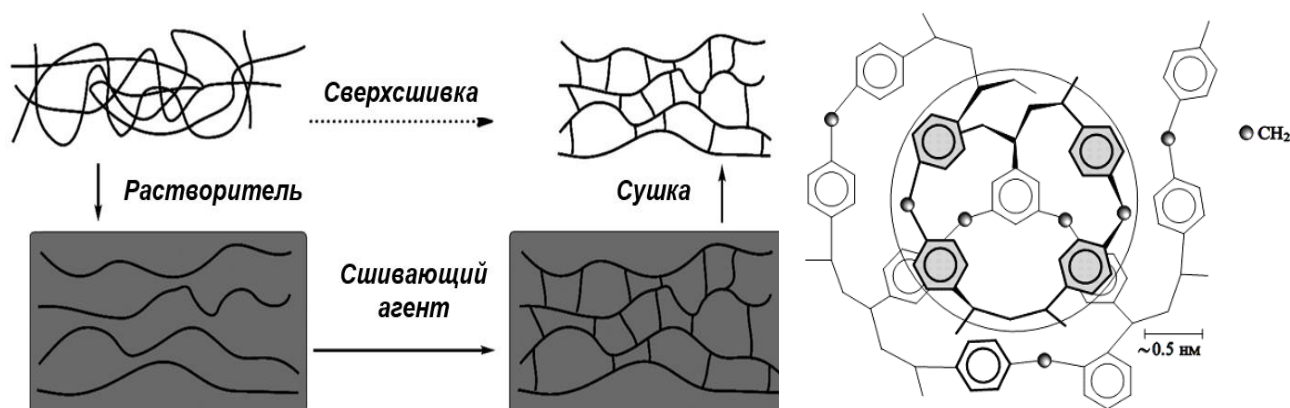


Рисунок 1.13 - Схематическое изображение процесса сверхсшивки и внутренней структуры ССПСт [172]

Синтетический подход к получению ССПСт стал основой для создания других стратегий синтеза сверхсшитых полимеров (ССП) различного типа. На настоящее время синтезировано множество сверхсшитого полистирола, обладающего уникальными физическими свойствами такими как хорошая проницаемость, осмотическая стабильность, химическая и гидролитическая устойчивость, высокая сорбционная ёмкость по отношению ко многим органическим соединениям и

отличаются развитой пористой структурой с крайне высокой удельной внутренней поверхностью ($\sim 600-2000 \text{ м}^2/\text{г}$). ССПСт в основном используются как микропористые сорбенты и их применяют для извлечения ароматических низкомолекулярных объектов. ССПСт, отличающиеся дифференцированной мезопористостью могут быть использованы, кроме того, для сорбции таких объемных молекул, как антибиотики, низкомолекулярные полифенолы и флаваноиды. В работах [177-178] разработаны микропористые сверхсшитые органические полимерные сетки, используемые в качестве ячеек для хранения водорода.

Реакция Фриделя-Крафтса, которая может протекать в условиях использования кислот Льюиса [179] является базовой для синтеза ССПСт и заключается в алкилировании ароматических соединений с ацетальми, галогеналкилами или α -галогенактивированными эфирами (Рис. 1.14).

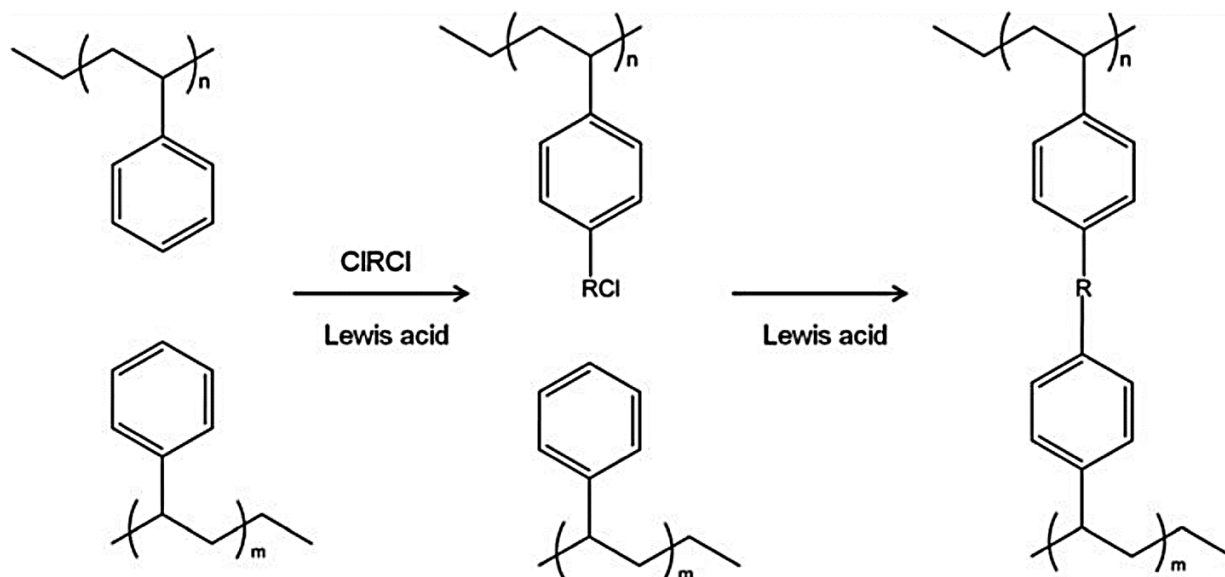


Рисунок 1.14 - Синтез гиперсшитых полимеров с ароматическими боковыми цепями с использованием метилendigалогенидов в присутствии катализатора кислоты Льюиса для создания поперечных связей [179]

В качестве катализаторов для осуществления реакции Фриделя-Крафтса применяются сильные кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BCl_3). В работах

[180-181] было установлено, что из этого ряда кислот Льюиса наибольшую активность проявляет FeCl_3 .

Эффективным сшивающим агентом для получения ССПСт является монохлордиметиловый эфир [182]. В качестве сшивающего агента известны также тетрахлорметан [183-185], диметоксиметан [186-188], цианурхлорид [189] и триметилортоформиат [190]. В процессе сверхсшивки образуются мостичные группы, удерживающие макроцепи на необходимом для формирования микропор расстоянии. При этом сохраняется подвижность таких мостиков.

Выбор растворителя, который должен обладать хорошей сольватирующей способностью и возможностью протекания в его среде реакции Фриделя-Крафтса является важным условием получения микропористой структуры в ССП. Наиболее часто используемым растворителем является 1,2-дихлорэтан [191].

Стратегия постсшивания была использована для получения других сверхсшитых полимеров с использованием полисульфона, полиарилата, полианилина и полипиррола [192-195].

1.2.6 Полимеры с внутренней пористостью

Типичным подходом к созданию полимеров с внутренней пористостью является соединение двух и более жестких фрагментов полимера в объемные пространственные конструкции. Если сверхсшитые полимеры по своей структуре похожи на жесткую губку, то полимеры с внутренней пористостью схожи с корзиной, наполненной осколками битого стекла – большие и плоские осколки невозможно упаковать, не оставляя пустот. Полимеры с внутренней микропористостью (ПВМ) являются редким примером пористости в одномерном полимере, достигаемой за счет неэффективной упаковки скрученной полимерной цепи [196-197].

Одним из способов получения подобных нанопористых материалов является синтез полимеров на основе молекул, способных к образованию комплексов типа «гость-хозяин», таких как циклодекстрины или каликс-арены [198] (рис. 1.15).

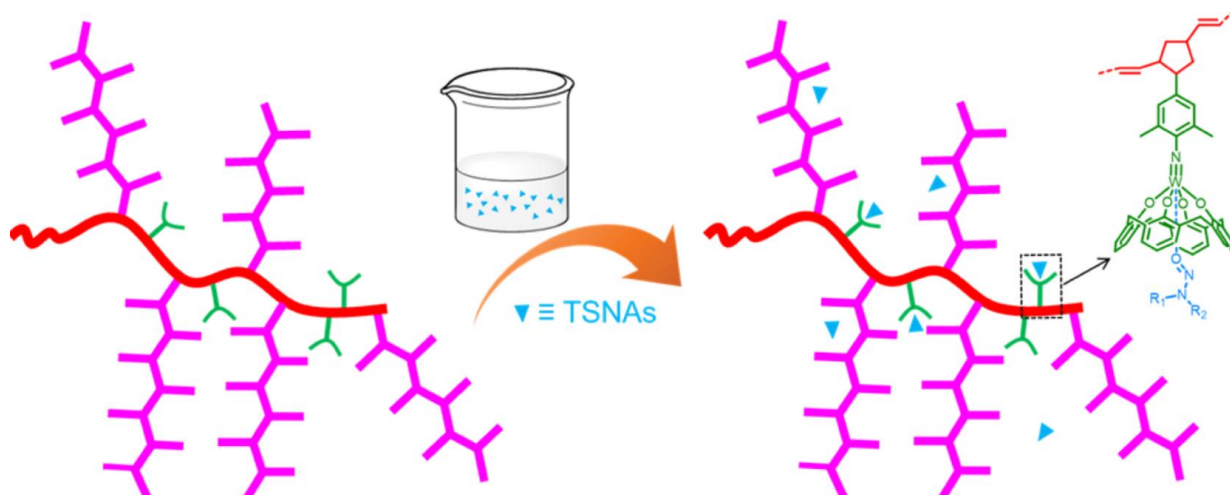


Рисунок 1.15 - Пористые полимеры, содержащие металлокаликс[4]арен для извлечения специфичных для табака нитрозаминов (TSNAs)

В работе [199] были разработаны первые прототипы наноносителей на основе каликсаренов для пептидов и изучено их взаимодействие с клетками. Было синтезировано несколько анионных амфифильных каликсаренов, а затем охарактеризовано их поведение при самосборке и комплексообразовании с катионными пептидами. Авторы обнаружили, что некоторые из них образуют мицеллярные структуры, способные образовывать комплексы катионных пептидов в небольшие наночастицы. Анионные каликсарены показали низкую цитотоксичность и обеспечили внедрение модельного пептида внутрь клеток. Полученные результаты свидетельствуют о том, что анионные амфифильные макроциклы являются перспективными материалами для доставки катионных пептидов.

Понимание принципов сборки анионных макроциклов - это путь к разработке функциональных наноносителей для доставки биомолекул. Авторы [200] синтезировали два новых амфифильных каликсарена, оба из которых несут четыре фосфонатные группы с двумя или четырьмя длинными алкильными цепями. Были предположения, что анионные амфифильные каликсарены конической формы могут собираться в отрицательно заряженные мицеллярные наноструктуры,

способные образовывать комплексы катионных пептидов в наночастицы, которые доставляют их в клетки. Исследования флуоресценции показали, что оба каликсарена образуют мицеллы, однако каликсарены, несущие две короткие алкильные цепи, не образовывали мицеллы.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) широко используются в фармацевтике, биологических жидкостях и анализе окружающей среды. Ионофор является ключевым компонентом в производстве мембран. Он отвечает за желаемую селективность в ИСЭ. Химия хозяин-гость, представленная взаимодействием ионофор-аналит, объясняет лучший выбор ионофора. Это приводит к низким пределам обнаружения и повышению чувствительности изготовленных сенсоров.

В исследовании [201] разработали портативный твердоконтактный потенциометрический электрод для определения мирабегрона (МИР) в плазме крови человека и фармацевтических препаратах. Каликс[6]арен (рис. 1.16) показал большее сродство к МИР с показателем стыковки (-4,35) и потенциальной энергией (-65,23) по сравнению с другими производными каликсарена.

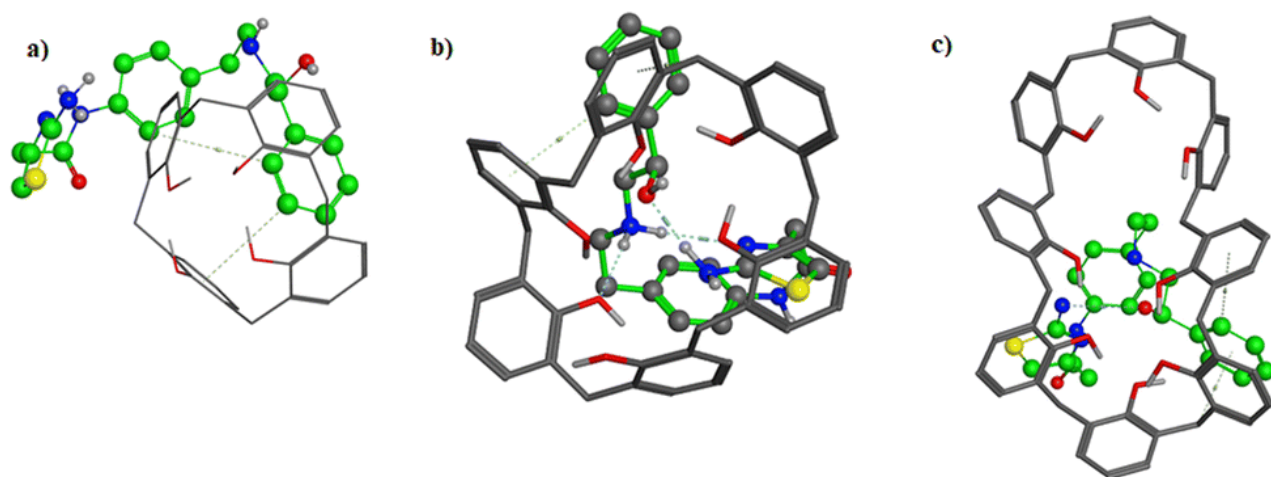


Рисунок 1.16 - Трехмерная стыковка мирабегрона в каликс[4]арене (а), каликс[6]арене (b) и каликс[8]арене (с)

1.2.7 Блок-сополимеры

Создание полимеров с регулируемыми размерами в нанометровом масштабе может быть основано также на способности к самоорганизации блок-сополимеров (БС), состоящих из двух или более ковалентно-связанных полимерных блоков. Термодинамическая несовместимость блоков БС обусловлена различием их химической природы и малой энтропией смешивания на единицу объема, которая изменяется обратно пропорционально возрастанию молекулярной массы блоков. В результате становится возможным создание сложных наноструктур, которые в зависимости от относительной объемной доли одного блока по отношению к другому могут проявлять широкий спектр морфологий. В результате возникают спонтанно организовывающиеся периодические наноструктуры, включающие сферу, цилиндр, гироид и ламели с настраиваемой периодичностью, как правило, в диапазоне 5–100 нм (рис. 1.17) [202].

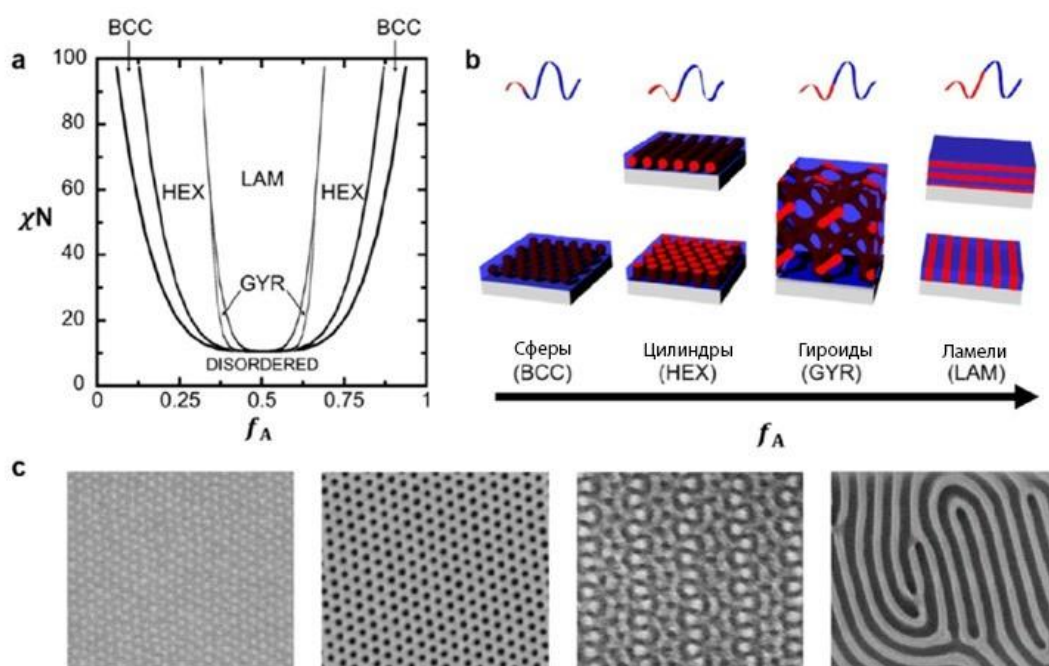
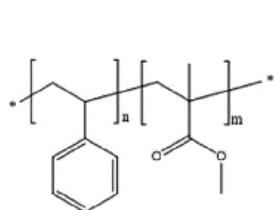
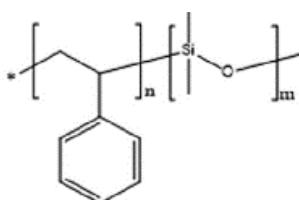


Рисунок 1.17 - (а) Фазовая диаграмма диблочного БС; (б) Схемы микрофазового разделения БС в соответствии с объемной долей блоков; (с) СЭМ-изображения соответствующих БС [202]

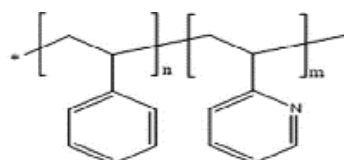
БС широко используются в различных технологических областях в основном в качестве термопластичных эластомеров, прежде всего бутадиен-стирольных, которые занимают наибольшую долю коммерческого рынка их использования. С появлением нанотехнологий самосборка БС изучалась в растворах, твердых телах и тонких пленках. Ниже приведены структуры некоторых БС, где в качестве жёсткоцепных составляющих использованы полистирольные блоки [203].



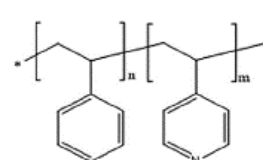
БС стирола и
полиметилметакрилата



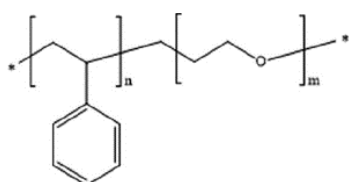
БС стирола и
полидиметилсилоксана



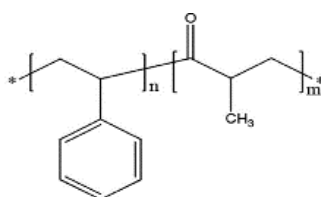
БС стирола и
поли-2-винилпиридина



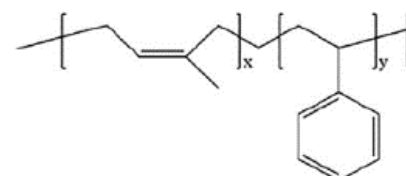
Полистирол-поли-4-
винилпиридина



БС стирола и
полиэтиленоксида



БС стирола и
поли-d,l-лактида



БС полиизопрена,
полистирола и
полиэтиленоксида

Особенности химического строения и подвижности мономерных единиц полистирольных блоков затрудняют образование пустот при микрофазовом разделении БС. С точки зрения получения микропористых полимеров блок-сополимеры оказались удобными объектами для создания наношаблонов — универсальных инструментов наномасштабного производства для полупроводниковых приборов и других приложений благодаря своей способности организовывать четко определенные периодические наноструктуры с критическим размером 5–100 нм. На рисунке 1.18 приведён пример подобных технологий, используемых для получения микропористых полимеров.

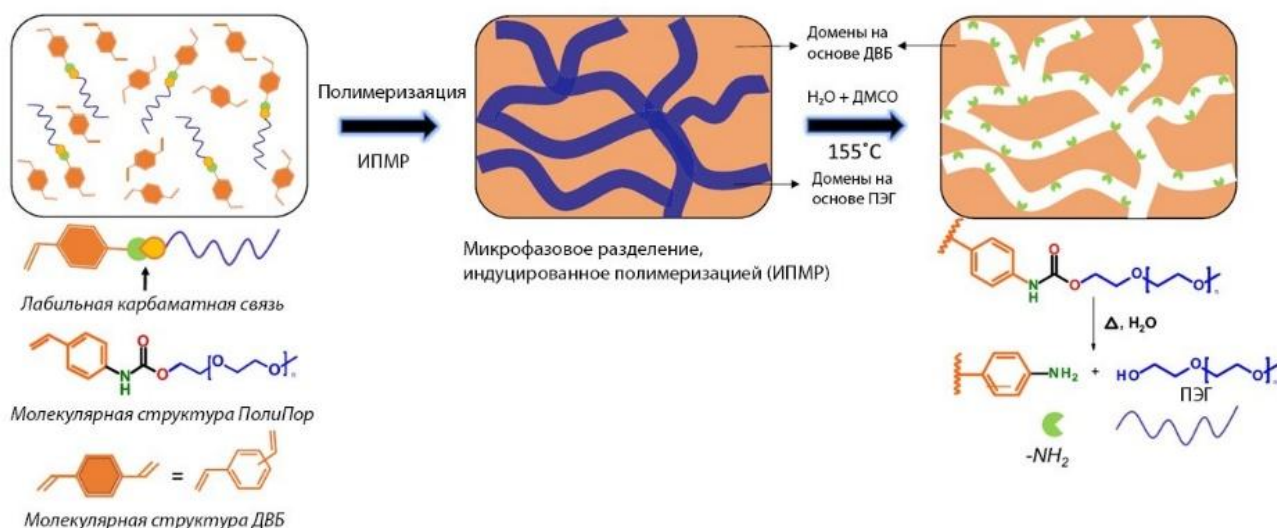


Рисунок 1.18 - Схематическое изображение процесса получения внутренне функционализированных мезопористых монолитов путем сополимеризации термически лабильного полимеризующегося порогена (ПолиПор) и дивинилбензола (ДВБ). По мере протекания полимеризации сегменты ПЭГ подвергаются микрофазному разделению посредством процесса, аналогичного микрофазному разделению, вызванному полимеризацией (ИПМР); сольвотермальная обработка щелочным водным раствором (H_2O -ДМСО) (10 мас. % NaOH-вода в ДМСО) при $155^{\circ}C$ приводит к расщеплению уретановой связи и гидролизу изоцианата *in situ* с получением аминofункциональных групп, которые выстилают внутренние стенки пор. Образующийся в результате ПЭГ удаляется промывкой [204]

Хотя наиболее перспективной областью использования таких структур БС являются полупроводники, универсальность БС приводит к широкому спектру областей их практического использования (рис. 1.19). В частности, изначально низкая стоимость и простая технология создания наноструктур на основе БС позволила формировать плотные наномасштабные элементы на большой площади, что явно контрастирует со сложными этапами обработки типичного фотолитографического процесса, включая литографию в глубоком ультрафиолете.

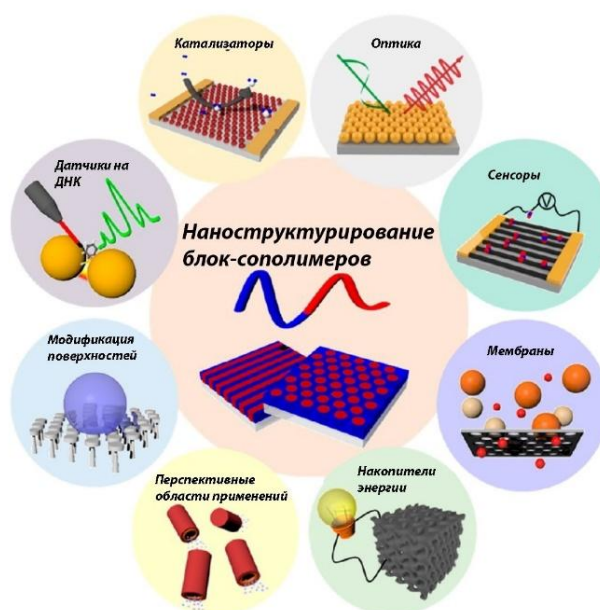


Рисунок 1.19 - Примеры применения наноструктур, полученных с использованием БС в неполупроводниковых устройствах [205]

Благодаря развитию и усовершенствованию методов синтеза полимеров, например, методов контролируемой полимеризации, а также легкому процессу функционализации после полимеризации, блок-сополимеры могут быть получены с контролируемыми молекулярными массами и определенной макромолекулярной структурой [206]. Исключительная структурная и композиционная универсальность блок-сополимеров способствовала быстрому внедрению инновационных подходов, способных создавать ранее невозможные структуры полимеров.

Растущий интерес к БС в nanoиндустрии обусловлен их специфическим макромолекулярным строением и присущим им комплексом свойств. Структура БС приводит к микрофазному разделению, которое может спонтанно организовывать самосборку различных наноструктур, например, сферических, цилиндрических или ламелей с размерами 5–100 нм [207-208]. Важно отметить присущая БС особенность самосборки «снизу-вверх» обеспечивает параллельный процесс роста с возможностью распространения на большие объёмы, что привело к разнообразным методам получения наноразмерных блок-сополимеров.

Самосборка БС может проходить как в растворах, так и в твердой фазе. В растворе блок-сополимеры образуют мицелярные структуры, которые находят применения в качестве средств доставки лекарств [209-212].

1.2.7.1 Применение блок-сополимеров

В результате последних разработок в области конструирования датчиков [213-214], в получении катализаторов [215-216], оптических устройств [217-218] определено требование к определенным наноструктурам, особенно в высокопроизводительных устройствах. Данные развивающиеся области не так чувствительны к ориентации и дефектности наноструктур, как это наблюдается в полупроводниковых устройствах. Ожидается, что наноразмерные БС найдут широкое применение в этих областях. Например, при формировании наноразмерного катализатора на основе блок-сополимера размеры и расстояние между частицами влияют на характеристики катализатора в большей степени, чем однородность структуры и наличие дефектов.

В работе [219] показано, что нанокатализаторы с использованием блок-сополимеров (матрица «ядро-оболочка») можно использовать в качестве новой подложки для анализа каталитических свойств энергетических устройств. Ранее из-за агрегации нанокатализаторов при высоких температурах количественно определить эффективность катализатора в твердооксидных топливных элементах было трудной задачей, так как агрегация препятствовала определению точной площади поверхности и границ раздела катализатора.

Мезопористые материалы с размером пор 5–50 нм находят применение в электротехнике [220-221]. Благодаря многочисленным порам такие материалы имеют огромную удельную поверхность и внутри пор может храниться большое количество агентов. Существует много методов создания таких мезопористых структур, однако мезопористые материалы на основе БС обладают большей структурной прочностью, однородностью размера пор и возможностью варьирования размеров [222]. В мезопористые структуры могут быть введены

наночастицы металлов, оксиды металлов, а также различные модификации углерода. Регулируя молекулярную массу и объемное соотношение между блоками можно легко получить желаемый размер пор и структуру. Поскольку мезопористые материалы для энергетических устройств должны иметь большую удельную площадь поверхности, их обычно формируют в виде толстых пленок [223]. Например, Вернер в своих работах [224] исследовал литийсодержащую батарею, состоящую из гироидной структуры триблок-сополимера.

Например, наноразмерные структуры перспективны в медицине, поскольку их можно вводить вместе с лекарствами и локально ликвидировать инородные клетки внутри тела. Самосборка блок-сополимеров – это универсальный метод изготовления трехмерных мезопористых структур из материалов различного состава. В работе [225] авторы получили мезопористый сверхпроводник из нитрида ниобия (NbN) с чередующейся гироидной морфологией. Критическая температура гироида NbN составляет 7–8 К, что ниже, чем у объемного NbN (16 К). Джейкоб и его коллеги синтезировали блочные структуры для изучения корреляции механических свойств полимеров и молекулярной архитектуры [226]. Синтезированные блочные структуры показали пластинчатую фазу при микрофазном разделении, которая сохранялась после сшивки ксилилендиамином. При сравнении механических свойств статистических и блочных структур у последних происходит улучшение восстановления ползучести с высокой плотностью сшивки.

Универсальность структуры блок-сополимеров делает их перспективными полимерами для применений в таких прикладных областях, как нанотехнологии, в том числе в оптике, электронике и акустике, а также в качестве различных подложек, мембран и покрытий.

1.2.7.2 Блок-сополимеры в получении мембранных материалов

Полимерные мезопористые мембраны с размерами пор 2–50 нм находят применение при фильтрации воды или при разделении смесей [227-228]. Однако

мезопористые мембраны на основе полимеров обладают широким распределением пор по размерам, что приводит к плохой селективности мембраны [229]. Наиболее перспективны в данном решении – блок-сополимеры, которые при самоорганизации могут легко генерировать высокоупорядоченные поры с размерами от 5 до 50 нм и равномерным распределением [230.]. Размер пор регулируются путем изменения молекулярной массы или степени набухания блока [231]. В зависимости от природы полимера мембраны на основе блок-сополимеров обладают такими свойствами как гидрофильность, гидрофобность [232]. По этим причинам блок-сополимеры перспективны в качестве ультрафильтрационных (УФ) мембран, которые могут отделять растворенные вещества размером более 2 нм [233-234]. Важным фактором обеспечения высокой селективности мембраны является равномерно распределенная по размерам структура слоя. Хиби и его коллеги получили цилиндрическую структуру в результате последовательной жидкостной кристаллизации жидкокристаллических соединений на основе блок-сополимеров с различными температурами изотропного перехода (T_{iso}). Далее БС с самым высоким T_{iso} отделяли во время охлаждения, и данный слой использовали как шаблон для последующих процессов кристаллизации других БС [235]. Для высокой проницаемости УФ-мембраны решающее значение имеет тонкий селективный слой. Однако тонкие селективные слои на основе полимеров имеют низкую механическую прочность. Тонкий селективный слой лежит на макропористом подслое, поэтому он может легко разрушиться во время работы мембраны. Так, например, в работе [236] были получены высокоупорядоченные неорганические мезопористые мембраны с настраиваемыми размерами пор. Кроме того, полимерные мембраны подвержены сильному загрязнению из-за присущей им гидрофобности. В [237] решили данную проблему модификацией, так минерализованная мембрана на основе блок-сополимеров проявляла улучшенные противообрастающие свойства благодаря гидрофильной природе ZrO_2 . Чтобы эффективно разделять более маленькие биологические молекулы, фармацевтические вещества, необходимо иметь систему с меняющимися размером пор, специфическую функциональность и поверхностный заряд. В работах [238-

238] с применением положительно или отрицательно заряженной поверхностной мембраной успешно разделены молекулы с размером ≈ 1 нм. Манеш исследовал мембрану, в которой происходили обратимые изменения в порах, в зависимости от изменения температуры происходило переключение между открытыми и закрытыми порами в матрице [240]. Ультрафильтрационные мембраны (УФ) на основе БС уже получили признание из-за простоты их получения, равномерному распределению по размерам, простоты контроля размера и функциональности пор.

Чтобы создать высокоупорядоченный селективный слой, необходимо использовать метод отжига в электронном поле [241] и отжиг в растворителе [242]. Получение ультрафильтрационной мембраны с повышенной проницаемостью и механической прочностью является сложной задачей, поскольку тонкий селективный слой может легко разрушиться при эксплуатации. Соответственно, необходимо получить высокоселективную и прочную мембрану. Так, в работе [243] была создана композитная мембрана, состоящая из селективного слоя на основе блок-сополимера и 2D двумерной подложки. Тонкие пленки из 2D материалов обладают слоистой структурой с межслойными ионными каналами, что дает данному материалу высокую ионную селективность, а также механическую прочность.

1.2.7.3 Блок-сополимеры, получаемые с использованием ароматических изоцианатов

Способность к микрофазовому разделению обусловлена также особенностями химического строения сегментированных полиуретанов (СПУ). Сегментированные полиуретаны (SPU) представляют собой чередующиеся блок-сополимеры, состоящие из гибких мягких сегментов и жестких сегментов (Рис. 1.20) [244-255].

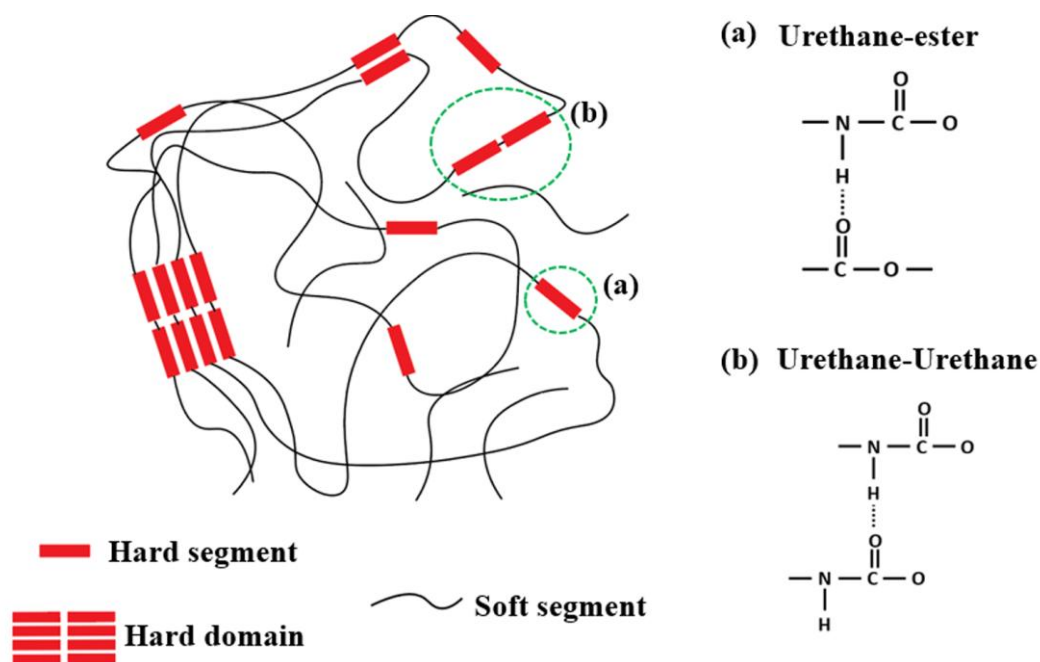


Рисунок 1.20 - Схематическое изображение водородных связей в термопластичном полиуретановом эластомере [253]

Как правило, для их синтеза в качестве гибкоцепной составляющей используется широкий спектр олигоэфирдиолов. Для создания жёстких блоков используют симметричные ароматические диизоцианаты – 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат и 1,5-нафтилендиизоцианат и короткоцепочечный диол (удлинитель цепи). Изменения в составах мягких и жестких сегментов придают полиуретанам широкий спектр физических свойств. В связи с этим представляет интерес взаимосвязь между структурой ПУ и такими свойствами как паропроницаемость, которые могли бы быть следствием возникновения в сегментированных ПУ микропор. Однако межмолекулярные пустоты, возникающие вследствие неидеальной рыхлой упаковки СПУ намного меньше микропор и невидимы даже для сканирующего электронного микроскопа из-за предела разрешения сканирующего электронного микроскопа [256].

В работе [257] было показано, что плотные полимерные мембраны не имеют пор, однако в них происходит движение сегментов цепи, приводящее к образованию временных зазоров (свободного объема) в полимерной матрице,

позволяющих пенетрантам диффундировать с одной стороны мембраны на другую. Размер и форма свободных объемных отверстий, имеющих в полимере, контролируют скорость диффузии газа и его проницаемость [258]. Молекулярный транспорт через плотную полимерную мембрану будет сильно зависеть от количества свободного объема или пространства, не занятого полимерными цепями в мембране. Свободный объем, будь то статические пустоты, созданные неэффективной упаковкой цепи, или временные зазоры, созданные термически индуцированной перестройкой сегментов цепи, представляет собой диффундирующие молекулы с низкоомным путем для транспорта [259]. Концепция свободного объема широко применяется в полимерах для объяснения многих свойств на микроскопическом структурном уровне и для их связи с макроскопическими свойствами [260]. Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) является важным методом изучения отверстий субнанометрового размера, определения их распределения по размерам и доли свободного объема [261]. В работе [262] наблюдалась прямая корреляция между морфологией полимера, проницаемостью водяного пара и результатами свободного объема. Морфология, следовательно, фракционный свободный объем СПУ будет зависеть от гибкости полимерной цепи. Проницаемость водяного пара увеличивается с увеличением радиуса свободного объема. Концепция двухслойного сегментного полиола, используемая в этой работе, означает выбор и адаптацию структуры и функциональных свойств (проницаемость водяного пара) сегментированной полиуретановой сополимерной мембраны. Результаты экспериментов показали, что паропроницаемость можно контролировать свободным объемом, который будет зависеть от химического состава СПУ и гидрофильности мембран. Аналогичные выводы для полиуретанов, проявляющих паропроницаемость и газопроницаемость, были сделаны в работах [263-267]. Возможности создания новых макромолекулярных архитектур путём влияния на реакционную способность изоцианатных групп (NCO) несимметричного 2,4-толуилендиизоцианата описаны в работе [1].

1.3 Органозамещённые кремнезёмы

Модификация поверхности частиц кремнезёма олигомерными ответвлениями позволяет предотвратить их самоконденсацию и использовать их в качестве наномодификаторов, либо в качестве прекурсоров для разработки новых функциональных материалов. Синтез наночастиц органозамещённых кремнезёмов как наиболее доступный основывается на применении алкоксисиланов и полиэтиленоксидов и использовании золь-гель процессов [268-276]. Золь-гель синтез включает стадию гидролиза алкоксисиланов, сопровождающейся высвобождением силанольных групп. Затем происходит их последующая конденсация. Основная проблема получения органозамещённых кремнезёмов заключается в их низкой устойчивости к самоконденсации. Эта задача является актуальной, а её решение требует подбора специфического катализатора, благодаря которому реакция образованию кремнезёмов не опережает присоединение на их поверхность олигомерных ответвлений.

В зависимости от функциональности алкоксисилана получают продукты с различной растворимостью. При проведении гель-золь синтеза может быть использован как кислотный, так и основной катализ. При использовании катализаторов основной природы происходит гидролиз алкоксисиланов с последующей конденсацией, в ходе которой формируются порошкообразные гели. В случае использования катализатора кислой природы в результате гель-золь процессов могут сформироваться как циклические, линейные, так и кубические структуры полисилоксанов (рис. 1.21) [272].

На рисунке 1.22 представлены ^{29}Si ЯМР спектры спектр полиэтоксисилоксанов (ПЭОSi) - $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OR})_{4-n}$ ($n=0-4$) [273], в которых присутствуют боковые этокси- и силанольные группы и которые получены с использованием кислотного катализатора гидролиза ТЭОС.

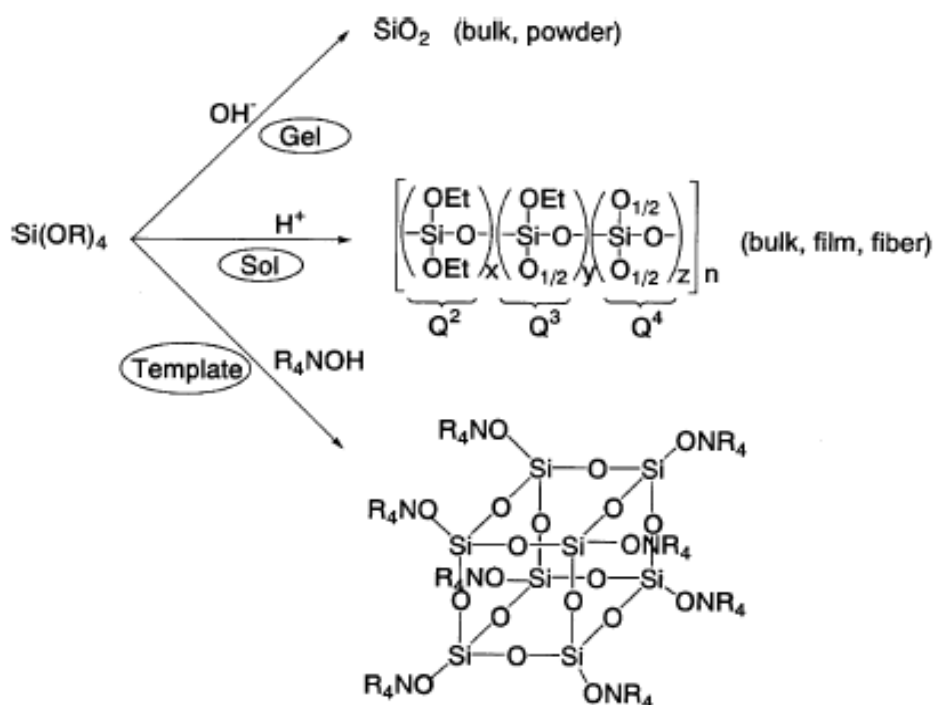


Рисунок 1.21 – Синтез кубических и линейных кремнийорганических органозамещённых соединений [272]

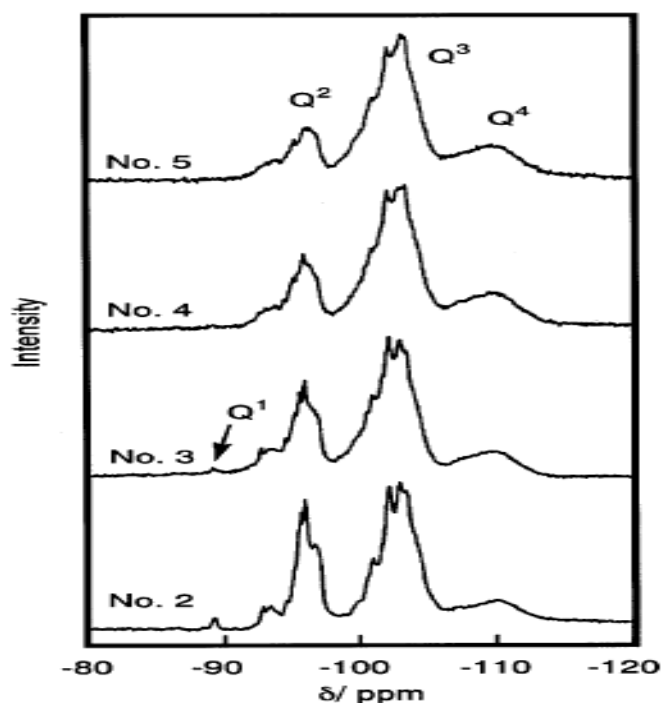


Рисунок 1.22 - Спектры ^{29}Si ЯМР для ПЭОСи. Где Q^n – алкокси-, арилокси- или гидрокси-замещенные атомы Si [273]

В [274] приведены сведения о разработке замещённых гидрофобными алкилами кремнезёмов. Установлена их кубическая структура и исследован процесс формирования упорядоченных мезоструктур в ходе которого происходит объединение в пластинчатые домены алкильных ответвлений. Подтверждено, что количество и протяжённость алкильных цепей оказывает значительное влияние на возможность формирования высокоупорядоченных надмолекулярных структур (рис.1.23).

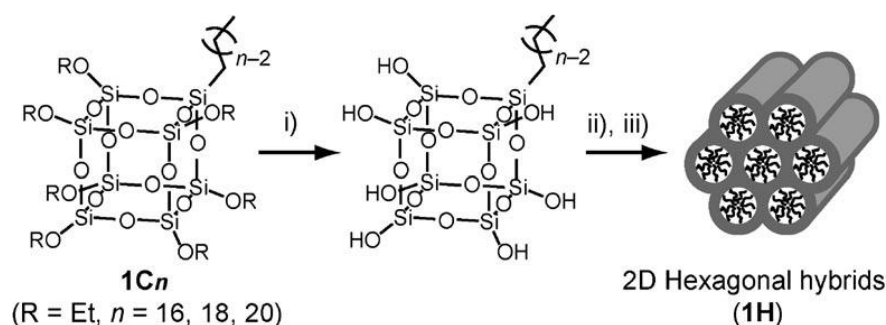


Рисунок 1.23 – Моноалкилзамещённые кремнезёмы $C_nH_{2n+1}Si(OSi(OMe)_3)_3$ кубической конфигураций (1H). Реакция i – гидролиз этокси- заместителей, реакции ii и iii – самосборка или поликонденсация [274]

Исследованы ^{29}Si ЯМР-спектры полученных в работе [274] гибридных органо-неорганических структур. Здесь 1H представляют собой кубическую конфигурацию, а 2H – пластинчатую. Было установлено, что в результате прокаливании часть кубических структур превращается в пластинчатые структуры.

Методика, позволяющая предотвратить самоконденсацию органо-эпокси-замещённых кремнезёмов приведена в работе [275]. В данном случае использован золь-гель процесс, где затрачиваемая на гидролиз вода является латентной. Было показано, что конденсация кремнезёмных структур предотвращается благодаря тому, что образование эпексидной сетки происходит быстрее образования частиц SiO_2 . В результате создаются стерические затруднения для объединения кремнезёмных структур в плотную сетку.

Золь-гель метод оказался перспективным подходом для модификации структуры известных эластомеров. В работе [276] было показано, что такие алкоксиланы как ТЭОС и АГМ-9 проявляют значительную эффективность при взаимодействии с бутадиен-стирольными каучуками. Для структурирования эластомерных материалов, в частности полидиметилсилоксанов вулканизаты подвергают набуханию в среде этих соединений. Получаемые в результате гелеобразные материалы находят применение для изготовления как косметических препаратов [277], так и лекарств [278]. В работе [279] были получены гели полидиметилвинилсилоксана путём катализируемого гидросилилирования ПДМС с применением SiH_4 [279].

Для получения эластомеров, армированных частицами SiO_2 оказалось возможным проводить реакцию золь-гель синтеза в режиме «in situ», то есть совмещать его с полимеризационным процессом [280].

Путём взаимодействия тетраэтоксисилана и полидиметилсилоксана (ПДМС) были получены структуры «бусы» и «ядро-оболочка» (рис 1.24) [281]. Такой же подход к созданию высокогидрофобных покрытий золь-гель методом в ходе которого происходит гидролиз тетраэтоксисилана, а затем и поликонденсация с концевыми силанольными группами ПДМС, описан в работе [282].

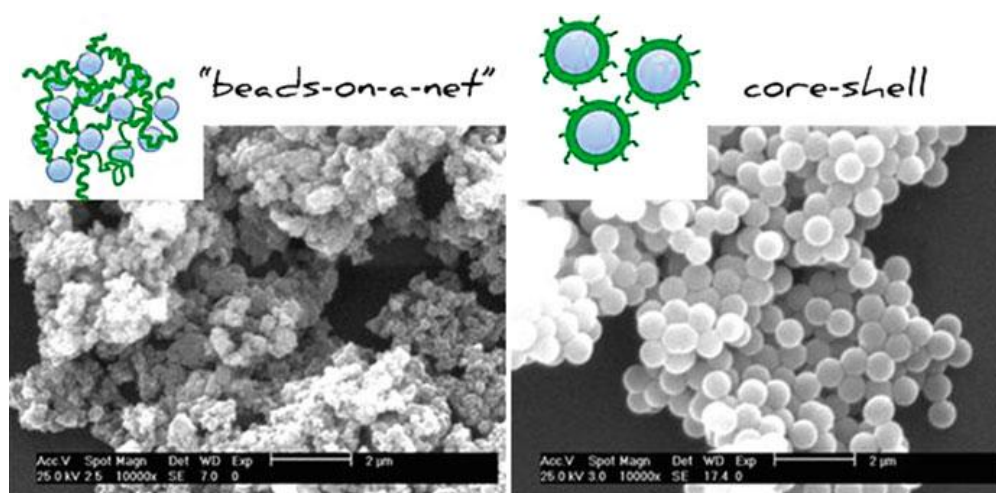


Рисунок 1.24 – СЭМ-изображения образцов ПДМС со структурами «бусы» и «ядро-оболочка», полученными с использованием гель-золь технологии

Органозамещённые кремнезёмы и силсесквиоксаны принято относить к гибридным органо-неорганическим соединениям так как в их структуре присутствует неорганической природы SiO_2 ядро и ответвления органической природы. Замещённые SiO_2 структуры сочетают в себе преимущества как органической, так и неорганической компоненты и поэтому перспективны для создания новых материалов [283-286]. В работе [284] было предложено разделить органо-неорганические соединения на те, в которых существуют слабые взаимодействия между органической и неорганической компонентой, обусловленные водородными и координационными связями и на те, которые формируются посредством ковалентного связывания.

В [287] исследовали сшивку и физические свойства полидиметилсилоксана, подвергнутого взаимодействию с алкоксисиланом в присутствии воды и HCl с последующим силилированием с Me_2HSiCl (Рис. 1.25).

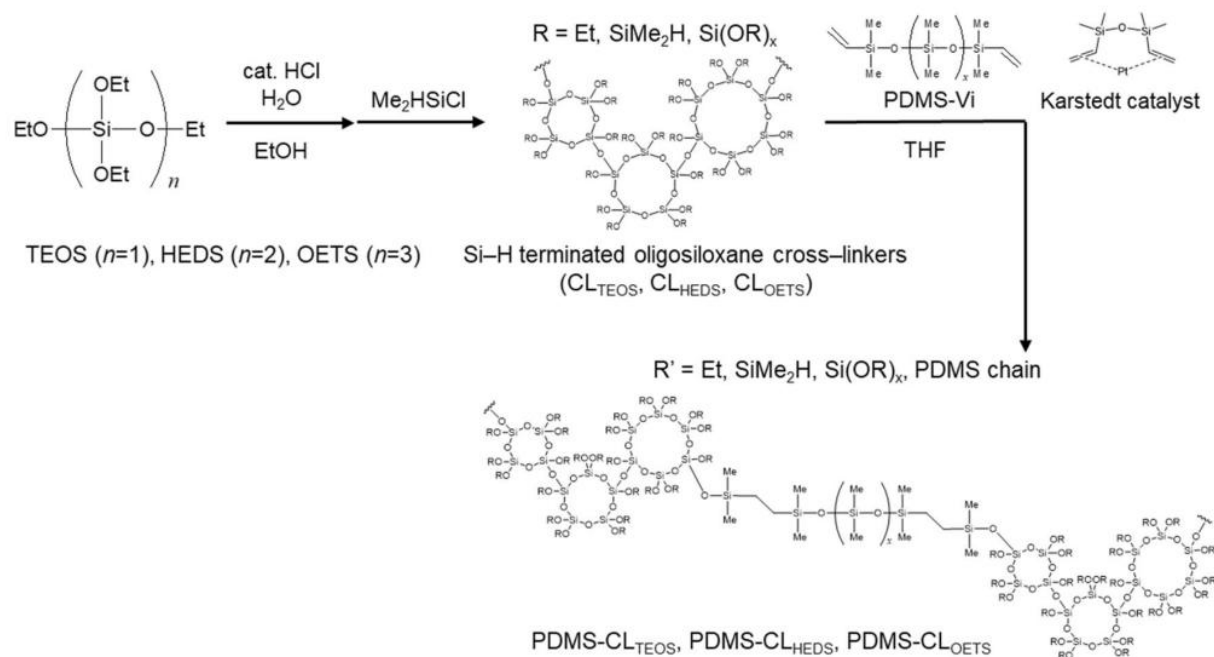
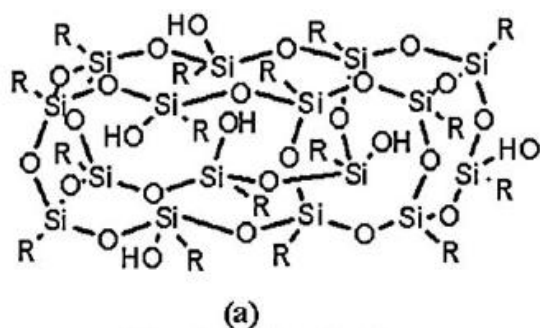


Рисунок 1.25 - Схема модификации ПДМС [287]

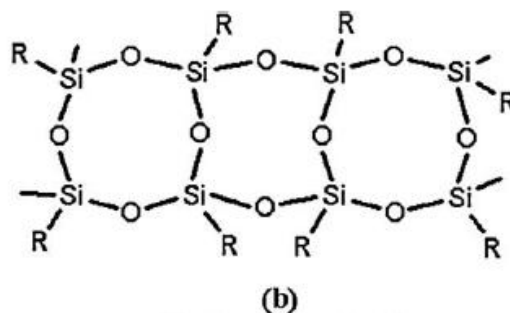
Авторами работы [287] было установлено, что по мере повышения числа атомов кремния в структуре этоксисиланов происходит снижение степени набухания модифицированного ПДМС.

1.4 Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS): синтез и использование

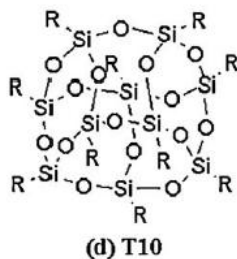
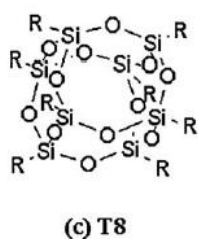
Силсесквиоксаны представляют собой наноструктуры, имеющие эмпирическую формулу $\text{RSiO}_{1.5}$, где R - атомы водорода или органические функциональные группы, такие как алкил, алкилен, акрилат, гидроксильные или эпоксидные блоки [288]. Согласно обзору POSS-полимеров и связующих [289], силсесквиоксаны могут быть сформированы как случайные, сопряженно-циклические, клеточно-каркасные или частично клеточно-каркасные структуры (рисунок 1.26).



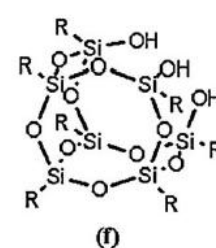
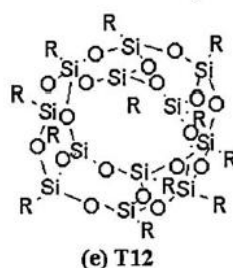
Случайно-образованные структуры



Сопряженно-каркасные структуры



Клеточно-каркасные структуры



Частично клеточно-каркасные структуры

Рисунок 1.26 - Структуры силсесквиоксанов [290]

Первый олигомерный органосилсесквиоксан $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ был получен одновременно с другими летучими соединениями в результате термолитического разложения полимерных продуктов, приготовленных совместным гидролизом метилтрихлорсилана и диметилхлорсилана [291].

Звездообразные амфифильные блок-сополимеры, состоящие из полиэдрического олигомерного силсесквиоксанового ядра (POSS) и полиэтиленгликоль-блок-полистирола (PEG-b-St) были получены в работе [292].

В то время как химия силсесквиоксанов изучается более чем полвека, интерес к этой области резко возрос в последние годы. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) могут существовать в виде наноструктур, имеющих диаметр от 1 до 3 нм. В результате их можно рассматривать как наименьшие из возможных частиц кремнезема, то есть как молекулярный кремнезем. В отличие от большинства кремнийсодержащих соединений или наполнителей, POSS-молекулы содержат органические заместители вокруг неорганического ядра, что делает их совместимыми с большинством полимеров. Кроме того, эти функциональные группы могут быть специально синтезированы либо как неактивные (например, для смешивания полимеров), либо как реакционноспособные (для сополимеризации). POSS-производные могут быть получены с одним или более ковалентно-связанными реакционноспособными функциональными группами, подходящими для полимеризации, прививки, смешивания или других преобразований. В отличие от традиционных органических соединений, POSS-производные нелетучи, не имеют запаха и нетоксичны. Включение фрагментов POSS в полимерный материал может значительно улучшить их механические свойства (например, прочность, модуль упругости, жесткость), а также снизить его горючесть, тепловыделение и вязкость во время обработки. Эти усовершенствования функциональных возможностей применяются в широком спектре коммерческих термопластичных, высокопроизводительных термопластичных и термореактивных полимеров [293]. Это особенно удобно для включения POSS-фрагментов в полимеры с использованием простого смешивания или сополимеризации. Кроме того, когда POSS-мономеры растворимы в смеси мономеров, они могут быть введены в полученную полимерную матрицу в качестве истинных молекулярных дисперсий. Макрофазное разделение, которое обычно происходит посредством агрегации POSS-блоков, можно избежать с помощью сополимеризации (например, через формирование ковалентных связей между POSS-блоками и полимером) и создавать

значительное преимущество данного способа по сравнению с традиционными технологиями наполнения. POSS-наноструктуры также имеют значительные перспективы для использования их в качестве носителя катализаторов и в биомедицине, например, как подложки для доставки лекарств, визуализации реагентов и комбинаторной разработке лекарств [294-295].

1.4.1 Общие подходы к синтезу полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов

Природа заместителей внешнего слоя в молекулах POSS определяет механические, тепловые и другие физические свойства этого соединения. Число RSiO_3 -блоков определяет форму каркаса, которая однозначно не нарушается для каркаса из 6-12 блоков. Многие заместители, присоединенные к кремний-кислородным структурам $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, (где R - органическая или неорганическая группа) дают возможность для полимеризации POSS-блоков или сополимеризации конкретных POSS-производных с другими мономерами. Традиционные методы синтеза POSS-соединений хорошо описаны в литературе [296].

Монофункциональные POSS-производные являются одними из самых используемых соединений для полимеризации или сополимеризации с другими мономерами. На рисунке 1.27 приведены три основных метода синтеза монофункциональных POSS-производных общего вида $\text{R}'\text{R}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [297].

В первом методе используется совместный гидролиз трифункциональных органо-или гидридсиланов и последующая поликонденсация мономеров, которая является классическим методом синтеза силсесквиоксанов [298]. В том случае, когда реакция проводится с участием мономеров, обладающих заместителями различной природы, образуется смесь гетерозамещенных соединений, в которой содержание целевого монозамещенного продукта составляет до 48% от общего выхода [299-300].

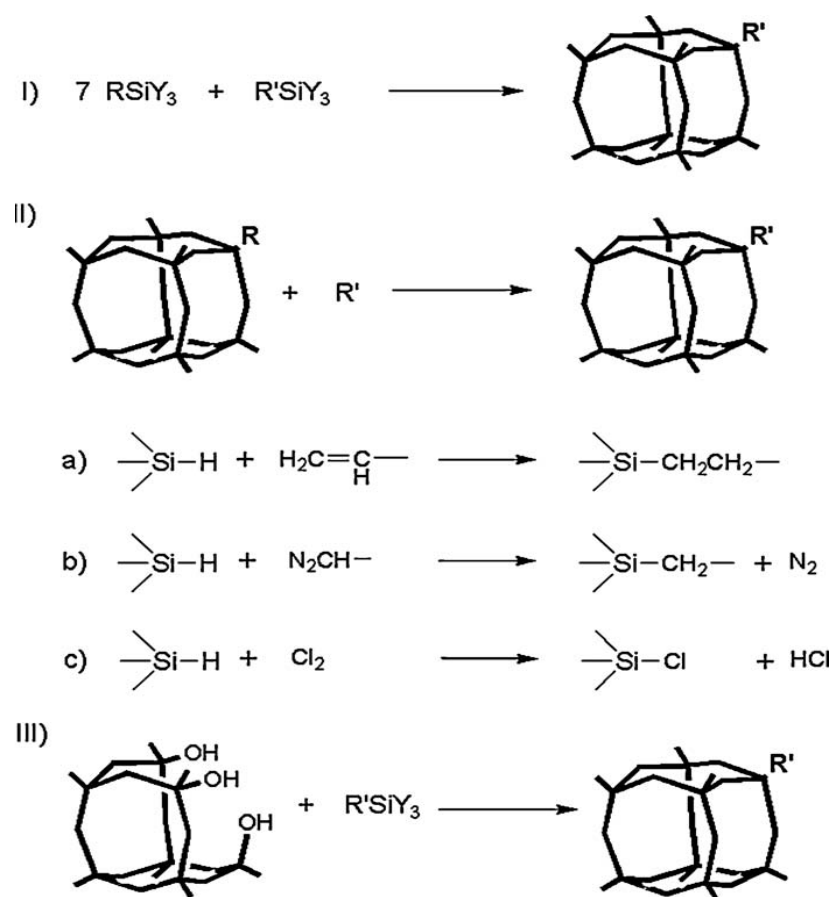


Рисунок 1.27 - Три основных метода получения монофункциональных силсесквиоксанов

Два других метода основаны на преобразовании уже синтезированных силсесквиоксанов до получения желаемой функциональности. Более того, полностью конденсированные силсесквиоксаны открывают пути для создания гетеро- и металло-силсесквиоксанов, в которых различные группы или атомы переходных металлов вводятся в каркас Si-O [301-305].

POSS-производные $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ имеют значения n , равные 4, 6, 8, 10, или 12, а R является водородом, алкилом, арилом, или неорганическим блоком. Уникальные POSS-структуры ($\text{R} = \text{H}$) могут быть сформированы путем гидролиза и конденсации триалкоксисиланов (HSi(OR)_3) или трихлорсиланов (HSiCl_3) [306]. Гидролиз триметоксисилана в смеси циклогексан/уксусная кислота в присутствии концентрированной соляной кислоты обеспечивает получение восьмичленного полимера с низким выходом 13% (рис. 1.28) [307].

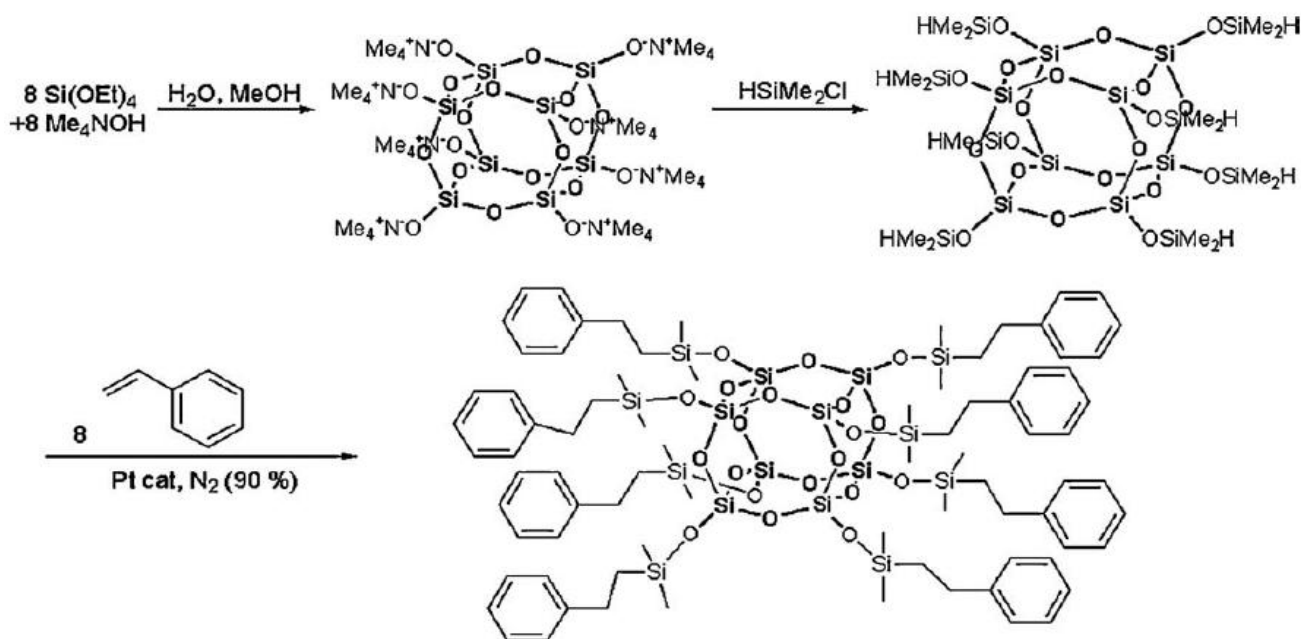


Рисунок 1.28 - Пример синтеза многофункционального POSS (октаоксидиметилсилоксисилсесквиоксана) [308]

Другим способом синтеза многофункциональных POSS-производных является функционализация предварительно сформированной POSS-клетки, например, через гидроксилирование алкенов или алкинов, с использованием Pt в качестве катализатора, а также введением $(\text{HSiO}_{1.5})_8$ в октаоксидиметилсилсесквиоксановое $((\text{HMe}_2\text{SiOSiO}_{1.5})_8, \text{Q}_8\text{M}_8\text{H})$ ядро [309-310].

1.4.2 Функционализированные POSS- производные и POSS-содержащие нанокompозиты

Включение POSS-содержащих нанокластеров в полимерный материал может привести к существенному улучшению свойств полимера, включая увеличение термостойкости, стойкости к окислению, прочностных свойств и снижение горючести. Из-за сочетания комплекса данных свойств исследования POSS-содержащих полимеров и сополимеров в последние годы возросло. В зависимости от количества функциональных групп в молекуле POSS [311-316] могут быть

получены системы «полимер/POSS нанокompозиты» различной архитектуры (рис. 1.29).

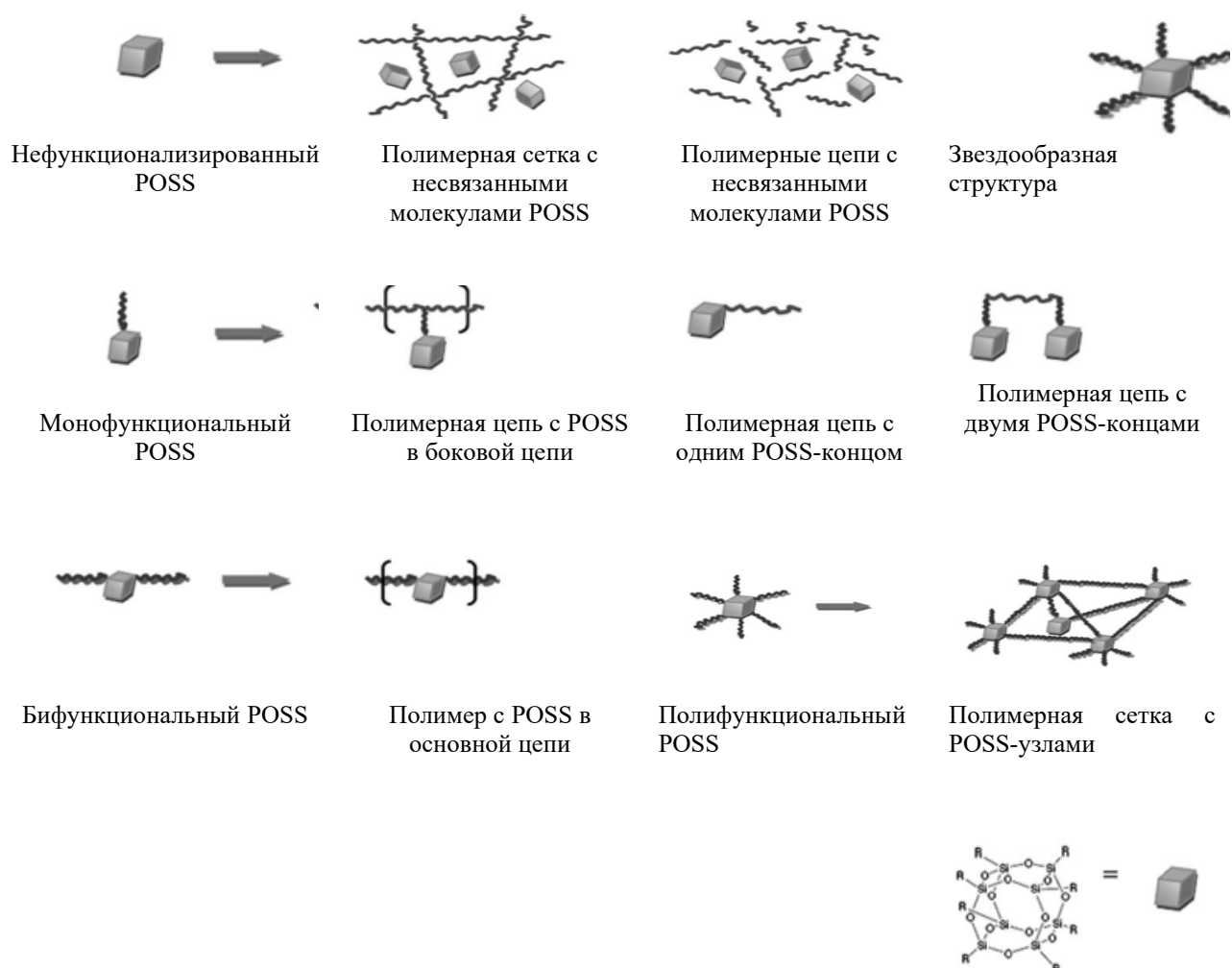


Рисунок 1.29 - Различные архитектуры систем POSS/полимер [308]

Используя Pd-дииминные катализаторы и путём цепной сополимеризации этилена с акрилоизобутил-POSS в работе [317] синтезировали гиперразветвленный ПЭ, ковалентно связанный с наночастицами POSS. Ковалентные включения высокомолекулярных наночастиц POSS значительно снизили характеристическую вязкость сополимеров по отношению к чистому ПЭ с той же молекулярной массой благодаря очень компактной сферической структуре наночастиц POSS. Включение частиц POSS существенно повышает термоокислительную стабильность полимеров на воздухе, а температура стеклования сополимера увеличивается с увеличением содержания частиц POSS.

В [318] исследованы вязкоупругие свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с привитым полиэдральным олигомерным силсесквиоксаном. При использовании 0,1–0,5 мас.% POSS наблюдалось снижение вязкости СВМПЭ/POSS. Кроме того, было установлено, что POSS действует как пластификатор, приводя к снижению температуры стеклования. Влияние олигомерного силсесквиоксана на вязкостные характеристики полиэтилена низкой плотности установлено в работе [319]. В работах [320–324] проведено исследование влияния прививки POSS на свойства полипропилена. Отмечено, что добавление силсесквиоксана приводит к повышению температуры кристаллизации, что указывает на то, что POSS может оказывать воздействие в качестве эффективного зародышеобразователя, повышая кристалличность, кинетику кристаллизации и влияя на конечную ламеллярную морфологию. Так, в работе [322] показана морфология нанокомпозитов полиэтилена и полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (ПЭ-POSS). Авторы использовали методы рассеяния рентгеновских лучей с малым и широким углом с временным разрешением и термические методы для обнаружения влияния POSS на кинетику диспергирования и кристаллизацию ПЭ. Обнаружено, что смешиваемость и диспергирование POSS увеличивались с увеличением длины заместителей алкильной цепи [323].

Повышение твердости и гидрофобности композитов основе ПЭ было достигнуто путём модифицирования нанонаполнителем POSS системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{S}$, используемой в качестве пигмента [326–327].

В работе [325] на основе олигомерного силсесквиоксана (рис. 1.30) и диизоцианатов получены органо-неорганические гибридные полиуретаны. Полученные полиуретаны обладали хорошей оптической прозрачностью и поверхностной гидрофобностью. Данные соединения использовались в качестве модификаторов в ПММА, полимерных пленках для получения гидрофобных и гладких поверхностей.

В работах [328–331] октаметакрил-POSS исследован как пластификатор поливинилхлорида. Обнаружено, что значение температуры стеклования ПВХ может быть снижена при применении олигомерного силсесквиоксана с 3-

хлорпропильными группами [330]. В [331] установлено, что добавление POSS в ПВХ приводит улучшению термической стабильности образцов, а также наблюдаются аддитивные эффекты POSS с цеолитами для снижения выделения HCl без потери механических характеристик.

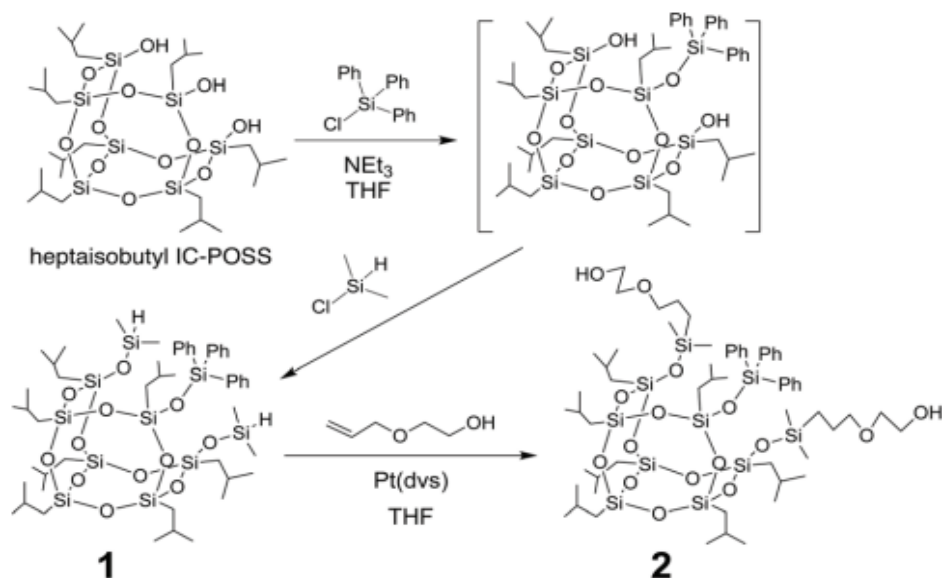


Рисунок 1.30 - Синтез бис(гидроксиэтоксипропилдиметилсилокси)-(трифенилсилокси)-гептаизобутил IC-POSS (2) из гептаизобутил IC-POSS

Сополимеры, включающие стирол и полиэдрический олигомерный силсесквиоксан с метакрилатными ответвлениями (PS-co-PMAPOSS) были получены путем радикальной полимеризации с переносом атома (рис. 1.31) [332].

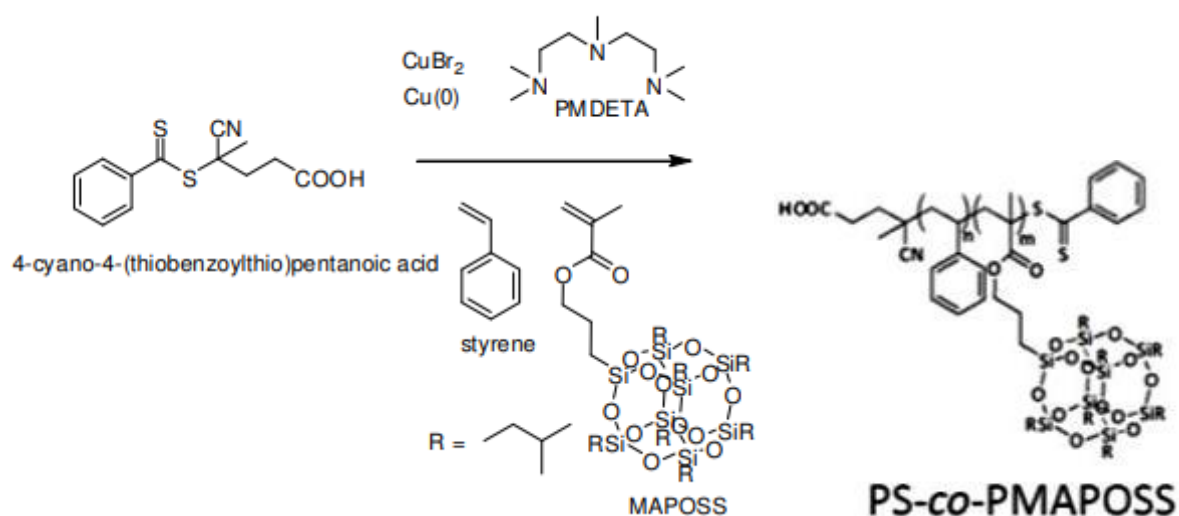


Рисунок – 1.31 Получение сополимеров PS-co-PMAPOSS

Включение в полистирол карбида титана ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) с 3-аминопропилгептаизобутил-полиэдральным олигомерным силсесквиоксаном (AP-POSS) приводит к получению композитов с улучшенной термической и термоокислительной стабильностью [333]. В работах [334-335] описаны примеры как использования полиметилметакрилата для модификации силсесквиоксанов, так и использования POSS для модификации ПММА.

Метакрилат-замещенные POSS могут быть получены с содержанием одной функциональной группы (рис. 1.32) [336-337] и, как правило, являются прозрачными [338-339] и ломкими, так как фрагменты POSS включают в линейные полимеры, как правило, для предотвращения или уменьшения сегментальной сегрегации. В целом, температуры стеклования и разложения увеличиваются при увеличении содержания POSS.

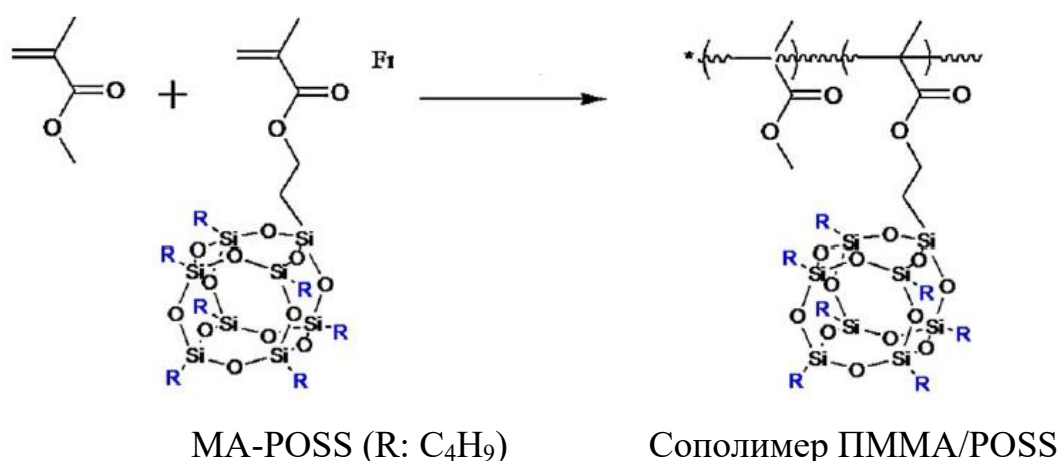


Рисунок 1.32 - Получение сополимера ПММА-POSS [336]

В [340] обнаружено, что добавление POSS в матрицу поли(метилметакрилата) приводит к улучшению термической стабильности, низкой воспламеняемости и образованию прочной сшивки полимер/наполнитель. В работе [341] обнаружено, что гель-полимерные электролиты на основе силсесквиоксана-полиметилметакрилата (POSS-ПММА) обладает хорошими механическими и электрохимическими свойствами. Данный полимер характеризуется

звездообразной структурой и каналами, по которым происходит миграция ионов Li.

Известна прививка олигомерных полиэтиленоксидных цепей на ядро POSS для получения ПЭО-функциональных силсесквиоксанов [342-345]. Прививка ПЭО на POSS (рис. 1.33) приводит к увеличению температуры стеклования и подавлению кристаллизации в зависимости от длины цепи. Кроме того, ПЭО с привитым POSS имеют низкую вязкость расплава и более свободный объем, чем имеющие аналогичную молекулярную массу линейные полимеры ПЭО.

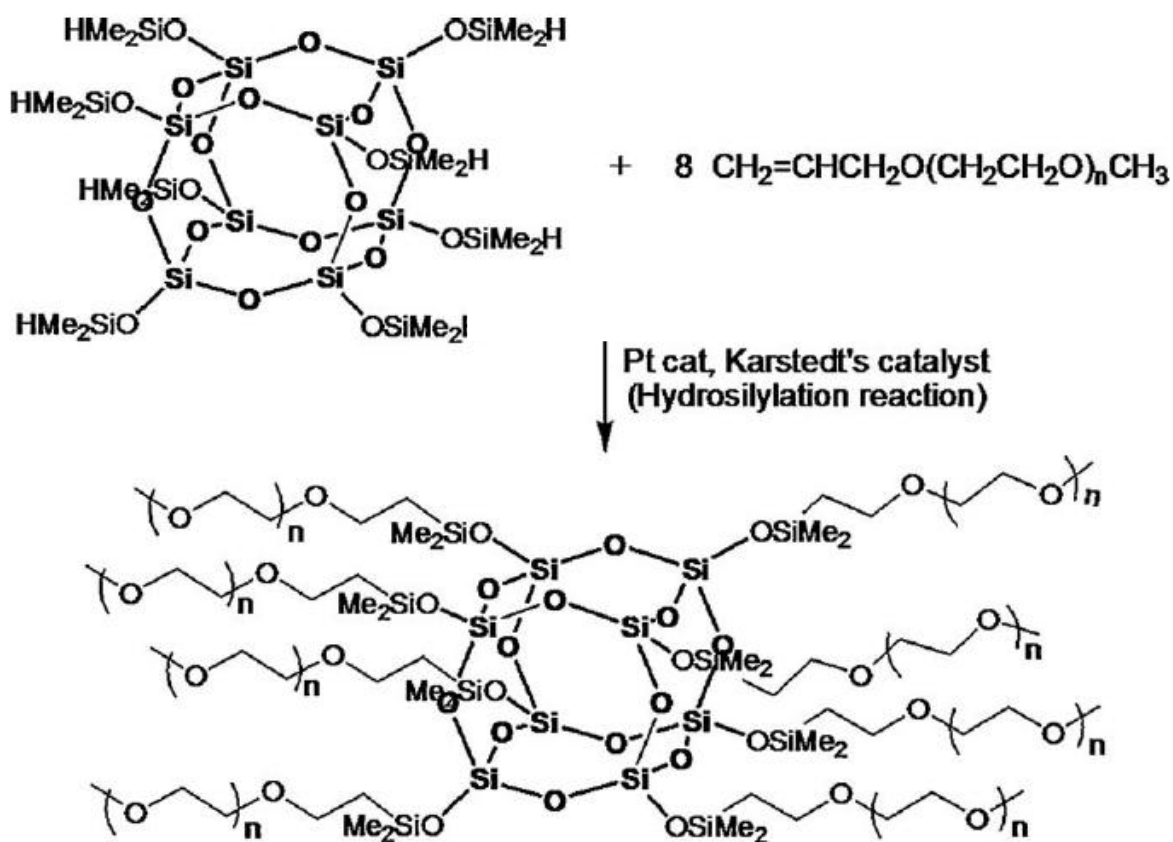


Рисунок 1.33 - Реакция получения октафункционализированного ПЭО-POSS [346]

Полученный в работе [347] преполимер полиуретан / силсесквиоксан (POSS/ПУ) был использован в качестве модификатора для эпоксидной смолы, армированной углеродным волокном. Смолы, полученные с применением POSSx-ПУ/ЭС проявляют хорошие физико-механические характеристики.

В [348] синтезировали амфифильное соединение, где в качестве матрицы использовались модифицированные наночастицы POSS с октаэдрической структурой клетки и реакционноспособными функциональными группами. К POSS привили полидиметилсилоксан (ПДМС) и сегменты цепей схожих с полиуретанами (ПУ). Амфифильное соединение ПДМС-ПУ-POSS является компатибилизатором для термопластичных вулканизатов ТПУ/ силиконовых эластомеров, где существует основная проблема несовместимых смесевых материалов.

В работе [349] синтезировали макромолекулу POSS с 8 реакционноспособными изоцианатными группами ((NCO)₈-POSS) (рисунок 1.34). Этот макромер был также использован для синтеза первого поперечно-сшитого ПУ, благодаря чему молекулы POSS были диспергированы в пределах полимерной матрицы [350].

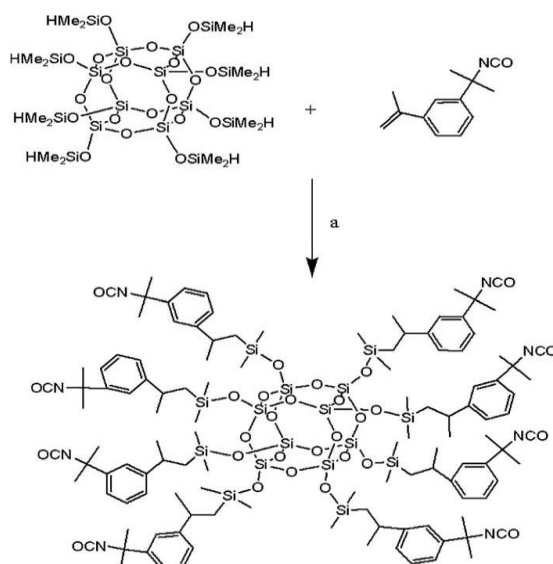


Рисунок 1.34 - Схема синтеза ТМИ-POSS [349]

В работе [351] описывается получение гибридных материалов полиуретан–POSS путем физического смешивания и полимеризации *in-situ*. Было установлено, что введение POSS в матрицу ПУ привело к снижению температуры стеклования (T_g). Однако, материалы POSS–ПУ, полученные методом полимеризации *in-situ*, имели значительно меньшую T_g по сравнению с материалами, полученные путем физического смешивания. Процесс *in-situ* привел к увеличению гидрофобности

поверхности (контактный угол смачивания 125°) по сравнению с теми же материалами, полученными в процессе смешения раствора (контактный угол смачивания 106°). Материалы, полученные методом полимеризации *in-situ*, показали улучшенные механические и термические свойства по сравнению с материалами, полученными методом смешивания раствора.

Серия полиуретановых нанокомпозитов была приготовлена с использованием различных количеств диол-функционализированного полиэдрического олигомерного силсесквиоксана (POSS) [352]. Авторы отметили, что с увеличением содержания POSS улучшались такие свойства, как прочность на разрыв, модуль, температура стеклования и термическая стабильность. По результатам атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности увеличивалась с увеличением количества POSS.

Монофункциональные эпоксизамещенные POSS-производные могут быть включены в основную цепь эпоксидных смол для улучшения их теплофизических характеристик [353-354]. Многофункциональные эпоксизамещенные POSS-мономеры могут быть введены в эпоксидные смолы, состоящих из ди- и тетра-функционализированных эпоксидов. Наличие блоков POSS может увеличить температуру стеклования эпоксидной смолы, поскольку наноразмеры и масса ядер POSS повышает их способность препятствовать сегментальному движению молекулярной цепи и разрушению сетки [355].

С использованием катализатора Карстеда при взаимодействии $Q_8M_8^H$ с 4 или 8 эквивалентами аллилглицидилового эфира синтезирован Gl-POSS (рис. 1.35) [356], который был затем использован для получения эпоксидных нанокомпозитов путём взаимодействия Gl-POSS с 4,4-диаминодифенилметаном (DDM).

В работе [357] Gl-POSS использовался в качестве компатибилизатора для улучшения совместимости PBAT (бутиленадипинат-терефталат) и лигнина (экологически чистые биоразлагаемые полимера).

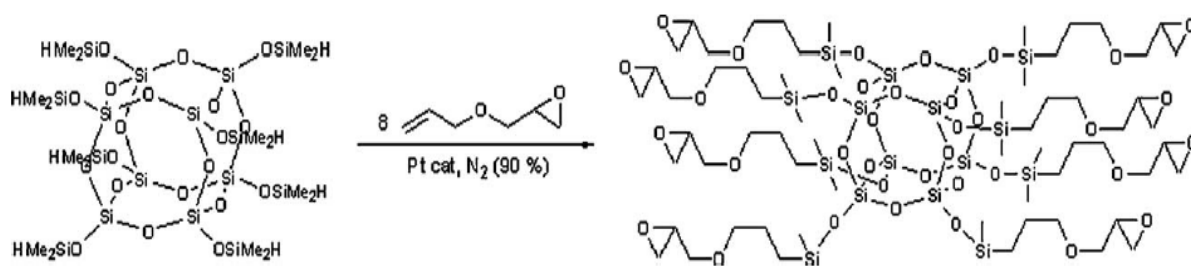


Рисунок 1.35 - Получение GI-POSS [356]

Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны могут быть использованы для приготовления нанокомпозитов для значительного улучшения их физических и механических свойств путем физического взаимодействия и химического сшивания [358-363].

В работе [363] описан нанокомпозит, получаемый катионной полимеризацией GI-POSS и глициоксипропилтриметоксисилана (ГТМС). Полученные результаты показывают, что энергия активации реакции отверждения E_a уменьшается при добавлении ГТМС в систему. GI-POSS взаимодействует с ГТМС по катионному механизму с раскрытием эпиксидного кольца с использованием дифенилиодида и фторида бора в качестве инициатора.

1.5 Полидиметилсилоксаны

Полисилоксаны являются важными промышленными материалами, которые широко используются в качестве масел, смазок, резин и смол. Ценные свойства полимера, такие как отличная термо- и морозостойкость, высокая газопроницаемость и водоотталкивающие свойства, присущи ему благодаря высокой энергии диссоциации связи Si–O, ее гибкости, и изменениям угла Si–O–Si. Для полидиметилсилоксанов также характерна биосовместимость, что позволяет использовать данный материал для изготовления изделий медицинского назначения, материал гибкий, обладает диэлектрическими свойствами [364]. Заместители на атомах кремния также существенно влияют на свойства полисилоксана. Например, органофункциональные полисилоксаны, которые

содержат функциональные заместители, такие как амино, эпокси- и галогеналкильные группы, широко используются в качестве модификаторов и добавок для органических полимерных материалов, которые улучшают их механические и межфазные свойства [365]. Полидиметилсилоксан (ПДМС) состоит только из линейного одиночного кремнийорганического скелета. Новые полисилоксаны с нелинейной структурой недостаточно изучены, но они потенциально могут обеспечить новые свойства полимеру, поскольку характеристики силоксанового скелета определяют свойства самого полисилоксана (например, кубические, лестничные).

Линейный полисилоксан обычно получают путем: (а) гидролиза/дегидратации хлоралкилсилана, (б) полимеризации с раскрытием цикла циклического олигосилоксана (октаметилциклотетрасилоксан Д4). Эти методы подходят для промышленного получения полисилоксанов из недорогих силановых мономеров, но они не сильно подходят для синтеза структурно нелинейных полисилоксанов. В работе [366] авторы получили макроциклические полисилоксаны с спиросилоксановыми единицами с использованием катализатора $B(C_6F_5)_3$ по реакции Пирса–Рубинштейна. Макроциклические полисилоксаны переходят в новые органофункциональные полисилоксаны без разрушения структур при каталитическом гидросилилировании функционализированных олефинов.

Важная промышленная задача была решена в исследовании [367]. Был получен прозрачный, огнестойкий и ударопрочный материал на основе поли(карбонат-блок-силоксан) путем вовлечения модифицированных полисилоксанов (р-я Шиффа) и сульфонатных звеньев в цепь поликарбоната (ПК). Авторы установили, что по сравнению с чистым ПК эти сополимеры показали улучшенный предельный кислородный индекс (до 34,5%) и показатель горючести по UL-94 V-0 при толщине всего 1,6 мм. Включение полисилоксановых блоков не только улучшило огнестойкость, но и увеличило ударную вязкость, при этом сополимер показал 48%-ное увеличение удлинения при разрыве, высокую механическую прочность и 38%-ное увеличение ударной вязкости по сравнению с чистым ПК. Были отмечены

синергетические эффекты между блоками нафталинсульфоната и полисилоксана, сульфонатные блоки позволили снизить вязкость обработки сополимеров.

1.6 Газоразделительные мембраны

Разделение газов можно осуществить различными методами такими как, адсорбция под давлением/вакуумом, химическая абсорбция, криогенная и бактериальная сепарация [368-371]. Несмотря на их производительность данные технологии имеют ряд недостатков, таких как вспенивание материала, образование каналов и большие эксплуатационные расходы [372-374]. Поэтому разработка новых технологий для устранения эксплуатационных недостатков является интересной задачей на сегодняшний день. Мембранная технология недавно появилась как новый и многообещающий подход, используемый при производстве H_2 , обогащение O_2 , модернизация биогаза, разделение парниковых газов и очистка сточных вод, благодаря преимуществам характерных именно для данной технологии, такие как более высокая производительность, экологичность и простота эксплуатации [375-378]. Также технология мембранного разделения газа интересна для разделения газовых смесей из-за простоты масштабирования, гибкости, модульности и т.д. [379-380]. Мембрана играет роль проницаемого пористого барьера, который избирательно позволяет молекулам определенного газа проникать через свои нано/микропоры, в то же время предотвращая проникновение других конкретных молекул в зависимости от их размера, диффузионной способности или растворимости [381-382]. Каждая применяемая полимерная мембрана должна иметь высокую газопроницаемость и селективность для повышения эффективности разделения и уменьшения площади мембраны. В последние годы возникновение компромисса между вышеупомянутыми параметрами (проницаемостью и селективностью) значительно снизило скорость разработки новых полимерных мембран [383-384]. Широко набирает популярность применение наноматериалов (нановолокон и углеродных нанотрубок) для улучшения и оптимизации производительности мембран, используемых при

разделении газа и доставка лекарств [385-387]. На рисунке 1.36 показаны разнородные наноматериалы, используемые для процесса мембранного газоразделения.

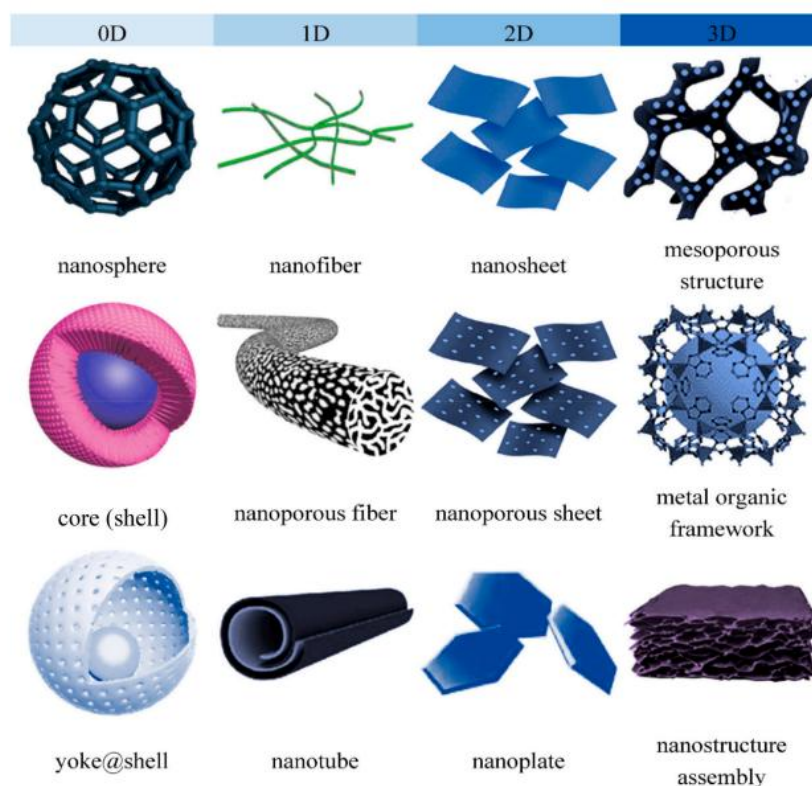


Рисунок 1.36 - Разнородные наноматериалы, используемые для процесса мембранного газоразделения [388]

Нанокompозитные мембраны, используемые для мембранного разделения, часто изготавливаются на основе конфигураций полых волокон из-за их превосходного соотношения площади поверхности к объему, лучшей устойчивости к эксплуатационным повреждениям и более высокой производительности на единицу мембраны по сравнению с другими обычными конфигурациями [389-390]. Эффективное разделение CO_2 от CH_4 является важной задачей. Полимерная мембрана по-прежнему является наиболее часто используемой для разделения CO_2 . В последние годы ацетат целлюлозы наиболее широко применяется в газоразделительных установках. Эта мембрана показала большую селективность в диапазоне 10–15 при давлении 40 бар и температуре 50 °C [391-392]. Известно, что пластификация, вызванная CO_2 , является одной из

самых важных проблем полимерных мембран при разделении CO_2 . Полиимид и полисульфон являются наиболее применяемыми антипластифицирующими полимерными материалами [393]. В последние годы были предприняты большие усилия по разработке различных типов мембран с высокой эффективностью для разделения загрязняющих веществ из природного газа. Например, в работе [394] получена смешанная матричная мембрана на основе полиимида и цеолита для разделения CO_2 . Установлено, что включение 1 мас. % цеолита вызвало 80%-ное увеличение проницаемости и 172%-ное улучшение селективности по сравнению с контрольным образцом при разделении CO_2/CH_4 . Теоретически включение неорганических наполнителей в полимерные мембраны (смешанные мембраны) может привести к изготовлению новых типов мембран с многообещающей синергической эффективностью за счет положительных преимуществ неорганических и полимерных мембран [395] (рис. 1.37). Однако характеристики смешанных мембран зависят от разных факторов, в том числе от дисперсии наполнителя в полимерной матрице.

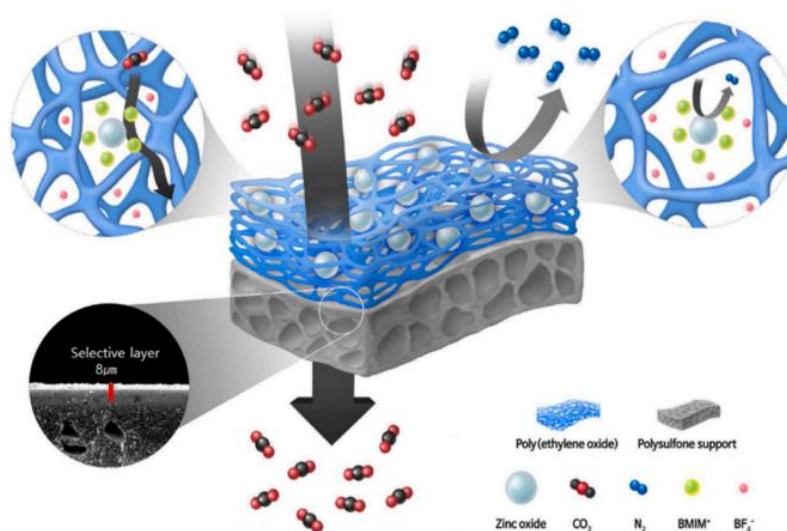


Рисунок 1.37 - Схема разделения CO_2 в нанокомпозитных мембранах [396]

1.6.1 Газоразделительные мембраны на основе полидиметилсилоксанов

Как было показано выше, ПДМС обладает высокой проницаемостью, что позволяет использовать его в качестве мембранного материала для разделения

газов [397-398]. Однако для ПДМС характерна низкая селективность при мембранном разделении компонентов воздуха и газообразных углеводородов. Так, идеальная селективность при разделении CO_2 и N_2 составляет всего 9,5 [399]. При разделении $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ и CH_4 может достигать значения 17 [400]. Поэтому при разработке мембран с использованием ПДМС имеет значение их селективность [401-402]. Для создания таких мембран используют сшивку [403], сополимеризацию, модификацию основной [404] и боковой цепи [405], получают также гибридные мембраны с цеолитами [406], силикалитами [407].

В работе [408] были получены мультиблок-сополимеры со звеньями ПДМС и ароматических полиамидов. Коэффициенты проницаемости полученных полимерных мембран по O_2 и N_2 возрастали при повышении массовой доли силоксана. Так, например, при содержании силоксана 75% коэффициент проницаемости по O_2 составил 224 Баррер, селективность $\text{O}_2/\text{N}_2 - 2,3$, однако при содержании силоксана 46% в блок-сополимере коэффициент проницаемости по O_2 составлял 41 Баррер, а селективность $\text{O}_2/\text{N}_2 - 2,4$.

Длина сшивающего агента может оказывать влияние на транспортные свойства мембраны, как, например, в работе [409] А.В. Волков и его коллеги изучали влияние 1,7-октадиена и ПДМС 500. Оказалось, что повышение протяжённости сшивающего агента и соответственно его сегментальной подвижности является причиной заметного понижения как значений проницаемости газообразных углеводородов, так и селективности при разделении газовой смеси.

1.6.2 Газоразделительные мембраны на основе полиуретанов

Мембранный метод разделения газов считается одним из самых экологически безопасных подходов из-за его низкой энергоёмкости по сравнению с традиционными методами [410-412]. Однако достичь компромисса между проницаемостью и селективностью остается проблемой. Обычно на графике Робсона, мембраны с более высокой газопроницаемостью менее селективны, и наоборот. Было разработано множество мембранных материалов для улучшения их

газоразделительных характеристик, механической прочности, термической стабильности [413-414]. Среди них полиуретановые мембраны все больше привлекают внимание. Структура ПУ содержит как мягкие, так и твердые сегменты. Микрофазная сегрегация структуры ПУ определяет их хорошую газопроницаемость [415]. В мембранах ПУ мягкий сегмент отвечает за газопроницаемость, в то время как твердый сегмент определяет механические свойства мембраны. Благодаря такой сегментированной структуре химические, механические и газотранспортные свойства полиуретановых материалов являются уникальными за счет простой возможности их настройки. По сравнению с высокопроизводительными мембранами (ВПМ) на основе полимеров с собственной микропористостью [416-417], полиимидами (ПИ) [418-419], и Ребах [420-421], ПУ мембраны обладают относительно более низкой производительностью разделения газов. К примеру, высокопроизводительные ВПМ обычно обладают проницаемостью CO_2 103-104 Баррер и селективностью CO_2/N_2 20-50 [422]. Однако, основной проблемой ВПМ остается старение, которое постепенно снижает производительность разделения газов. Проницаемость CO_2 полиимидов находится в диапазоне 102-103 Баррера, а селективность по газам CO_2/N_2 - между 30 и 40. Ребах - сополимер, содержащий полиамид (жесткий сегмент) и полиэтиленоксид (мягкий сегмент), и проницаемость CO_2 102-103 Баррера, а селективность от 30 до 100. Текущие мембраны на основе ПУ демонстрируют более низкую эффективность разделения газа, однако данную концепцию можно исправить путем модификации [423].

Выводы по литературному обзору

Изоцианаты являются универсальными и высоко реакционноспособными соединениями, которые могут взаимодействовать с многочисленными химическими соединениями, включая самих себя. Наряду с реакциями изоцианатов с нуклеофилами, известны также реакции изоцианатов, обусловленные раскрытием изоцианатных групп по $\text{N}=\text{C}$ составляющей. В этом случае возможно

полиприсоединение изоцианатов, но ввиду малой устойчивости активного центра происходит циклизация полиизоцианатных цепей и образование уретиндионовых или изоциануратных циклов в зависимости от природы используемых катализаторов. Практически используемой является реакция циклизации, сопровождаемая образованием изоциануратов, которые в результате последующего протекания процесса в условиях избытка изоцианатов, способны объединяться в более крупные структуры, которыми являются полиизоцианураты. При раскрытии изоцианатных групп по связи $C=O$ становится возможным формирование полиизоцианатов ацетальной природы (ПИО). Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении ПИО и их детальная характеристика.

Одним из основных областей применения изоцианатов является производство полиуретанов, которые относятся к товарным полимерам, мировые объёмы производства которых достигают десятки миллионов тонн в год. ПУ используют в производстве мебели, покрытий, клеевых, строительных и конструкционных материалов, красок, синтетической кожи, волокон.

Важное значение имеют сегментированные полиуретаны, для синтеза которых наряду с олигомерными диолами используют в основном симметричные структуры ароматических диизоцианатов – дифенилметандиизоцианат и нафтилендиизоцианат. Фундаментальное и практическое значение имеет также создание в уретановых эластомерах жестких блочных структур, состоящих исключительно из звеньев ароматической природы. Такие ароматические полиуретаны (АПУ) проявляют высокие прочностные и адгезионные характеристики, стойкость к воздействию кислотных, щелочных и углеводородных сред. Наиболее доступным соединением для их получения является симметричный 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (БФА). Известные реакции БФА с ароматическими изоцианатами характеризуются низкими константами скоростей реакции. В условиях низкой каталитической активности используемых в этом случае третичных аминов оказывается невозможным получение протяженных

жестких сегментов и непрерывных каркасных полиуретановых структур ароматической природы.

Актуальным направлением полимерной химии является синтез органических полимеров с микро- и мезопористой структурой. Наиболее важные структурные характеристики пористых полимеров включают геометрию, размер, функциональность поверхности пор и структуру полимерного каркаса, включая состав, топологию и функциональность. Основные области использования пористых полимеров включают материалы для хранения и разделения газа, инкапсулирующие агенты для контролируемого высвобождения лекарств, в качестве носителей для катализаторов и датчиков, темплаты для создания наноструктурированных углеродных материалов, носители для биомолекулярной иммобилизации и клеточных каркасов, материалы с низкой диэлектрической постоянной, фильтрационных и газоразделительных мембран, протонообменных мембран, шаблоны для репликации структур, электродных материалов для хранения энергии и многих других применений. Наиболее перспективными являются методы прямого синтеза пористых органических полимеров, позволяющие получать микро- и мезопористые полимеры с чрезвычайно высокой площадью поверхности и иерархические пористые полимеры.

Создание полимеров с регулируемыми размерами в нанометровом масштабе может быть основано также на способности к самоорганизации блок-сополимеров (БС), состоящих из двух или более ковалентно-связанных полимерных блоков. Самосборка блок-сополимеров это универсальный метод изготовления трехмерных мезопористых структур из материалов различного состава. Благодаря многочисленным порам такие материалы имеют огромную удельную поверхность и внутри пор может храниться большое количество функциональных агентов как органической, так и неорганической природы. Регулируя молекулярную массу и объемное соотношение между блоками можно легко получить желаемый размер пор и структуру. Универсальность структуры блок-сополимеров делает их перспективными полимерами для применений в таких прикладных областях, как

нанотехнологии, в том числе в оптике, электронике и акустике, а также в качестве различных подложек, мембран и покрытий.

В последние годы приобретает актуальность также направление, связанное с синтезом и исследованием устойчивых к самоконденсации кремнезёмов, содержащих ответвления как гидрофобной, так и гидрофильной природы. В таких наноразмерных структурах ответвления амфифильной природы могут проявлять термодинамическую совместимость как с неполярными, так и с полярными средами. Благодаря этому обстоятельству использование амфифильных органозамещённых кремнезёмов в качестве модификаторов для блок-сополимеров, свойства которых соотносятся с совершенством микрофазного разделения представляет собой актуальную проблему. Органозамещённые кремнезёмы перспективны также в качестве модификаторов силоксановых каучуков. Полисилоксаны являются важными промышленными материалами, которые широко используются в качестве масел, смазок, резин и смол. Ценные свойства полимера, такие как отличная термо- и морозостойкость, высокая газопроницаемость и водоотталкивающие свойства, присущи ему благодаря высокой энергии диссоциации связи Si-O , ее гибкости, и изменениям угла Si-O-Si .

В настоящее время разработано множество мембранных материалов для улучшения их газоразделительных характеристик, механической прочности, термической стабильности. Среди них все больше привлекают внимание полиуретановые мембраны. В полиуретановых мембранах мягкий сегмент отвечает за газопроницаемость, в то время как твердый сегмент определяет механические свойства мембраны. ПУ мембраны обладают относительно более низкой производительностью разделения газов. Известные в настоящее время мембраны на основе ПУ проявляют относительно низкую эффективность разделения газа, однако основное направление по улучшению газотранспортных характеристик полимеров, получаемых с использованием изоцианатов базируется на управлении их макромолекулярной архитектурой.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ

1. Полиэтиленоксид (ПЭО), ММ=400 г/моль.



ТУ 6-14-714-79.

2. Полиэтиленоксид (ПЭО-35), ММ=1500 г/моль.

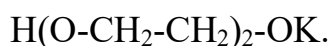


ТУ 6-14-719-82.

3. Полиэтиленоксид (ПЭО-140), ММ=6000 г/моль.

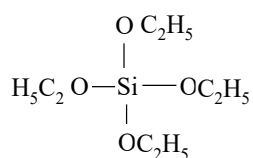


4. Диэтиленгликолят калия (ДЭГ-К)



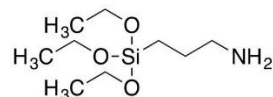
Синтезирован путём взаимодействия диэтиленгликоля (ДЭГ) с 50% водным раствором КОН и последующее вакуумной отгонкой воды при 100 °С. Содержание групп $-\text{CH}_2-\text{OK}$ составляет 10 % от общего количества групп. $-\text{CH}_2-\text{OH}$.

5. Тетраэтоксисилан (ТЭОС), ММ=208 г/моль.



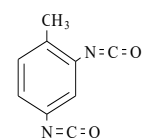
ТУ 6-09-11-2153-94, $T_{\text{пл.}}=-82,5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=166,5\text{ }^\circ\text{C}$.

6. γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), ММ=221 г/моль.



ТУ 6-02-573-87, $T_{\text{пл.}}=-70^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=217\text{ }^\circ\text{C}$.

7. 2,4-толуиленидиизоцианат (2,4-ТДИ), ММ=174 г/моль.



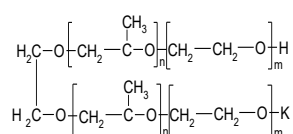
ТУ 6-03-331-79, $T_{\text{пл.}}=19-21\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=120\text{ }^\circ\text{C}$ (0,7 кПа).

8. 4,4'-диизоцианатодифенилметан (4,4-МДИ), ММ=250 г/моль.

Sigma Aldrich.

9. Полиизоцианат (ПИЦ), марки Космонат-200, темно-коричневая жидкость, представляющая собой смесь продуктов, содержащую обычно 55% МДИ (2,4'-и 4,4'-изомеры), 25% триизоцианатов и 20% полиизоцианатов.

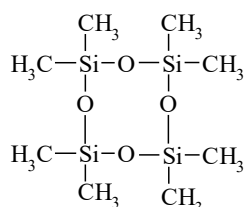
10. Содержащие терминальные $-\text{CH}_2\text{-OK}$ (10 % от общего количества групп $-\text{CH}_2\text{-OK}$ и $-\text{CH}_2\text{-OH}$), блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена - Л3030 (ММ=3000 г/моль), Л4200 (ММ=4200 г/моль) и Л6030 (ММ=6000 г/моль) были синтезированы в НТЦ ПАО «Нижекамскнефтехим».



В случае Л4200 содержание ЭО блоков составило 0,15; 0,20; 0,30 и 0,40 мольные доли (в долях от 1) от общего содержания ЭО и ПО блоков в составе Л4200, которые соответственно обозначены как Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240.

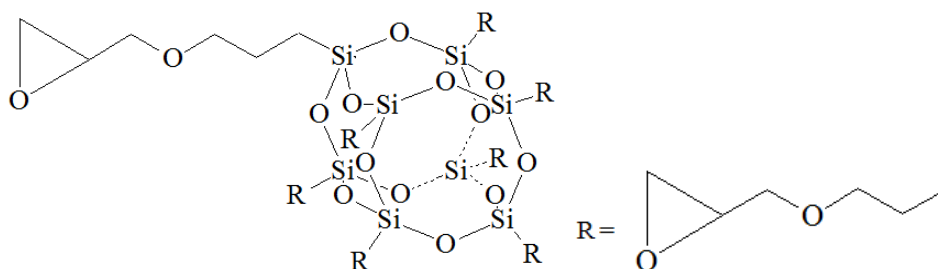
В случае Л3030 и Л6030 содержание ЭО блоков составило 0,30 мольные доли (в долях от 1) от общего содержания ЭО и ПО блоков в составе Л3030 и Л6030.

11. Октаметилциклотетрасилоксан (D_4)



ТУ 6-02-1-027-90, ММ=296 г/моль, $\rho=0,9575 \text{ г/см}^3$, прозрачная бесцветная жидкость без механических примесей

12. Полиэдральный октаглицидил-силсесквиоксан (GI-POSS), ММ=1338 г/моль,

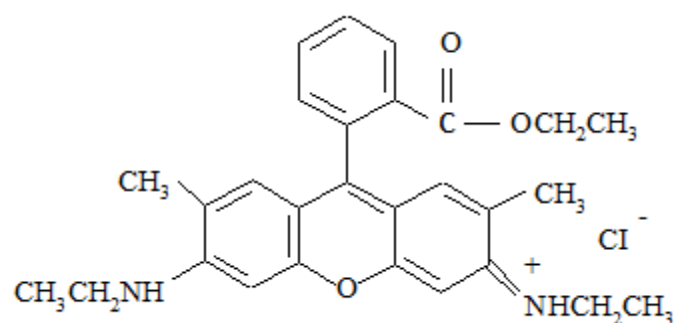


Общая формула $(C_6H_{11}O_2)_8(SiO_{1.5})_8$. $d_4^{20} = 1,25$ г/см³, $n_D^{20} = 1,51$, CAS 68611-45-0, производство HybridPlastics

13. Полидиметилсилоксановый каучук (СКТН), ММ=30000 г/моль.

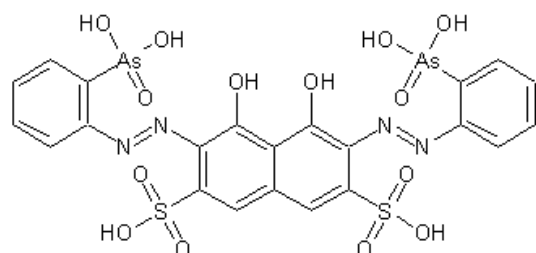
ГОСТ 13835-73.

14. Родамин 6G (R6G) ММ=479 г/моль.



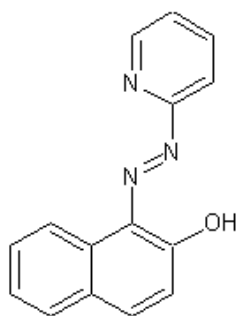
ТУ 6-09-2463-82, растворим в воде и этаноле.

15. 3,6-бис-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота (AS III), ММ = 776 г/моль.



ТУ 6-09-4151-75, умеренно растворяется в воде

16. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN), ММ = 249,26 г/моль.



Хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, спиртах.

17. $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, ММ= 247 г/моль.

ТУ 6-09-4773-79.

18. Хлорид кальция, безводный $CaCl_2$, ММ=111,08 г/моль.

ГОСТ 450-77.

19. Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ММ = 160 г/моль.

ГОСТ 19347-99, растворим в воде.

20. Хлорид кобальта(II) CoCl_2 , ММ = 129,84 г/моль.

ТУ 6–09–2328–77, растворим в воде.

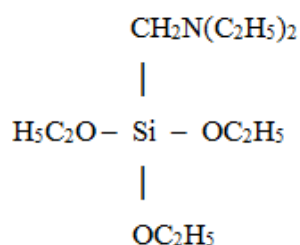
21. Серная кислота (H_2SO_4), ММ = 98 г/моль.

ГОСТ 2184-2013.

22. Оксид цинка (ZnO), ММ=81,408 г/моль.

ГОСТ 202-84, $\rho=5,61 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}}=3587 \text{ }^\circ\text{C}$.

23. Диэтиламинометилтриэтоксисилан (АДЭ-3), ММ=249 г/моль. ТУ 6-02-573-87.



24. Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ММ = 92 г/моль.

ГОСТ 5789-78, $T_{\text{пл.}}=-95 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=110,6^\circ\text{C}$.

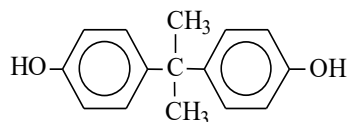
25. Триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (ТЭА), ММ = 101,19 г/моль.

$T_{\text{пл.}}=-114,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=89,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

26. Уксусная кислота CH_3COOH (УК), ММ = 60 г/моль.

$T_{\text{пл.}}=16,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=118,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

27. 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (БФА), ММ=228 г/моль.



ТУ 2423-172-00203335-2007, $T_{\text{пл.}}=157 \text{ }^\circ\text{C}$.

28. Спирт этиловый ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ММ=46 г/моль.

ГОСТ 5964–93, $T_{\text{пл.}}=-114,15 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=78,15 \text{ }^\circ\text{C}$.

29. Акрол-С – продукт взаимодействия лапроксида-503 или лапроксида-703 с метакриловой кислотой – вязкая прозрачная жидкость темного цвета, кислотное число не более 10 мг КОН, массовая доля эпоксидных групп не более 1.5%.

30. Изоцианурат 1,6-гексаметилендиизоцианата (*u*-ГМДИ), марки Tolanat HDT, производство Vencorex Chemicals Ink

2.2 Синтез полимеров и модификаторов

2.2.1 Подготовка исходных компонентов

ПЭО, Л3030, Л4200 и Л6030 предварительно вакуумировали при 90 °С и 0,07 кПа в течение 4 часов для удаления остаточной влаги.

2,4-ТДИ очищали перегонкой при 0,07 кПа.

Другие использованные реагенты подвергались очистке и сушке по общепринятым методикам.

2.2.2 Синтез ОБС

Реакцию осуществляли в среде толуола. Была использована плоскодонная трёхгорлая колба, снабжённая обратным холодильником и термометром. Заданная температура и перемешивание поддерживались путём использования магнитной мешалки. В колбу помещали расчётное количество Л3030, Л4215/Л4220/Л4230/Л4240 или Л6030, затем вводили толуол, перемешивали до полного растворения Л3030, Л4215/Л4220/Л4230/Л4240 или Л6030 в толуоле. Затем при необходимости вводили в качестве каталитических добавок ТЭА, БФА, УК и 2,4-ТДИ. Соотношение [Л3030, Л4215/Л4220/Л4230/Л4240 или Л6030]:[2,4-ТДИ]=1:15. Реакцию осуществляли в течение 10 минут, затем реакционная масса помещалась в чашку Петри и выдерживалась до полного удаления растворителя. Образовавшийся плёночный материал выдерживался при обычной температуре в течении трёх дней.

Модификаторы PSiO_2C и $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$ при получении модифицированных ОБС вводили в раствор макроинициатора в толуоле до стадии использования 2,4-ТДИ.

2.2.3 Синтез ОБС с использованием Л4230, 2,4-ТДИ и GI-POSS

Для проведения реакционного процесса и синтеза ОБС с использованием Л4230, 2,4-ТДИ и GI-POSS в качестве растворителя был использован этилацетат. Взаимодействие исходных реагентов проводили в плоскодонной трёхгорлой колбе. Колба была снабжена обратным холодильником и термометром. Магнитное перемешивающее устройство было использовано как для равномерного и постоянного перемешивания реакционной системы, так и для поддержания необходимых температурных условий. Порядок введения исходных реагентов включал предварительное добавление в колбу необходимое количество Л4230, GI-POSS. После этого в колбу вводили ЭА и содержимое перемешивали до полного растворения в нём Л4230. 2,4-толуилендиизоцианат вводили с использованием мольного соотношения $[Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15$, а для завершения взаимодействия перемешивание производилось на протяжении десяти минут. Для получения плёночного материала реакционную массу выгружали в чашку Петри. По завершении полного удаления растворителя плёночные образцы ОБС выдерживались дополнительно при комнатной температуре ещё три дня.

2.2.4 Синтез сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров, получаемых на основе макроинициаторов, 2,4-ТДИ и Д4 (ИСБС)

На первой стадии реакционного процесса синтезировали мульти-блок-сополимер (SiBC) с использованием Л4230 и Д4. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании без использования растворителей в течение получаса при температуре 60 °С. Д4 предварительно растворяли в Л4230. Мольные отношения $[Л4230]:[Д4]$ составили 1:(2/5/7/8/9/10/15). PSiO₂C вводился в SiBC по окончании его синтеза, последующее взаимодействие проводили при нагревании (T= 60 °С). Для удаления непрореагировавшего Д4 процесс осуществлялся до

достижения постоянной массы продуктов взаимодействия при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вакууметрическом давлении 0,07 кПа.

Для получения ИСБС синтезированный на первой стадии SiБС подвергали взаимодействию с 2,4-ТДИ в трёхгорлой плоскодонной колбе. Колба была оснащена термометром и обратным холодильником, а перемешивание осуществляли посредством магнитной мешалки. Мольные отношения [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] составили 1:2:12; 1:15:8; 1:15:15. В качестве сравнения синтезировались так же полимеры, получаемые с использованием Л4230 и 2,4-толуиленидиизоцианата при соотношения [Л4230]:[2,4-ТДИ], выдерживаемых в заданном диапазоне 1:8 и 1:12. Взаимодействие проводили в толуоле при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут. Для получения плёночного материала реакционную массу выгружали в чашку Петри. По завершении полного удаления растворителя плёночные образцы ОБС выдерживались дополнительно при комнатной температуре ещё три дня.

При использовании в качестве макроинициатора Л6030 реакционные процессы осуществлялись аналогичным образом.

2.2.5 Синтез содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов

Синтез содержащих олигомерные ответвления и устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов PSiO_2 проводили в трехгорлой круглодонной колбе, оснащённой обратным холодильником термометром и стеклянным перемешивающим устройством. Синтез PSiO_2 производился при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в несколько последовательных стадий. В начале процесса в трёхгорлую колбу добавляли 9,64 мл ПЭО, затем вводили ТЭОС в количестве 4,76 мл, 20 мкл воды и 10 мкл ДЭГ-К в качестве катализатора щелочной природы. Так как используемые в синтезе ПЭО и ТЭОС термодинамически несовместимы, показателем успешного взаимодействия являлось начало прекращения расслоения в реакционной системе, которое наблюдалось по истечении 6 часов. Затем в колбу вводили следующую

порцию тетраэтоксисилана ТЭОС (2,38 мл) и продолжали перемешивание в течение шести часов. Затем вводили оставшееся количество часть ТЭОС (1,4 мл). Перемешивание при 90 °С осуществлялось в течение последующих четырёх часов.

Так как в процессе гидролиза ТЭОС выделяется этиловый спирт, каждая из описанных стадий синтетического процесса сопровождалась вакууммированием реакционной системы в течение десяти минут для удаления этилового спирта. В результате был получен органозамещенный кремнезём PSiO₂.

Для получения PSiO₂C амфифильной природы по окончании синтеза PSiO₂ в реакционную систему вводили ПДМС в количестве, составляющем 22 мас. % к общему количеству PSiO₂. Реакцию проводили при перемешивании и температуре 90 °С. Взаимодействие сопровождалось значительным увеличением вязкости образующегося здесь PSiO₂C. Содержание ТЭОС, которое рассчитывалось в мольном эквиваленте, в составе PSiO₂C практически совпадало с мольным содержанием ПЭО в составе PSiO₂C.

Путём замещения некоторой мольной доли ТЭОС на АГМ-9 был получен соответствующий SiO₂S. Так как количество используемого АГМ-9 изменялось от синтеза к синтезу от 10 до 100 мас. % от общего количества ТЭОС были получены соответствующие SiO₂S-10, SiO₂S-20, SiO₂S-100.

2.2.6 Модификация полидиметилсилоксанов с использованием PSiO₂C

В круглодонную трёхгорлую колбу помещали 25 мл Д4 и нагревали при постоянном перемешивании до температуры 140 °С. Затем в условиях перемешивания в колбу добавляли расчетное количество КОН в составе его 50% водного раствора для синтеза контрольного не модифицируемого образца. Для получения модифицированного с использованием PSiO₂C образца ПДМС, в реакционную систему дополнительно вводили PSiO₂C. Содержание PSiO₂C изменялось в заданном диапазоне, которое достигало 3 мас. % относительно содержания октаметилциклотетрасилоксана. Полимеризацию Д4 контролировали визуально по нарастания вязкости реакционной системы.

2.2.7 Использование модифицированных полидиметилсилоксанов для получения герметизирующих композиций

Модифицированные полидиметилсилоксаны были использованы для получения однокомпонентной герметизирующей композиции, состав которой приведён в таблице 3.20. Герметизирующая композиция готовилась путём механического смешивания жидких, вязких и твердых компонентов. Смешение производилось в течение тридцати минут при комнатной температуре. Конечным итогом явилась гомогенная однородная масса. Порядок введения компонентов в фарфоровую ступку был следующий. 1. Модифицированный ПДМС. 2. Порционное ведение сыпучих ингредиентов. 3. Отверждающий агент в качестве которого был использован тетраэтоксисилан. 4. Добавление катализатора отверждения, в качестве которого был использован АДЭ-3. Далее следует перемешивание и перетирание в фарфоровой ступке компонентов герметизирующей композиции вплоть до получения гомогенной смеси. Затем герметизирующую композицию с использованием специальных шаблонов формуют в виде образцов для проведения испытания физико-механических свойств. Отверждение проводили при $T=23\pm 2$ °С в течение семи дней.

2.2.8 Синтез полиуретанов каркасной структуры и их металлокомплексная модификация

Для приготовления металлокомплекса (МК) 1 масс. ч. полиэтиленоксида с $MM=1500$ (ПЭО-35) нагревали в термошкафу при $T = 85$ °С и вводили в него 1 масс. ч. $FeCl_3$. При периодическом перемешивании в фарфоровой чашке реакционную массу выдерживали при температуре 100 °С в течение 35-40 часов. Реакционная масса заметно темнеет, приобретая темно-коричневый цвет, и не теряет способности к растворению не только в полиоксиэтиленгликоле, но и в Л4230 / Л6000.

Для получения полимерных пленок металлокомплекс при $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворяли в Л4230 / Л6000 и при тщательном перемешивании вводили БФА. Полученный расплав растворяли в смеси растворителей – ацетона (10%), этилацетата (30%) и толуола (60%). Полученный раствор вводили в круглодонную колбу, добавляли в него расчётное количество полиизоцианата ароматической природы (ПИЦ), перемешивали при комнатной температуре не более 5 минут и затем отливали в чашку Петри. Общее содержание реагентов в растворе составляло 40%. Практически одновременно с испарением растворителя формировалась полимерная пленка. В зависимости от содержания МК отвержденные пленочные материалы окрашивались в цвета от оранжевого до темно-коричневого.

2.3 Подготовка к испытаниям аналитических тест-систем

2.3.1 Приготовление растворов Арсеназо III и R6G

Для приготовления растворов органических реагентов в качестве среды был использован этанол. Используемые в качестве аналитического реагента Арсеназо III и в качестве органического реагента R6G растворяли в этиловом спирте с содержанием 10^{-4} моль/л.

2.3.2 Проведение иммобилизации Арсеназо III и R6G на ИСБС

Для проведения аналитических реакций с использованием в качестве подложки ИСБС, органические реагенты иммобилизовывали на ОБС и ИСБС из раствора использованного Арсеназо III в этаноле путём помещения в него полимерных образцов на 30 минут. Затем полимерные образцы промывались дистиллированной водой и сушились.

2.3.3 Приготовление растворов хлорида лантана

Растворы хлорида лантана с концентрацией $0,1\text{ г/дм}^3$ готовили с использованием дистиллированной воды. Растворы хлорида лантана с

концентрацией 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} г/дм³ осуществлялось путём последующего разбавления.

Показатели кислотности при необходимости поддерживали в значениях pH, составляющих 7 и 3 единицы. Значения pH 3 достигали с использованием серной кислоты.

2.4 Методы исследования

2.4.1 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Спектральное разрешение 2 см⁻¹, количество сканирований 16. Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ-ФТ-08, произведённый в России на фирме Люмэкс, г. Санкт-Петербург. Ю

2.4.2 Метод динамического светорассеяния

Исследования проводили на фотонном корреляционном спектрометре динамического рассеяния света Malvern ZetaSizerNano. В качестве растворителя был использован толуол.

2.4.3 Исследования поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) измеряли в водной среде с использованием классического метода подсчета капель.

2.4.4 ²⁹Si ЯМР и ¹H ЯМР спектроскопия

²⁹Si ЯМР и ¹H ЯМР спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III (400 МГц, Bruker, Германия) в CDCl₃. Для ¹H применяли частотный диапазон 400,1 МГц, а в случае ²⁹Si соответственно 79,5 МГц. Химические сдвиги смотрели относительно Me₄Si.

2.4.5 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Использован аналитический автоэмиссионный СЭМ с ядром GEMINI II (Merlin, Германия). Измерения проводили с использованием встроенного детектора In-lens SE в режиме SE. Рабочая энергия первичного электронного излучения - 5 кВ. Рабочее расстояние - 6 мм. Пространственное разрешение - 200 нм. Диапазон рабочих токов - 300 пА. Диапазон увеличения - 50.00 кх. Для подготовки к измерениям образцов на их поверхность распылялась платина.

2.4.6 Физико-механические испытания

Физико-механические характеристики определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 с использованием разрывной машины Inspekt mini. Длина рабочего участка образцов составляла 45 мм, а его ширина - 15 мм. Испытания проводили при скорости движения зажимов, составляющей 50 мм/мин. Температура испытаний составляла 20 ± 2 °С.

2.4.7 Термогравиметрический анализ

ТГА кривые измеряли на совмещенном термическом анализаторе ТГА-ДТА (Perkin Elmer STA-600). Скорость нагревания - 5 °С / мин. Точность $\pm 0,5$ °С.

2.4.8 Термомеханический анализ

ТМА кривые получали в режиме сжатия с использованием термомеханического анализатора “Netzsch ТМА 402 F. Скорость нагрева составляла 3 °С в минуту в статическом режиме при нагрузке 2 Н. Для проведения испытаний использовались образцы толщиной 2 мм.

2.4.9 Динамический механический анализ

Кривые ДМА получали в режиме осциллирующей нагрузки в атмосфере азота на динамическом механическом анализаторе DMA 242, произведённой фирмой Netzsch, Selb в Германии. Для проведения испытаний использовались образцы толщиной 2 мм. Скорость нагрева составляла 3 °С в минуту при частоте 1 Гц. Тангенс угла механических потерь представляет собой отношение модуля вязкости (E'') к модулю упругости (E').

2.4.10 Реологические исследования

Измерения приведенной и характеристической вязкости проводились по стандартной методике с использованием вискозиметра Убеллоде с диаметром капилляра 0,86 мм. В качестве растворителя был использован толуол. При измерениях поддерживалась постоянная температура с использованием термостата.

2.4.11 Испытание герметизирующих композиций

Показатели, используемые для оценки технических характеристик герметизирующих композиций приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Методы испытаний герметизирующих композиций

Методы испытаний	Размерность	ГОСТ
Условная прочность при растяжении	МПа	ГОСТ 21751-76
Относительное удлинение при разрыве	%	ГОСТ 21751-76
Относительная остаточная деформация после разрыва	%	ГОСТ 21751-76
Твёрдость по Шору А	у.е.	ГОСТ 263-75
Водостойкость	%	ГОСТ 9.068-76
Метод определения прочности связи с металлом при отслаивании	кН/м	ГОСТ 21981-76

2.4.12 Морфология поверхности полимеров

Использовали атомно-силовой микроскоп Nano-DST (Pacific Nanotechnology, США) и зонды NSG01 (TipsNano, Эстония) с параметрами: $n\text{-Si}$, кривизна острия 10 нм, частота 150 кГц, силовая постоянная 5,1 Н/м в полуконтактном режиме.

2.4.13 Измерение температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь

Температурную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полимерных образцов толщиной 0,5–0,7 мм регистрировали в диапазоне температур от -150 до 100 °С на частоте 1 кГц. Установка состояла из измерительной ячейки, помещенной в сосуд Дьюара, заполненный азотом, к которой были подключены измеритель иммитанса E7-20 и универсальный вольтметр В7-78, выполняющий функции прецизионного термометра.

2.4.14 Измерения газотранспортных характеристик полимерных мембран

Исследования газотранспортных характеристики полученных полимеров проводили классическим манометрическим методом Дэйнеса – Баррера при комнатной температуре и давлении над мембраной в интервале 0,7–0,9 атм. По кривой натекания газа через пленку в калиброванный объем определяли Коэффициенты проницаемости (P) и диффузии (D) устанавливали по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по кривой натекания газа через пленку в калиброванный объем и до достижения стационарного режима массопереноса. Из полученных экспериментальным путём значений P и D ($S = P/D$) определяли значения коэффициентов растворимости (S). Значения идеальной селективности разделения (α , как отношения идеальных проницаемостей отдельных газов) и селективности диффузии (α_D , как отношения коэффициентов

диффузии) для разных пар газов. Детальное описание использованных методик и их аппаратного оформления приведено в наших работах [431-435].

2.4.15 Исследования образцов с использованием порометрии

Измерения размера пор полученных материалов проведены на приборе POROLUX™ 500 (Porometer, Бельгия) Porolux™ 500. Это порометр, работающий по принципу вытеснения газо-жидкостной фазы, предназначенный для быстрого измерения сквозных пор в таких материалах, как текстиль, бумага, мембраны, полые волокна, нетканые материалы. Porolux™ 500 имеет максимальное рабочее давление 35 бар, что позволяет измерять поры размером до 13 нм (при использовании Порофила в качестве смачивающей жидкости).

Все приборы серии Porolux™ управляются программным обеспечением на базе LabView, и имеют функцию управления и обслуживания через интернет.

2.4.16 Определение краевого угла смачивания

Краевой угол смачивания измеряли с использованием окуляра-микрометра в соответствии с известной методикой, описанной в нашей работе [430].

2.4.17 Получение порошковых дифрактограмм

Порошковые дифрактограммы получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано Cu K_α излучение (λ 1.54063 Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом.

Образцы в виде вырезанных из исходных пленок прямоугольных фрагментов размерами 2.5x2.5см располагались на стеклянной подложке и помещались в

стандартный держатель образцов. Дифрактограммы регистрировалась в диапазоне углов рассеяния 2θ 1 - 70°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.1 -0.5 сек. Для каждого из образцов было получено несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных.

Обработка полученных данных выполнены с использованием пакета программ EVA [EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCA BIM 2005.] и TOPAS [TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. User Manual. BRUKER. AXSGmbH, Karlsruhe, WestGermany. 2005. -88p].

2.4.18 Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводили в ацетоне в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М Et₄NBF₄. Вольтамперограммы регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (Вольта, Санкт-Петербург, Россия) по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода применяли стационарный платиновый электрод диаметром 0.1 см в тефлоновом корпусе. Электрод сравнения - Ag /Ag⁺, соединенный с ячейкой с помощью электролитического моста, заполненного фоновым электролитом, вспомогательный - платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром.

2.4.19 Малоугловое рентгеновское рассеяние

Малоугловые рентгеновские эксперименты были выполнены в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН.

Эксперименты выполнены на малоугловом рентгеновском дифрактометре Nanostar фирмы BrukerAXS (излучение CuK α , λ 1.5418 Å, режим работы рентгеновской трубки 40 kV 35 mA), оборудованном двумерным CCD детектором

HiStar. Монохроматизация и коллимация рентгеновского пучка осуществлялась парой взаимно-перпендикулярных зеркал Гёббеля (Göbbelmirrors) и трех точечных коллиматоров диаметром 800, 450 и 700 микрон. Расстояние образец - детектор равно 64.2 см и контролируется с помощью калибровочного образца AgBh. Диапазон доступных значений углов рассеяния $0.1^\circ \leq 2\theta \leq 4.8^\circ$, что соответствует значениям волнового вектора ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$) равным $0.007 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.34 \text{ \AA}^{-1}$. Эксперименты выполнены при комнатной температуре «на просвет», образцы исследуемых пленок примерно одинаковой толщины и размерами 4x8мм закреплялись на стандартном держателе образцов и помещались в вакумируемую камеру дифрактометра. С каждым образцом проводилось несколько экспериментов, что позволяло контролировать качество экспериментов и повторяемость результатов, а также позволяло провести статистическую обработку. В данные вносилась поправка на фоновое рассеяние. Интегрирование двумерных картин рассеяния выполнялось с помощью пакета программ SAXS[1]. Дальнейшая обработка данных и расчет структурных параметров выполнены с использованием программных пакетов SASview, Gnom, Peaks, Primus и оригинального программного обеспечения.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез и исследование свойств полимеров на основе МИА (Л4230) и 2,4-ТДИ [424-426, 429-430, 436-439]

Синтез и исследование амфифильных блок-сополимеров является одним из наиболее перспективных подходов для создания новых материалов. Направленное регулирование практически используемых свойств полимеров, получаемых на базе амфифильных блок-сополимеров, в том числе и их газотранспортных характеристик, становится возможным путем изменения как соотношения, так и природы гибких и жестких блоков.

Перспективными для решения поставленных задач оказались микро- и мезопористые полимеры с управляемым размером пор и химическим строением их внутренней поверхности, получаемые на основе 2,4-толуилendiизоцианата (2,4-ТДИ) и макроинициаторов анионной природы (МИА). В этом случае существует возможность оказывать значительное влияние на способность изоцианатных групп ($-N=C=O$) к раскрытию как по $N=C$, так и по $C=O$ составляющим и создания таким образом новых макромолекулярных архитектур [1].

Согласно известным литературным источникам [2], результатом раскрытия изоцианатных групп по связи $N=C$ является образование полиизоцианатов амидной природы (ПИА) (Схема 1, структура I). В условиях отсутствия стабилизаторов активного центра в случае ПИА протекает их последующая циклизация и формирование изоциануратных циклических структур. При раскрытии изоцианатных групп по связи $C=O$ становится возможным формирование полиизоцианатов ацетальной природы (ПАО) (Схема 3.1, структура II). Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении полиизоцианатов ацетальной природы и их детальная характеристика.

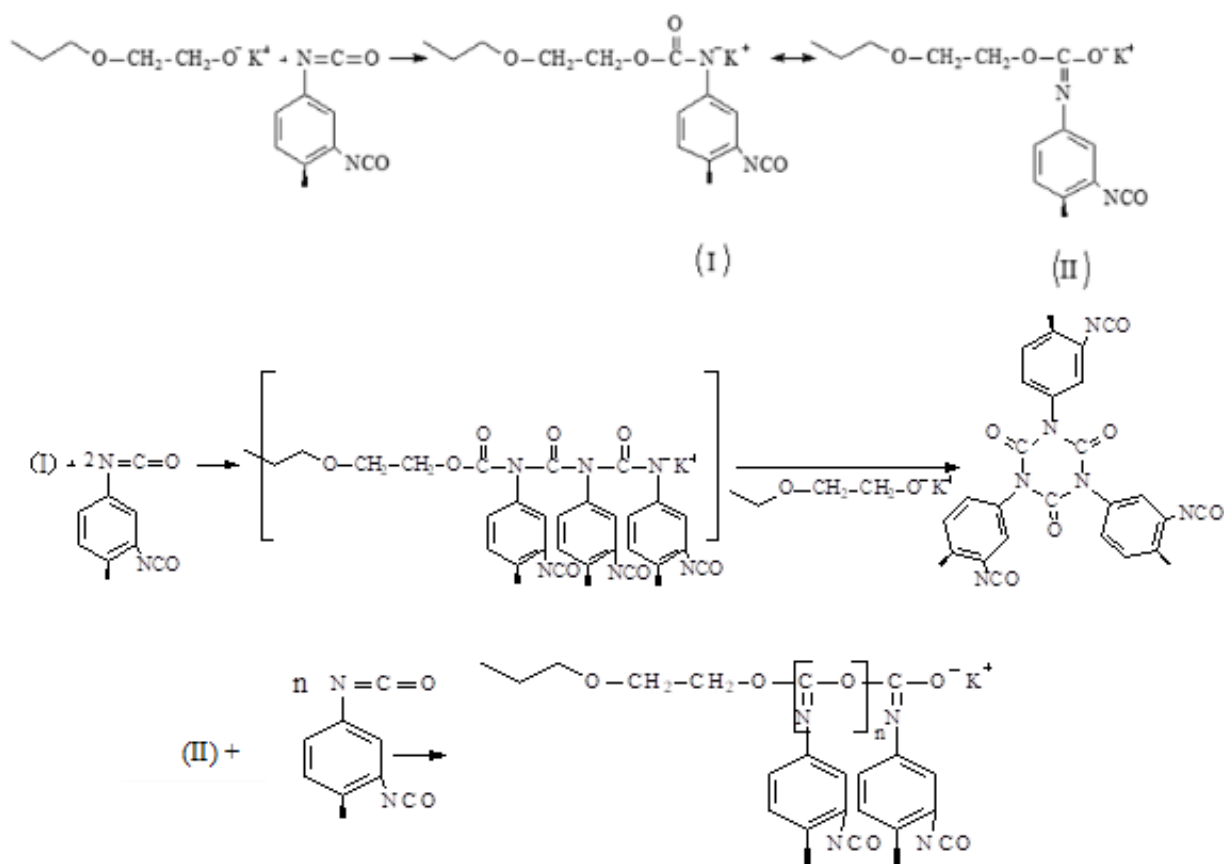


Схема 3.1. Схема реакций, протекающих с изоцианатными группами 2,4-ТДИ, инициированных макроинициатором

Инициированное раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей, приводящее к формированию полиизоцианатов ацетальной природы является перспективным ввиду возможности получения компланарных блоков в составе блок-сополимеров. В таких полимерах ПИО составляющая способна не только создавать механически прочный каркас, но и формировать микро- и мезоразмерные пустоты, а гибкие сегменты в составе МИА приводить к образованию уникальных надмолекулярных структур. Несмотря на то, что такие структуры создают возможность активного влияния на надмолекулярную организацию блок-сополимеров, они остаются практически не изученными.

В представленной диссертационной работе в качестве макроинициаторов анионной природы были предварительно исследованы частично терминированные калий-алкоголятными группами блок-сополимеры, получаемые на основе

пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО), различающиеся молекулярной массой и протяженностью периферийных полиэтиленоксидных (ПЭО) блоков.

В качестве макроинициатора было также логично исследовать гомополимеры этиленоксида и пропиленоксида, содержащие терминальные калий-алкоголятные группы. В этом качестве были использованы полиэтиленоксид с $MM=4000$ (ПЭО-4000) и полипропиленоксид с $MM=4000$ (ППО-4000), содержащие терминальные калий-алкоголятные группы. Было установлено, что при взаимодействии ПЭО-4000 с 2,4-толуилендиизоцианатом в широком диапазоне его мольного избытка относительно ПЭО-4000 (от 5 до 25) образуется полимер, проявляющий высокую гидрофильность, низкую прочность и высокую пластическую деформацию. Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям в этом случае не образуются полиизоцианатные структуры ацетальной природы. При взаимодействии ППО-4000 с 2,4-толуилендиизоцианатом в широком диапазоне его мольного избытка относительно ППО-4000 (от 5 до 25) так же не наблюдается раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей, а образующийся полимер представляет собой стеклообразную массу.

Было также проведено исследование влияния молекулярной массы блок-сополимеров пропилен- и этиленоксидов (Л3030, Л4230 и Л6030, где MM составляет 3000, 4200 и 6000), протяженность периферийных ПЭО блоков в которых выдерживалась постоянной и соответствовала их содержанию 30 % относительно общего содержания ППО и ПЭО блоков на эффективность активируемого ими раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Для формирования блок-сополимеров, содержащих преимущественно полиизоцианатные структуры ацетальной природы, наиболее благоприятным оказался Л4230.

Оказалось, что для достижения высокой степени превращения 2,4-ТДИ в ППО блоки при взаимодействии с Л4230, необходимо создать определённые реакционные условия, которые включают температуру синтеза, природу растворителя и необходимость использования сокатализаторов. Кроме того, для возможности стабилизации ППО блоков необходимо предотвращение процессов

деполимеризации, которая может быть обусловлена не только присутствием активных центров анионной полимеризации, но и термодинамическими факторами.

3.1 Исследование влияния реакционных условий на закономерности взаимодействия МИА (Л4230) с 2,4-ТДИ [429]

Для проведения предварительных исследований и установления основных закономерностей взаимодействия Л4230 с 2,4-ТДИ в качестве макроинициатора был использован Л4230, то есть Л4200, содержащий 30% терминальных ПЭО блоков. Путём предварительных исследований было также установлено, что наиболее приемлемым молярным соотношением для синтеза ОБС является $[Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15$.

При подборе природы растворителя учитывался тот факт, что полиприсоединение с участием 2,4-ТДИ и Л4230 инициируется активным центром анионной природы. В связи с этим в качестве среды для проведения взаимодействия был использован растворитель полярной природы - этилацетат (ЭА) марки «ХЧ», закупленный у различных производителей. Оказалось, что в зависимости от производителя и даже партии, ЭА содержит различающееся количество уксусной кислоты (УК) и воды. Предварительно было установлено, что возможность протекания полиприсоединения с участием 2,4-ТДИ и Л4230, сопровождающаяся преимущественным формированием ПИО блоков определяется содержанием в составе ЭА уксусной кислоты и воды. В связи с неустойчивостью этих показателей для разных партий ЭА в качестве растворителя был заменён на толуол, который благодаря способу его получения и углеводородной, т.е. неполярной природе не может содержать примесей кислот и остаточной влаги.

Было также предварительно установлено, что в среде тех партий ЭА, которые оказались наиболее благоприятными для получения с использованием 2,4-ТДИ и Л4230 блок-сополимеров, содержащих жесткие полиизоцианатные блоки

ацетальной природы (ОБС), образование ОБС не наблюдалось в том случае, когда 2,4-ТДИ был заменён на монофункциональный фенилизоцианат (ФИЦ).

В структуре 2,4-ТДИ в отличие от ФИЦ содержатся две неравноценные по реакционной способности изоцианатные группы. Наиболее активной является группа NCO *пара*-положения. То есть группа NCO *пара*-положения вступает в реакционный процесс в первую очередь. Учитывая низкую реакционную способность изоцианатной группы *орто*-положения и её затрудненное стерическое расположение в структуре ПИО следовало ожидать, что она не сможет принять участие в реакции полиприсоединения. Однако, невозможность получения ПИО блоков с использованием монофункционального ФИЦ взамен 2,4-ТДИ позволило предположить ключевую роль изоцианатной группы *орто*-положения в стабилизации структуры ПИО, полученного с использованием 2,4-ТДИ. То, что в данном случае содержание воды в составе ЭА влияет на возможность преимущественного образования ПИО блоков в ОБС позволило сделать предположение, что именно реакция NCO группы *орто*-положения с H₂O, сопровождающаяся образованием карбамида (мочевины) является тем самым стабилизирующим фактором, которого не может быть в случае использования ФИЦ.

В связи со сделанным предположением в толуол дополнительно вводилась вода, а использование триэтиламина обосновывалось необходимостью каталитического воздействия на взаимодействие изоцианатных групп с молекулами воды. Количество H₂O бралось эквимолярно содержанию в реакционной системе изоцианатных групп *орто*-положения. Количество УК и БФА, необходимое для осуществления наиболее полного превращения 2,4-ТДИ в ПИО блоки было подобрано экспериментальным путём.

Для подтверждения сделанных предположений полимерные плёночные образцы ОБС были получены в среде толуола (1), в среде толуола с экспериментально подобранными количествами воды и ТЭА (2), в среде толуола в который были предварительно введены в каталитических количествах уксусная кислота и бисфенол-А (БФА) (3), в среде ЭА (4), в среде толуола, содержащего

наравне с УК и БФА экспериментально подобранные количества ТЭА и воды (5). Соответствующие этим образцам ИК-спектры приведены на рисунке 3.1.

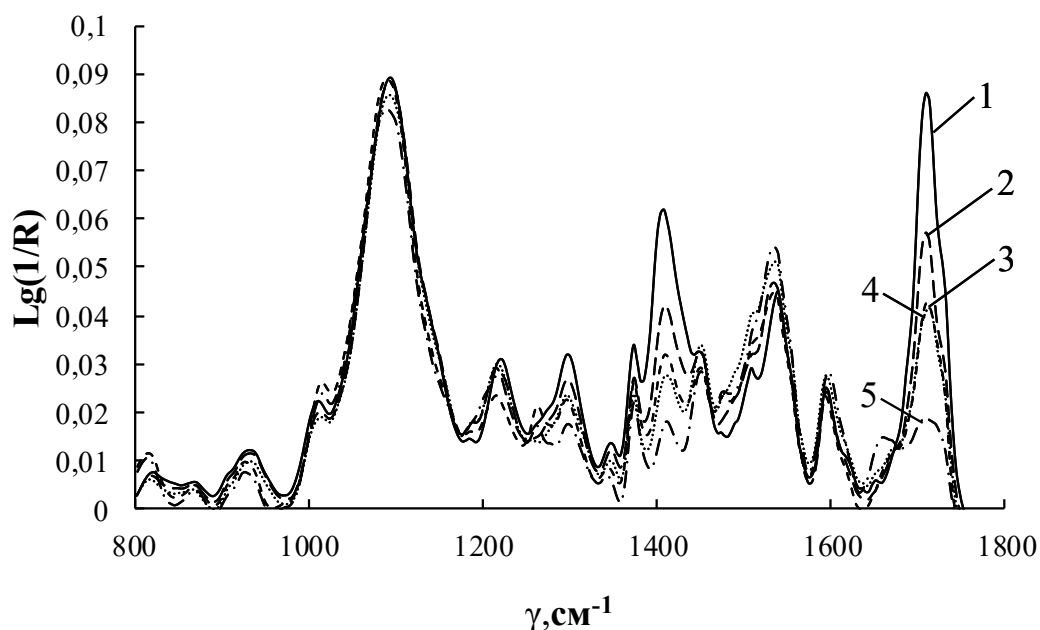


Рисунок 3.1 – ИК-спектры ОБС, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и при $T_{\text{син.}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Среда и использованные добавки: толуол (1); толуол, H_2O , ТЭА (2); толуол, УК, БФА, (3); ЭА (4); толуол, УК, БФА, H_2O , ТЭА (5).

Согласно ИК-спектрам, приведённым на рисунке 3.1, при использовании в качестве растворителя ЭА в результате взаимодействия Л4230 и 2,4-ТДИ в полимерной матрице наравне с ПИО блоками образуются и полиизоциануратные (ПИ) фрагменты. Так, на инфра-красных спектрах (рис. 3.1 спектр 4) можно выделить полосы при 1711 см^{-1} и 1411 см^{-1} . Эти области колебательной спектроскопии характерны для связи $\text{C}=\text{O}$ в составе изоциануратов. Характерным для ОБС, полученных на основе Л4230 и 2,4-ТДИ в среде ЭА является также появление малоинтенсивного плеча (1622 см^{-1}), которое соответствует связи $\text{C}=\text{O}$ в составе группы $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ (мочевины). Это означает, что часть NCO , входящих в состав 2,4-ТДИ, была израсходована на взаимодействие с влагой, которая присутствует в ЭА. В связи с тем, что ОБС синтезировали в условиях 15-кратного мольного избытка 2,4-ТДИ относительно Л4230, на участие в реакции уретанообразования могла быть израсходована только небольшая часть изоцианатных групп (не более 2 молей из использованных 15 молей). Так, на ИК-

спектрах (рис. 3.1 спектр 4) наблюдается плечо (1728 см^{-1}), характерное для карбонила в составе уретановых групп.

Наиболее интересной и ожидаемой в данном ИК-спектроскопическом анализе является присутствие малоинтенсивной аналитической полосы (1671 см^{-1}), обусловленной валентными колебаниями связи $\text{N}=\text{C}$ в составе полиизоцианатов ацетальной природы, являющихся элементарным звеном образующихся здесь ПИО блоков. В составе ПИО блоков присутствует также связь $-\text{C}-\text{O}-$ валентные колебания которой проявляются в области 1226 см^{-1} .

В условиях использования толуола в качестве среды для взаимодействия Л4230 и 2,4-ТДИ происходит образование полиизоциануратов как основного продукта. Этому обстоятельству соответствует возрастание вклада в общую интенсивность полос (711 см^{-1} и 1411 см^{-1}). Напротив, интенсивность полос при 1225 см^{-1} и 1670 см^{-1} в этом случае уменьшается.

Оказалось, что при использовании толуола в качестве среды для взаимодействия, а также дозированных количеств H_2O и ТЭА, УК и БФА в качестве сокатализаторов, наблюдается значимое уменьшение интенсивности аналитических полос (1711 см^{-1} и 1411 см^{-1}). При этом возникает полоса при 1671 см^{-1} , которая отражает валентные колебания $\text{N}=\text{C}$ связи в составе ПИО. Кроме того, в области 1619 см^{-1} появляется плечо, которое обусловлено валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ в составе карбамида (мочевины) и растёт интенсивность полосы при 1225 см^{-1} .

Для того, чтобы подтвердить сделанные предположения о строении продуктов взаимодействия 2,4-ТДИ с Л4230 плёночные образцы полученных полимеров были исследованы с использованием метода термомеханического анализа. Действительно, полимерные плёночные образцы, полученные на основе $[\text{Л4230}]:[2,4\text{-ТДИ}]=1:15$ и при $T_{\text{син.}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в толуоле и этилацетате (рис. 3.2, кривая 1 и 5) практически не подвергаются деформации в условиях одноосного сжатия по мере повышения температуры до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этих образцах согласно ИК-спектроскопическим измерениям при взаимодействии столь высокого избытка 2,4-ТДИ с макроинициатором Л4230 образуются преимущественно

полиизоцианураты. Интенсивная деформация, отражающая начало термодеструктивного течения (T_T), начинается при 250 °С. Наблюдаемая высокая T_T характерна для полиизоциануратов, характеризующихся высокой термостойкостью в сравнении с полиуретанами, для которых диапазон T_T находится в области 170-190 °С.

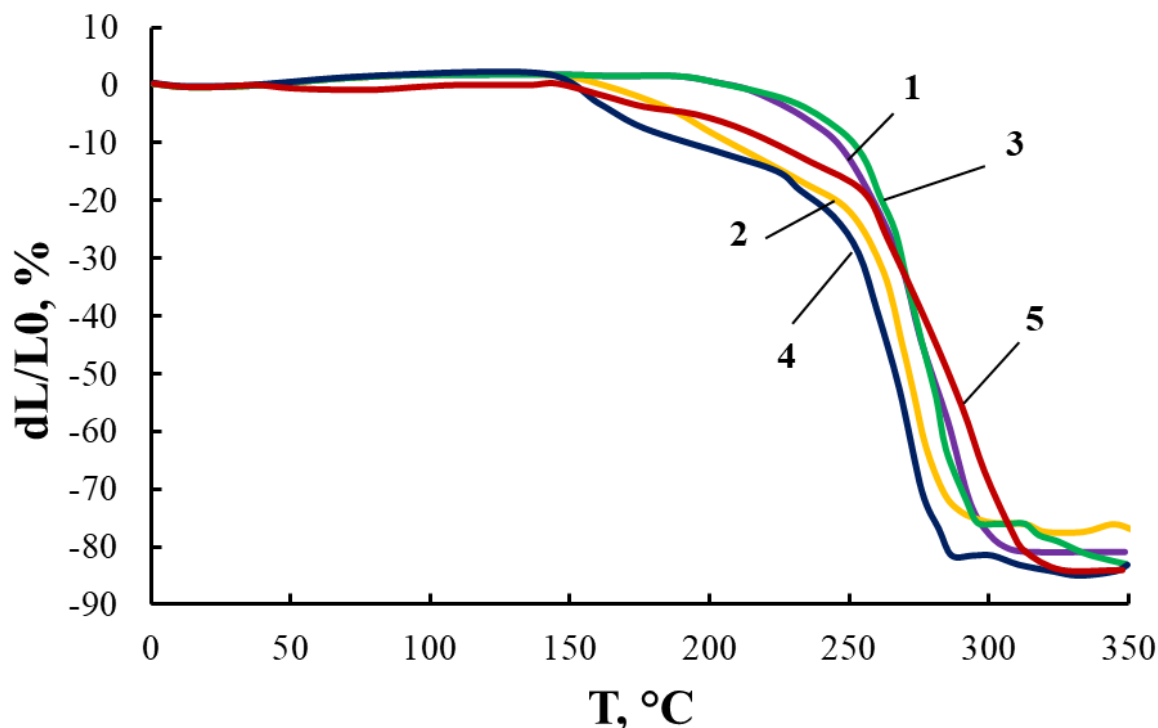


Рисунок 3.2 – Кривые ТМА для ОБС, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и при $T_{син.} = 20$ °С в толуоле (1), в толуоле + УК и БФА (2), в толуоле + H_2O и ТЭА (3), в толуоле + УК, БФА, ТЭА, H_2O (4), в этилацетате (5)

Для плёночных образцов, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 в толуоле (рис. 3.2, кривая 4) с использованием H_2O и ТЭА, УК, БФА в качестве сокатализаторов наиболее высокие значения деформации, достигающие 20% при температуре, соответствуют температуре 150 °С. Начало T_T для этих полимеров перемещается в температурный диапазон, находящийся в области 250 °С. Наблюдаемый характер термомеханического анализа свидетельствует о сложной надмолекулярной организации получаемых в заданных реакционных условиях полимеров, которые согласно ИК-спектроскопическим исследованиям состоят из ПИО блоков и сополимеров полиэтиленоксида и полипропиленоксида.

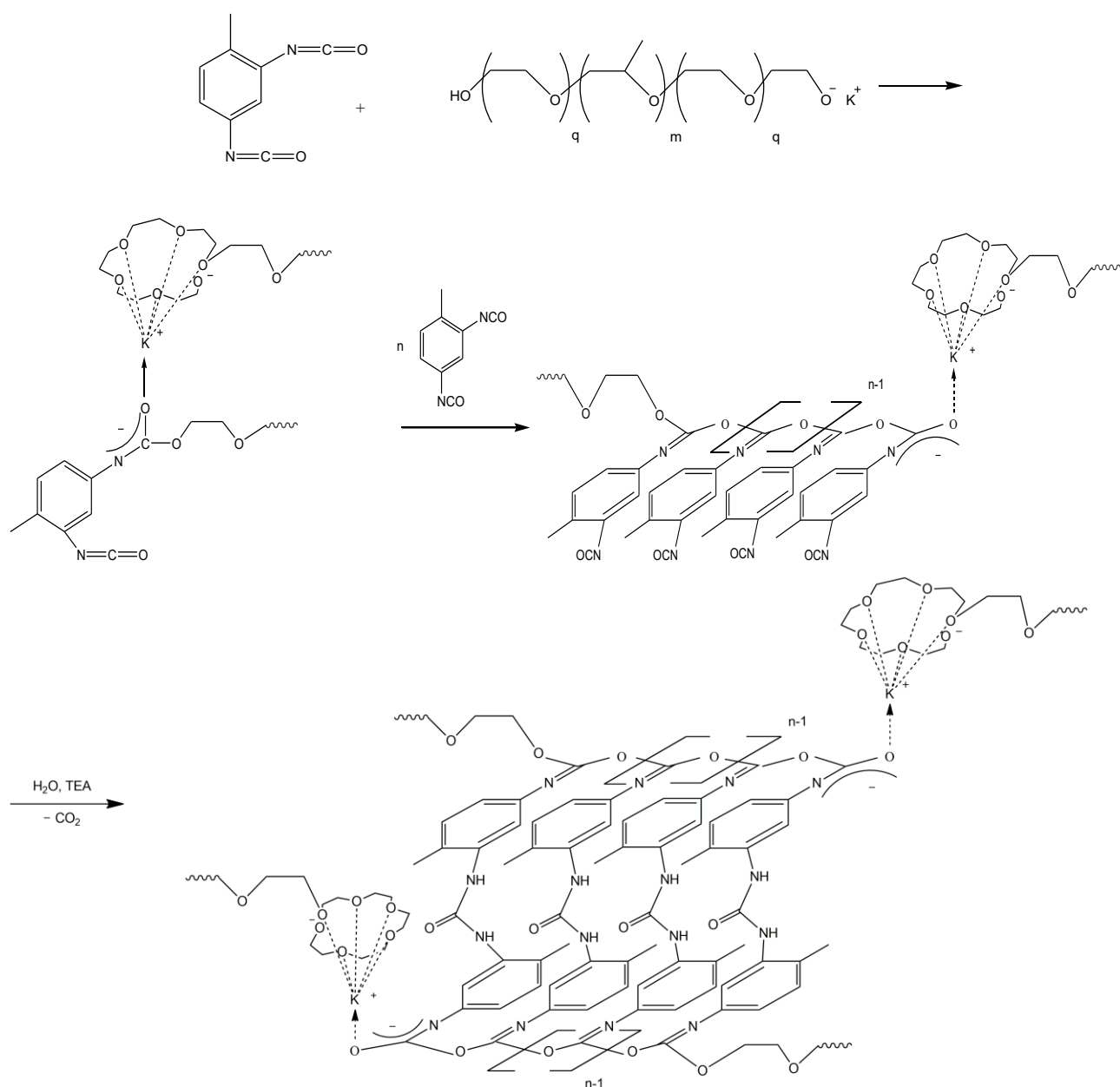


Рисунок 3.3 – Схема взаимодействия в реакционной системе на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 в присутствии дозированных количеств H₂O и ТЭА, УК, БФА в качестве сокатализаторов

Относительно высокие значения T_g , достигающие 250 °С позволяют полагать, что ПИО блоки могут подвергаться сегрегации не как результат водородного связывания, а как результат прочных связей с участием карбамидов (мочевины) согласно схеме, представленной на рисунке 3.3. Образование мочевины обусловлено реакцией оставшихся свободными NCO группами *орто*-

положения 2,4-ТДИ с водой, добавленной в реакционную систему наряду с ТЭА на поздних стадиях полиприсоединения 2,4-ТДИ к макроинициатору (Л4200).

О том, что полимеры, полученные на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 как в толуоле, так и в этилацетате, с использованием и без использования катализаторов не являются полностью однородными по химической структуре и содержат в своём составе наряду с полиизоцинуратами и ПИО блоками некоторое количество уретановых групп свидетельствуют и данные термогравиметрического анализа (рис. 3.4).

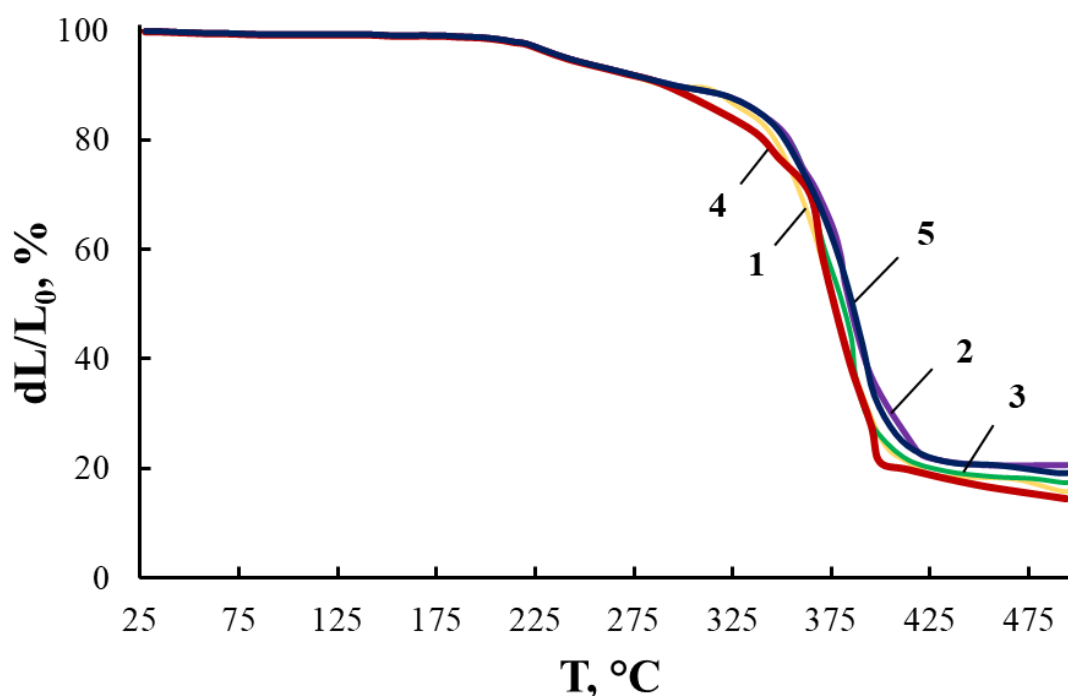


Рисунок 3.4 – Кривые ТГА для ОБС, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и при $T_{син.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в толуоле (1), в толуоле + УК и БФА (2), в толуоле + H_2O и ТЭА (3), в толуоле + УК, БФА, ТЭА, H_2O (4), в этилацетате (5)

Для полимеров, синтезированных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и при $T_{син.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в толуоле + УК, БФА, ТЭА, H_2O измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) (рис. 3.5). Аналогично кривым ТМА, кривые температурной зависимости $\text{tg}\delta$ имеют заметные различия в характере изменений в области, близкой к температуре начала сегментальной подвижности (α -перехода). Наиболее заметные изменения относительно образца ОБС,

полученного на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и при $T_{син.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в толуоле без использования каких либо добавок (рис. 3.5, кривая 1) наблюдаются для ОБС, синтезированного при [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и $T_{син.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в толуоле с использованием УК, БФА, ТЭА и H_2O (рис. 3.5, кривая 4). В этом случае наблюдается небольшое смещение в низкотемпературную область α -перехода и усилению проявления плеча в более высокотемпературной области для кривой 4 относительно кривой 1 (рис. 3.5).

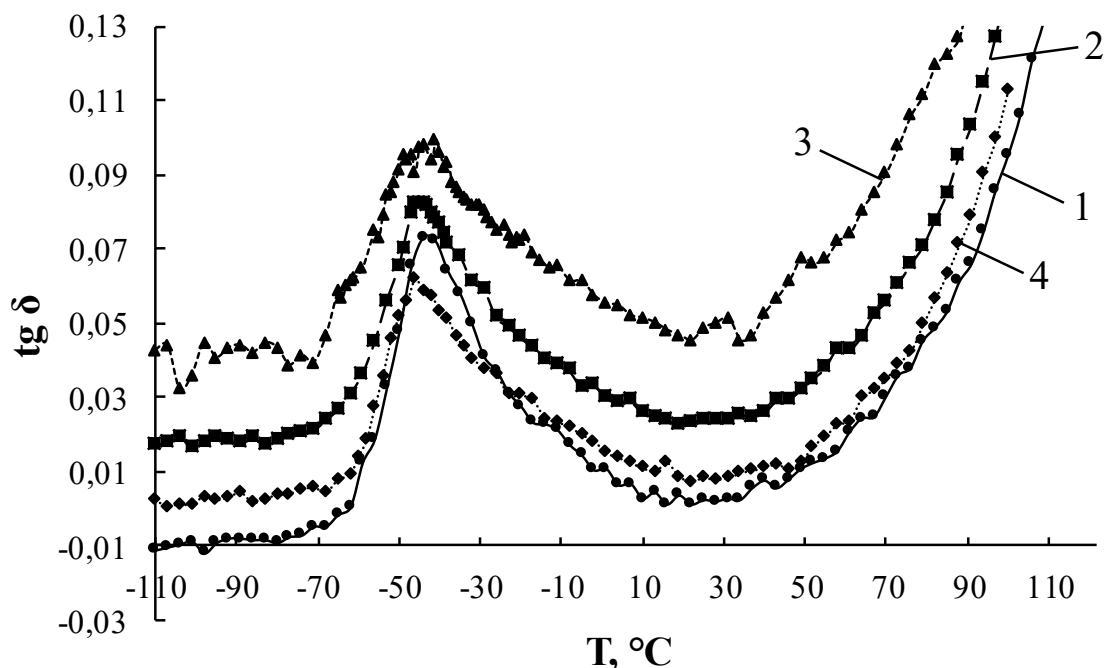


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости изменения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для ОБС, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и при $T_{син.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в толуоле (1), в толуоле + УК и БФА (2), в толуоле + H_2O и ТЭА (3), в толуоле + УК, БФА, ТЭА, H_2O (4)

В связи с тем, что блочные структуры полиизоцианатов ацетальной природы могут создавать элементы сопряжения с участием связи $\text{C}=\text{N}$ и бензольного кольца представлялось необходимым провести измерения значений удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) для образцов, полученных при [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 и $T_{син.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различных реакционных условиях. Для сравнения – значения удельного объемного электрического сопротивления для полимеров, синтезированных в среде толуола достигают $1,0 \cdot 10^{14}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, а для образцов

полимера, полученного в среде толуола в присутствии УК, БФА, ТЭА и H_2O составляют уже $1,4 \cdot 10^{11}$ Ом·см.

Значения ρ_v проявляют выраженную зависимость и от температуры синтеза ОБС (рис. 3.6). Так, образец ОБС, температура синтеза которого составила 2 °С, проявляет наименьшие значения удельного объёмного электрического сопротивления, которое составляет $1,7 \cdot 10^{11}$ Ом·см. Для образцов ОБС, синтезированных при более высоких температурах значения ρ_v могут повыситься в 8 раз, свидетельствуя об уменьшающихся возможностях образования полиизоцианатов ацетальной природы в полимерной матрице по мере роста температуры синтеза ОБС.

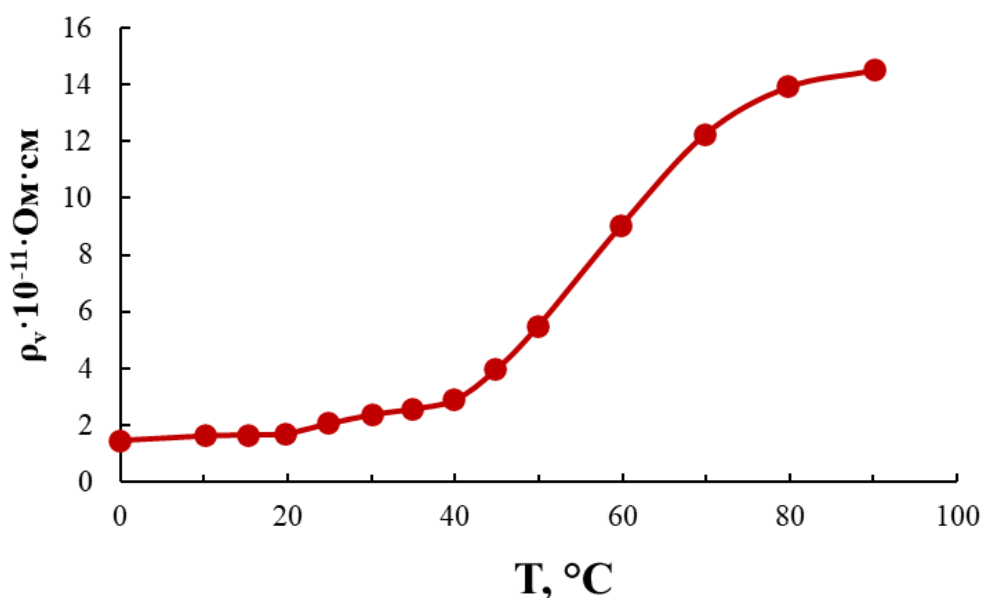


Рисунок 3.6 – Изменение значений удельного объёмного электрического сопротивления (ρ_v) для полимеров, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 от температуры синтеза в толуоле + УК, БФА, ТЭА, H_2O

Исследовано влияние температурных условий на полноту раскрытия NCO групп по $\text{C}=\text{O}$ составляющей, протекающего в результате взаимодействия 2,4-ТДИ с Л4230 в среде толуола при дополнительном использовании каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды. Согласно рисунку 3.7 начало роста интенсивности аналитических полос, которые соответствуют валентным колебаниям карбонильной составляющей (1712 см^{-1} , 1731 см^{-1} и 1411

см⁻¹), происходит при T=30-40 °C. При этих же температурах начинают понижать свою интенсивность полосы, отражающие присутствие в макромолекулах полиизоцианатных структур ацетальной природы (1670 см⁻¹ и 1225 см⁻¹).

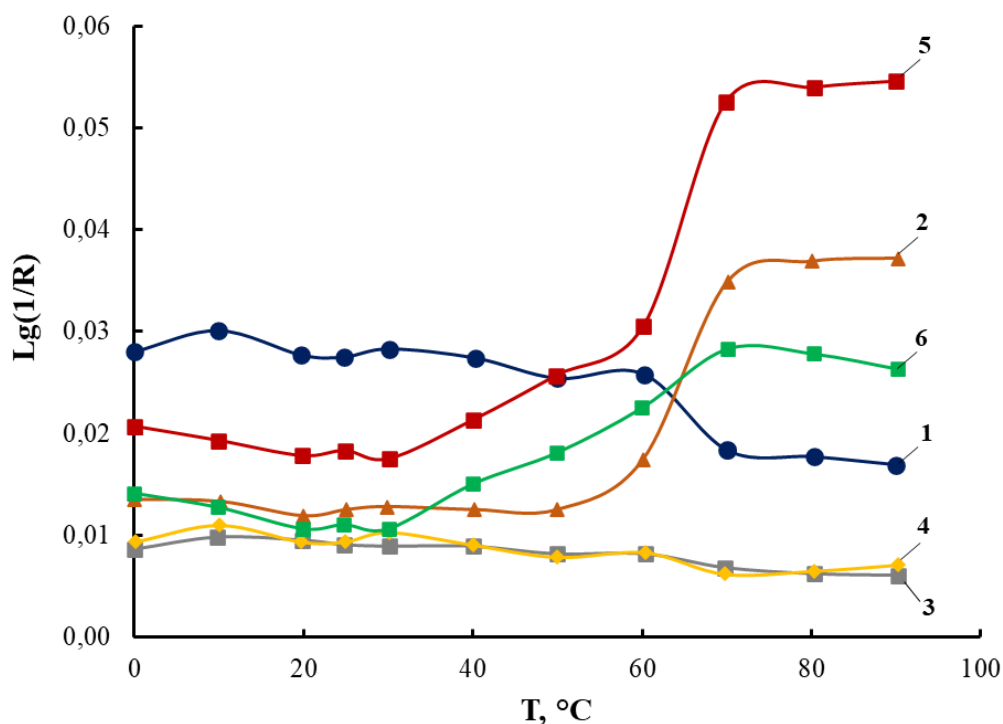


Рисунок 3.7 – Зависимости изменения значений $\lg(1/R)$ в ИК области спектра при 1225 см⁻¹ (1), 1411 см⁻¹ (2), 1619 см⁻¹ (3), 1670 см⁻¹ (4), 1711 см⁻¹ (5), 1731 см⁻¹ (6) для полимеров, полученных на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15 в толуоле + УК, БФА, ТЭА, Н₂О от температуры проведения синтеза

Таким образом, было выявлено что температурные условия и дополнительное использование каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды могут являться важными факторами влияния на механизм раскрытия NCO групп 2,4-толуилендиизоцианата, инициируемого Л4200.

Было также установлено, что молекулы Н₂О под каталитическим воздействием ТЭА взаимодействуют с изоцианатными группами *орто*-положения соседствующих полиизоцианатных блоков ацетальной природы с последующим образованием карбамидов, которые и являются причиной объединения этих блоков.

Установлено, что преимущественное формирование полиизоцианатных блоков ацетальной природы в составе ОБС обуславливает значительные изменения их электрофизических характеристик.

3.1.2 Исследование содержания ПЭО блоков в составе Л4200 на строение, свойства и надмолекулярную структуру ОБС [430,436-437]

Так как активные центры используемого в данной работе макроинициатора Л4200 представляют собой калий-алкоголятные группы, являющиеся составной частью терминальных этиленоксидных звеньев, было логично исследовать влияние содержания ПЭО блоков в составе Л4200 на формирование надмолекулярной структуры ОБС и их свойства (рис. 3.8).

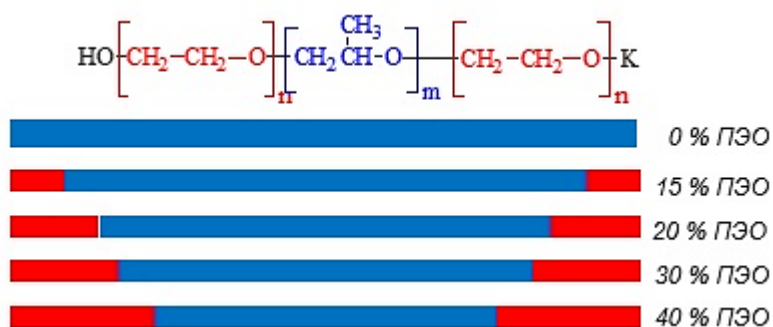


Рисунок 3.8 – Схема распределения ПЭО блоков в составе Л4200

Было установлено, что при отсутствии в составе макроинициаторов терминальных ПЭО блоков (в этом качестве был использован содержащий концевые калий-алкоголятные группы полипропиленоксид с ММ=4000) и при использовании каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды и относительно низких температур реакция полипропиленоксида с 2,4-толуилендиизоцианатом сопровождается образованием стеклообразного продукта. В этом случае, согласно ИК-спектрам (наличие аналитических полос в области 1711 и 1411 см⁻¹), происходит образование исключительно полиизоциануратов. Это обстоятельство подтверждает особенность строения Л4200, которая является ключевой в возможности осуществления раскрытия изоцианатных групп по

карбонильной составляющей. Следует также отметить, что для протекания такого необычного раскрытия изоцианатных групп необходимо поддержание установленных выше реакционных условий. К ним относятся использование каталитических добавок уксусной кислоты, 4,4-дифенилолпропана, воды, ТЭА, поддержания температур ниже 20 °С и низкого содержания сухих веществ (около 17 мас.%) в реакционном растворе.

Для установления влияния содержания ПЭО блоков в составе Л4200 на свойства ОБС были использованы следующие условные обозначения. Так, Л4200 с содержанием 15, 20, 30 и 40 мас.% терминальных ПЭО блоков принимает вид Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240 соответственно.

Здесь необходимо подчеркнуть, что этиленоксидный блок представляет собой гидрофильную составляющую в структуре Л4200, а полипропиленоксидный блок проявляет уже гидрофобные свойства. Различаются по свойствам также и сами гомополимеры оксидов этилена и пропилена. Так, полиэтиленоксид, при содержании тринадцати этиленоксидных звеньев при обычных температурных условиях кристаллизуется, а полипропиленоксид даже достигнув значений молекулярной массы 4000 представляет собой маловязкую жидкость. Вследствие их термодинамической несовместимости ожидается стремление к сегрегации полипропиленоксидных (ППО) и ПЭО блоков, и возможность значительного влияния на надмолекулярную структуру получаемых с использованием Л4200 полимеров путём изменения протяженности периферийных ПЭО блоков.

Так, повышение содержания ПЭО блоков в составе Л4200 ведёт к изменению их физико-химических свойств, в частности к не аддитивному характеру возрастания динамической вязкости (рис. 3.9).

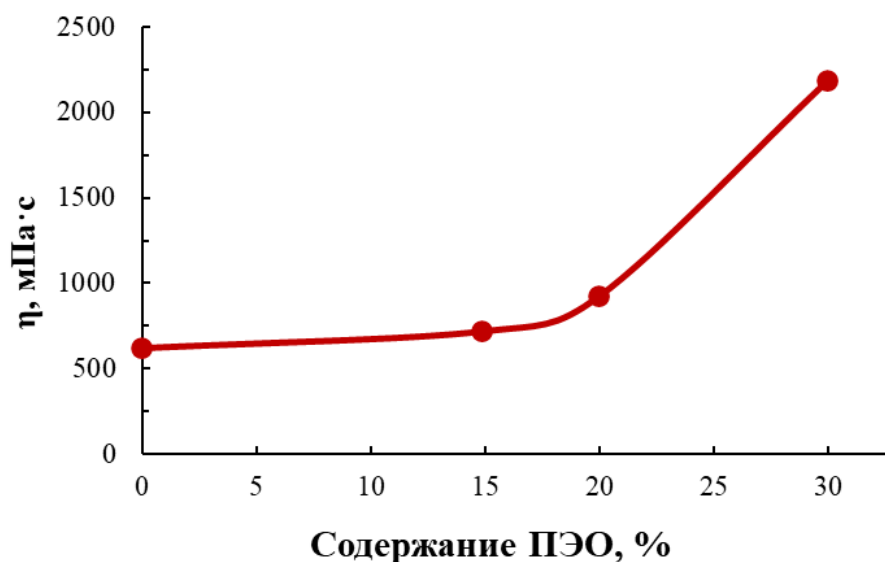


Рисунок 3.9 – Динамическая вязкость Л4200 от содержания ПЭО блоков. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Было установлено, что изменение содержания ПЭО блоков в составе Л4200 от 15 до 30%, не оказывает влияния на характер проявления ИК спектров ОБС. Установленные выше относительно низкие температурные условия синтеза также одинаково влияют на способность терминальных калий-замещенных ПЭО звеньев Л4200, содержащих от 15 до 30 масс.% инициировать раскрытие изоцианатных групп 2,4-ТДИ по $\text{C}=\text{O}$ связи в условиях использования каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды.

Таким образом, наличие периферийных ПЭО блоков является необходимым условием инициированного воздействия Л4200 на 2,4-ТДИ, сопровождающегося раскрытием изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Благодаря сделанным выводам для последующих исследований использовали Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240.

Анализ кривых ТГА позволил установить, что уменьшение содержания ПЭО составляющих является причиной небольшого понижения температуры термического разложения получаемых ОБС (рисунок 3.10).

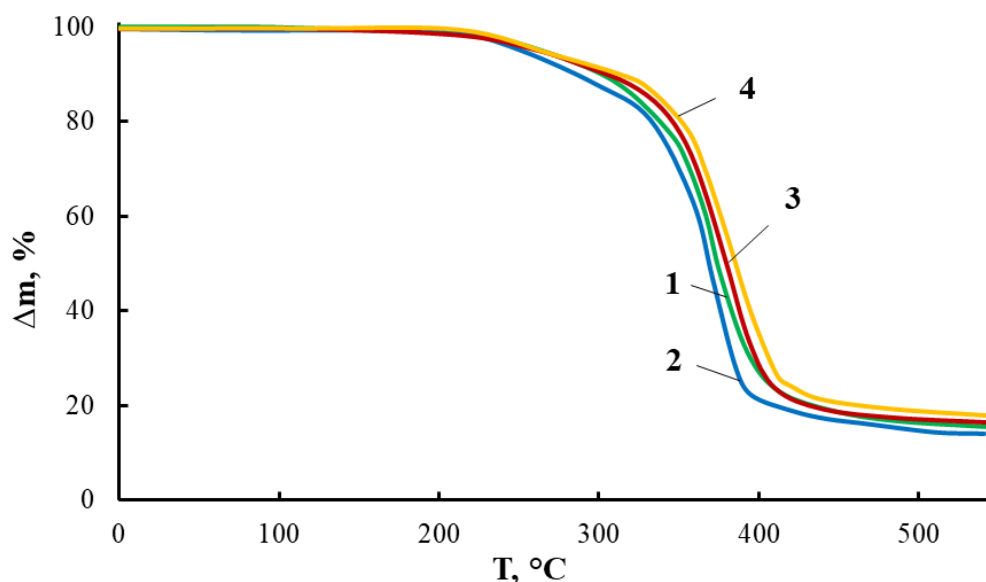


Рисунок 3.10 – Кривые термогравиметрического анализа для ОБС, полученных при $[L4200]:[2,4\text{-ТДИ}]=1:15$. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас.%

Все образцы, исследованные в данном разделе, были синтезированы в среде толуола в условиях использования каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды при температуре 0 °С и содержании нелетучих компонентов 17 мас.%.

Так как L4200 является амфифильным блок-сополимером пропилен- и этиленоксидов, измерения температурных зависимостей тангенсов угла диэлектрических и механических потерь ОБС, получаемых на их основе, дают информацию не только о микрофазовом разделении жесткоцепных и гибкоцепных сегментов, но и объединении полипропилен- и этиленоксидных блоков внутри гибкоцепной составляющей в надмолекулярной структуре ОБС.

Согласно проведенным измерениям, характер температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) заметно зависит от содержания ПЭО блоков в составе L4200 (рис. 3.11). Для L4230 наблюдается одна область α -перехода, соответствующая -47 °С. Это означает, что в данном случае ППО и ПЭО блоки сосуществуют в одной микрофазе. Для L4240 переход при -47 °С принимает форму плеча, а пиковая зона α -перехода смещается до температуры -30°С.

Уменьшение же доли ПЭО блоков до 20 и 15 мас.% в составе Л4210 и Л4215 и соответственное увеличение доли ППО блоков приводит к тому, что плечо в области $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится более выраженным.

Наблюдаемая наименьшая температура стеклования, соответствующая области $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$, обусловлена процессами α -перехода ППО блока, а зона α -перехода при $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, соотнесена с началом сегментальной подвижности ПЭО блока. Обнаруженные различия на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь являются следствием того, что в процессе формирования надмолекулярной структуры полученных полимеров имеет место микрофазовое разделение не только гибкоцепного и жесткоцепного блоков, но и выделение в отдельные микрофазы ПЭО и ППО блоков. Степень их разделения, как показали измерения температурных зависимостей $\text{tg}\delta$, определяется протяжённостью терминальных ПЭО блоков в структуре Л4200.

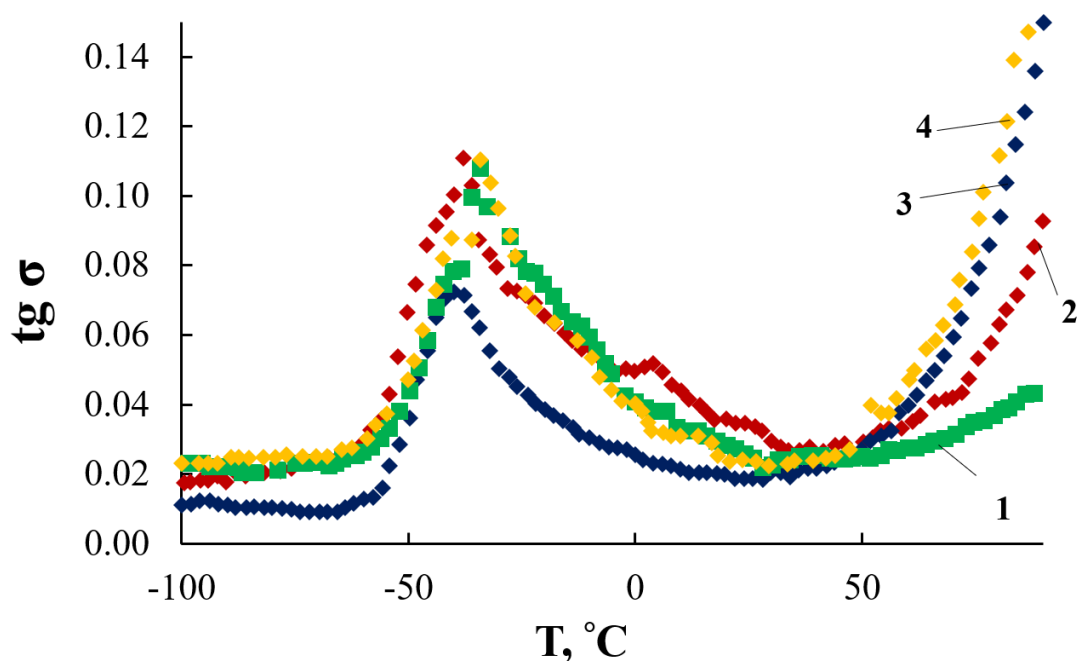


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для ОБС, полученных при $[\text{Л-4230}]:[2,4\text{-ТДИ}]=1:15$. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас.%

Измерения термомеханических кривых были использованы для изучения механического поведения полимеров в высокотемпературной области. В этой

области может происходить разрушение межмолекулярных связей в надмолекулярных структурах, образованных с вовлечением жесткоцепной составляющей (в данной работе полиизоцианатных блоков ацетальной природы) (рис. 3.12). Для измерения кривых термомеханического анализа (рис. 3.12) также были использованы образцы ОБС, полученные при [Л-4230]:[2,4-ТДИ]=1:15, в среде толуола в условиях использования каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды при температуре 0 °С и содержании нелетучих компонентов 17 мас.%. Полученные кривые ТМА, на которых наблюдается несколько релаксационных процессов, отражают сложность надмолекулярной структуры ОБС. Увеличение содержания терминальных ПЭО блоков в составе Л4200 от 15 до 40 мас.% ведет к смещению температуры начала релаксационных переходов, обусловленных распадом межмолекулярных связей между полиизоцианатными блоками ацетальной природы с 170 до 150 °С, то есть в более низкотемпературную область.

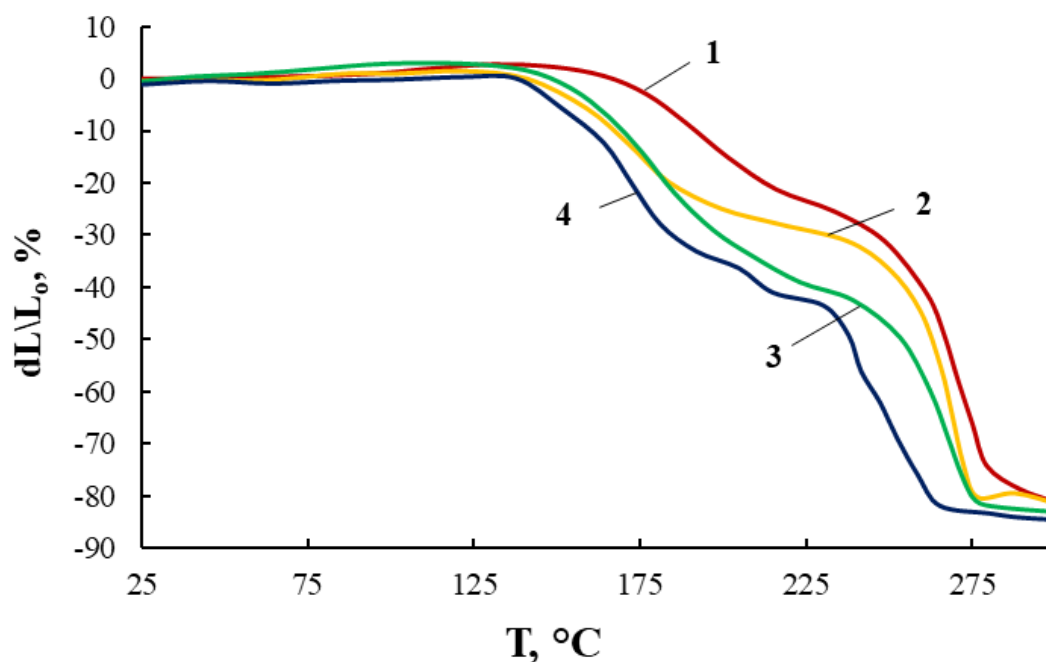


Рисунок 3.12 – Кривые термомеханического анализа для ОБС, полученных при [Л4200]:[2,4-ТДИ]=1:15. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас.%

Результаты проведенных исследований позволили сделать вывод о том, что при содержании ПЭО блоков 30-40 мас.% полиизоцианатные блоки ацетальной

природы упакованы более рыхло. ОБС, полученные с использованием Л4215 и Л4220 характеризуются более плотной упаковкой жёстких блоков. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что основным элементом надмолекулярной организации исследуемых полимеров являются полиизоцианатные блоки ацетальной природы. Домены, сформированные с их участием, отличаются стабильностью в высокотемпературной области. Так, для ОБС, полученного при использовании Л4215, значения деформации 27 % достигаются только при 250 °С. Деформация образцов, сопровождающая повышение температуры от 250 °С, связана с процессами термодеструкции полимеров.

Инициированное раскрытие изоцианатных групп, которое бы сопровождалось формированием полиизоцианатных звеньев ацетальной природы или целых сегментов ПИО является необычным явлением и, как это было показано в обзоре литературы, до сих пор мало изученным. В данной работе удалось выяснить условия, при которых такая реакция тем не менее протекает. Было установлено, что для этих целей подходит 2,4-толуилендиизоцианат, уникальной особенностью которого является присутствие в его структуре изоцианатных групп, проявляющих не равноценную активность. Другим установленным фактором возможности протекания такого процесса является использование блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена, содержащих небольшое количество терминальных калий-алкоголятных групп. Было так же установлено важное значение молекулярной массы этих блок сополимеров, которая находится в пределах 4200 (Л4200) и температуры реакционной среды. Необходимым условием протекания реакции в заданном направлении является и наличие терминальных полиэтиленоксидных блоков в структуре Л4200. Размер ПЭО блока так же имеет значение с точки зрения построения надмолекулярной структурв ОБС. При перечисленном многообразии условий, необходимых для возможности формирования ПИО блоков оказалось также необходимым использование каталитических количеств таких соединений как уксусная кислота, БФА, вода и триэтиламин. Для точного дозирования этих компонентов в качестве растворителя

был использован толуол. Однако, в качестве растворителя подходит также и этилацетат (ЭА). Преимуществом этилацетата в качестве растворителя является то, что в его составе всегда присутствует некоторое количество уксусной кислоты и воды. Недостаток же обусловлен тем, что ЭА, являясь промышленным продуктом не является однородным по составу от партии к партии. В связи с этим точная дозировка сокатализаторов и воды в его составе становится невозможным. Для того, чтобы подтвердить важность использования толуола и необходимость введения в него каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, воды и триэтанолamina был проведен синтез ОБС с использованием Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240.

В качестве сравнительного метода исследования морфологии поверхности ОБС была использована атомно-силовая микроскопия (АСМ). На рисунке 3.13 представлены АСМ изображения образцов, полученных в среде ЭА. Для сравнения были также получены АСМ изображения морфологии поверхности ОБС, полученных в среде толуола с использованием установленных в данной работе каталитических количеств уксусной кислоты, БФА и на основе Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240 (рис. 3.14). И, наконец, были исследованы образцы ОБС, полученные с использованием каталитических количеств УК, БФА, воды и триэтанолamina (рис. 3.15).

Согласно изображениям АСМ (рис. 3.13), образцы ОБС, полученные в ЭА, проявляют неоднородную морфологию поверхности. При этом повышение содержания ПЭО составляющей в Л4200 является причиной роста среднего размера углублений на рельефе поверхности ОБС.

При использовании толуола в качестве среды и добавок уксусной кислоты и БФА в синтезе ОБС с использованием Л4210 и Л4220 углубления на рельефе поверхности начинают приобретать упорядоченный характер, а их размеры уменьшаются (рис. 3.14). При использовании Л4230 морфология поверхности заметно теряет упорядоченность, но углубления сохраняются. Полученный результат позволяет сделать вывод, что при формировании ОБС в данном случае образуется мочевины, так как использованная уксусная кислота содержит

небольшое количество воды, однако отсутствие триэтиламина в качестве катализатора взаимодействия воды с изоцианатами не позволяет в полной мере довести этот процесс до совершенства.

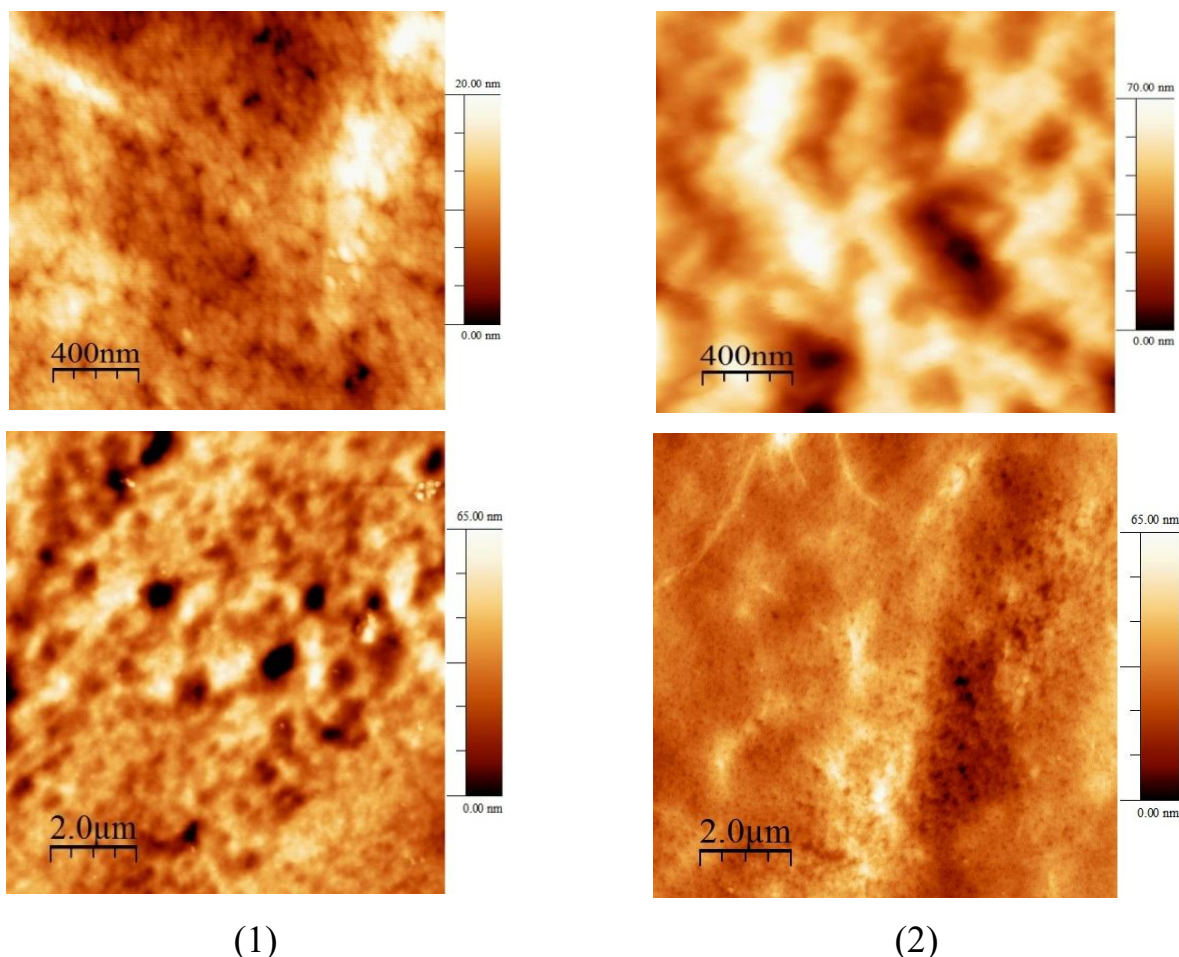


Рисунок 3.13 – АСМ изображения морфологии поверхности для образцов ОБС, полученных с использованием ЭА в качестве растворителя и без применения сокатализаторов. Содержание ПЭО – 15 (1), 30 (2), мас.%

Для образцов ОБС, полученных на основе Л4210 и Л4220 с использованием каталитических количеств УК, БФА, ТЭА, H_2O и толуола в качестве среды сохраняется вид рельефа поверхности образцов (рис. 3.15).

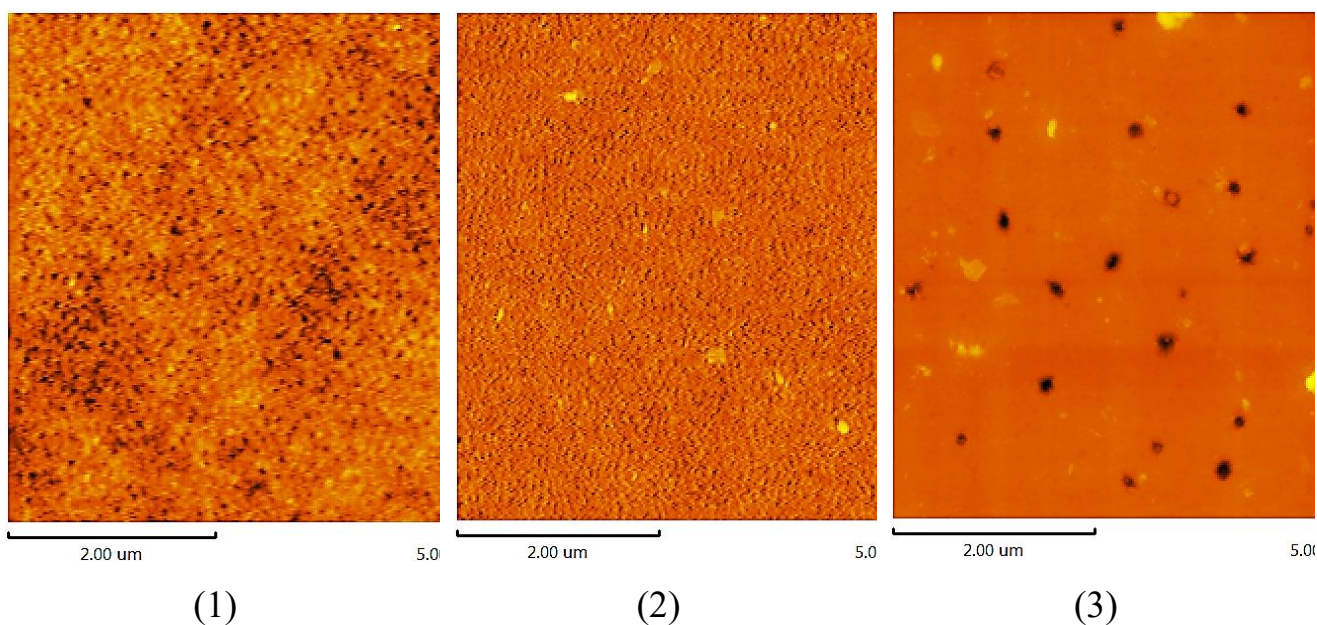


Рисунок 3.14 – АСМ изображения морфологии поверхности для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применения УК и БФА. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), мас.%.

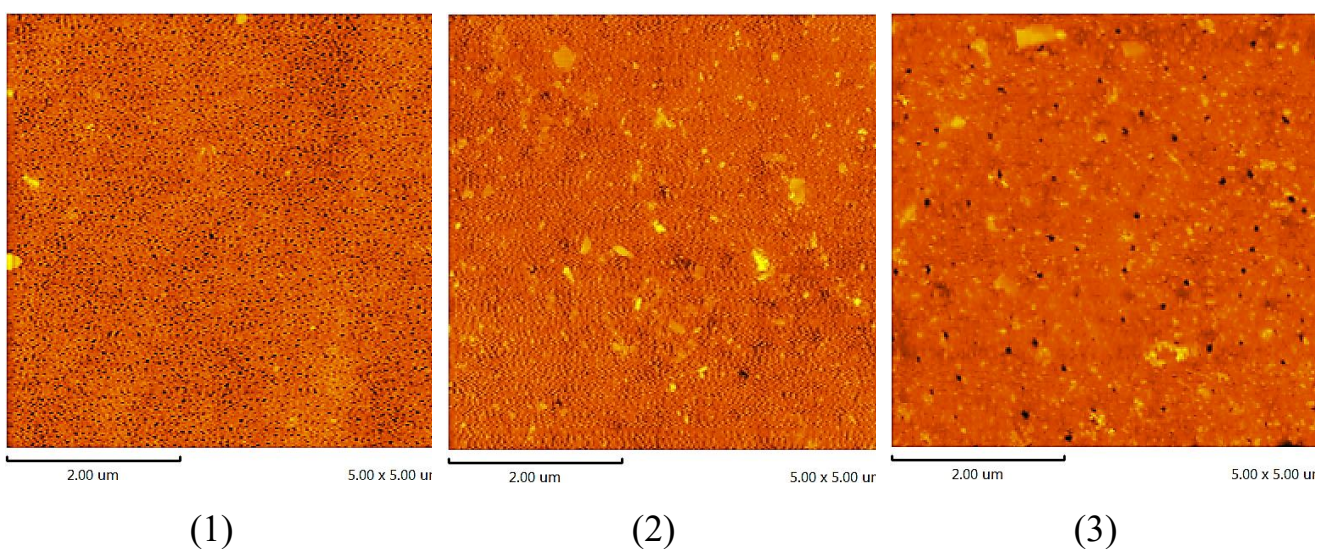


Рисунок 3.15 – АСМ изображения морфологии поверхности для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применения УК, БФА, воды и ТЭА. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), мас.%.

Таким образом, исследования, проведённые с использованием атомно-силовой микроскопии, подтвердили выводы о том, что природа среды,

использование каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, воды и триэтиламина в синтезе ОБС оказывают значительное влияние на ход реакции и на надмолекулярную организацию образующихся полимеров.

3.1.3 Сорбционная активность ОБС

Было исследовано влияние содержания ПЭО составляющих в составе Л4200 на поверхностные свойства ОБС и их сорбционную активность (рис. 3.16). Согласно проведенным исследованиям, прослеживается отчетливая зависимость между водопоглощением полимеров и содержанием в составе Л4200 полиэтиленоксидных блоков. Было установлено, что для образцов полимеров, полученных с использованием Л4230, поглощение воды не сопровождается изменением их геометрических размеров. При использовании же Л4240, степень поглощения воды растет в два раза. В этом случае геометрические размеры образцов увеличиваются и происходит их набухание. Наиболее вероятная причина того, что для образцов ОБС, полученных с использованием Л4230 идет процесс водопоглощения, а в случае Л4240 уже происходит набухание образцов в воде, заключается в изменении химического строения внутренней полости пустот ОБС. Увеличение в составе Л4200 относительной доли полипропиленоксидных составляющих (соответственно уменьшение содержания ПЭО блоков) ведет к тому, что внутренняя поверхность пустот оказывается покрыта ППО составляющей. Результатом того, что на поверхности пор располагается гидрофобная по своей природе ППО гибкоцепная составляющая, продвижение воды сквозь полость пор оказывается затруднительным.

Согласно проведенным измерениям краевого угла смачивания водой и толуолом поверхности образцов ОБС, полученных с разным содержанием ПЭО составляющей (рис. 3.17) поверхность полимера проявляет гидрофильность. С повышением содержания ПЭО блоков в составе Л4200, использованного для синтеза ОБС, значения краевого угла смачивания падают, свидетельствуя об увеличении их гидрофильности. Напротив, при использовании для проведения

испытаний используется толуол, краевой угол смачивания возрастает с повышением содержания ПЭО блоков в составе Л4200.

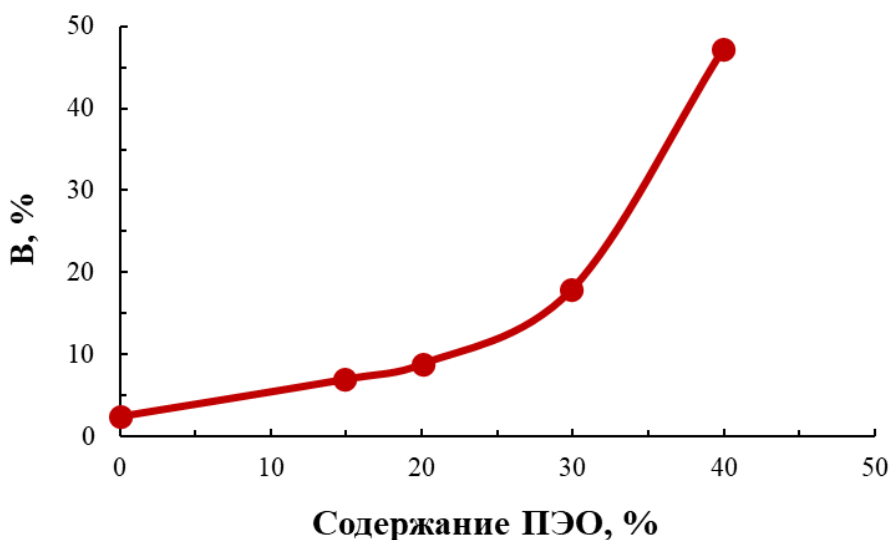


Рисунок 3.16 – Изменение значений предельной степени водопоглощения от содержания ПЭО в составе Л4200 для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применения УК, БФА, воды и ТЭА

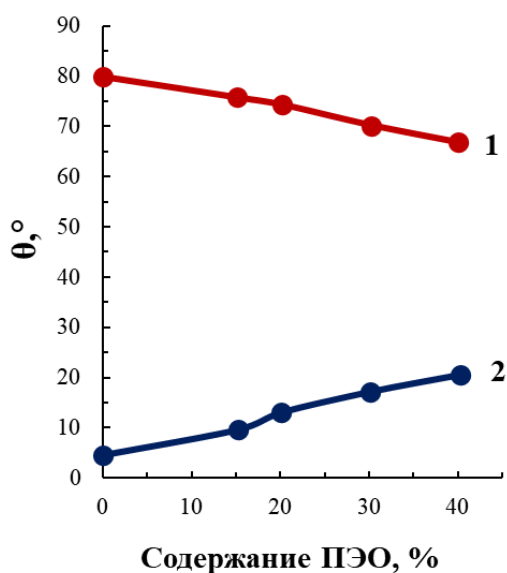


Рисунок 3.17 – Изменение значений краевого угла смачивания от содержания ПЭО в составе Л4200 для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применения УК, БФА, воды и ТЭА. Вода (1), толуол (2) в качестве смачивающего реагента

Полученные закономерности изменения значений краевого угла смачивания от содержания ПЭО в составе Л4200 являются отражением того обстоятельства, что рельеф поверхности и природа углублений заметно изменяется в зависимости от содержания ПЭО составляющей в Л4200.

Оценка влияния содержания ПЭО в составе Л4200 на химическое строение внутренней полости пустот была проведена путем исследования сорбционной активности органического реагента Родамина 6G (R6G) на полученные полимеры (рис. 3.18 и рис. 3.19). Сорбцию R6G проводили путем выдерживания плёночных образцов ОБС в растворе этого красителя в этаноле. Концентрация R6G в этаноле составляла 0,001 моль/л. Для измерений коэффициента сорбции использовалась длина волны $\lambda=560$ нм, так как в этом диапазоне происходит максимальное поглощение для R6G. Для расчёта концентрация R6G, сорбированного на ОБС был использован коэффициент экстинкции.

Было установлено, что для плёночных образцов ОБС, полученных с использованием Л4215 наблюдается наиболее высокая эффективность сорбции R6G. При этом, концентрация R6G, сорбированного на ОБС сравнима с его концентраций в растворе R6G в этаноле. Для ОБС, полученных с использованием Л4220, эффективность сорбции R6G из его раствора в этаноле ниже в сравнении с ОБС, полученным с использованием Л4215. ОБС, полученные на основе Л4230 и Л4240 способны сорбировать на себя ещё меньшее количество красителя R6G.

Более высокая эффективность сорбции красителя R6G на ОБС, полученного с использованием Л4215 обусловлена тем, что на поверхность пустот в этом случае ложится ППО составляющая, способная задерживать молекулы R6G. По мере повышения содержания ПЭО в Л4200 поверхность пустот выстроена преимущественно из ПИО блоков, проявляя наименьшую способность к удерживанию как красителя R6G, так и других ОР.

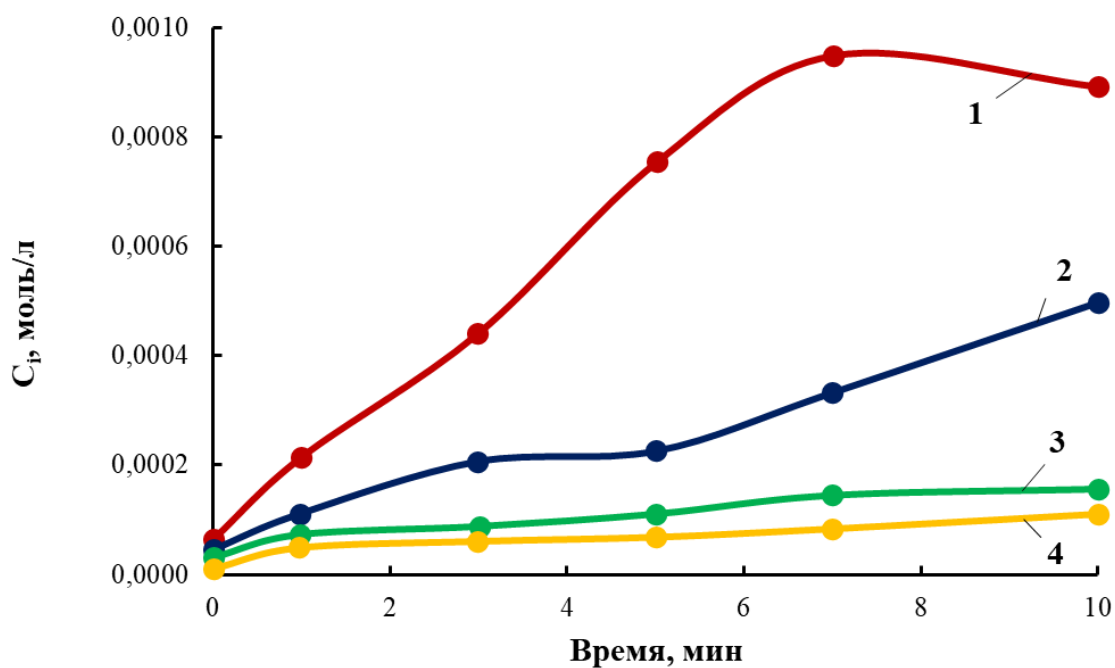


Рисунок 3.18 – Временные зависимости сорбции R6G на образцы ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применения УК, БФА, воды и ТЭА. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас. %.

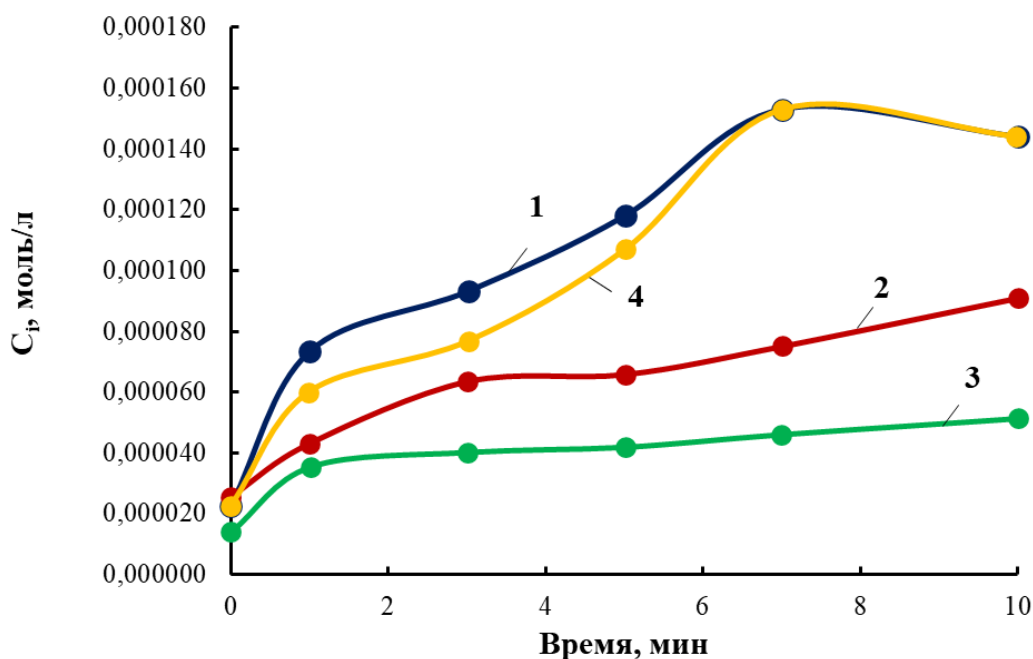


Рисунок 3.19 – Временные зависимости сорбции R6G на образцы ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас. %.

3.1.4 Газотранспортные характеристики ОБС

При получении полимерных мембран главной задачей является создание материала, который мог бы сочетать высокие показатели селективности при высокой проницаемости (производительности). Для ОБС, полученных при различном содержании ПЭО составляющей в составе исходного Л4200, с использованием толуола в качестве растворителя и с применением УК, БФА, воды и ТЭА, были исследованы их газотранспортные свойства. Газообразными веществами служили He, N₂, NH₃, CH₄, H₂S, и CO₂ (таблицы 3.1-3.6).

Таблица 3.1 – Коэффициенты проницаемости для ОБС, полученные при давлении 1 атм.

ПЭО, мас.% в составе Л4200	Р, Баррер					
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ S
15	11	1,5	3	110	587	507
20	5,5	1,7	12	134	563	520
30	19	3,1	11	102	489	454
40	17	2	8	117	693	657

1 Баррер = $3.346 \cdot 10^{-16}$ моль·м·м⁻²·с⁻¹·Па⁻¹

Было установлено, что проницаемость сквозь ОБС для полярных молекул сероводорода и аммиака в значительной степени превышает проницаемость, полученную для неполярных молекул гелия, азота и метана. Относительно высокие значения проницаемости наблюдаются и для углекислого газа. При этом, содержание ПЭО в составе Л4200 оказывает небольшое влияние на значения проницаемости для всех изученных газов. При проведении испытаний были достигнуты высокие значения селективности для смесей газов, содержащих полярные и неполярные молекулы.

Таблица 3.2 – Коэффициенты диффузии для ОБС

ПЭО, мас. % в составе Л4200	$D \times 10^{10}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$					
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ S
15	0,10	0,02	0,06	0,28	0,30	0,33
20	0,22	0,22	0,36	0,71	0,62	0,66
30	0,99	0,24	0,53	2,73	2,37	0,10
40	0,84	0,28	0,54	2,89	3,08	4,62

Таблица 3.3 – Коэффициенты сорбции для ОБС

ПЭО, мас. % в составе Л4200	$S \times 10^5, \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{Па}^{-1}$					
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ S
15	35	21	18	133	665	510
20	8.5	3	11	63	303	264
30	65	44	72	125	690	381
40	67	23	48	136	755	476

Таблица 3.4 – Идеальная селективность для систем NH₃/газ для ОБС, использованных в качестве полимерных мембран

ПЭО, мас.% в составе Л4200	NH ₃ /He			NH ₃ /N ₂			NH ₃ /CH ₄			NH ₃ /CO ₂			NH ₃ /H ₂ S		
	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}
15	55	3	19	376	12	32	194	5	38	5	1,06	5	1,16	0,89	1,30
20	101	3	36	329	3	115	48	2	28	4	0,88	5	1,08	0,94	1,15
30	26	2	11	158	10	16	43	4,5	10	5	0,87	5,5	1,08	0,60	1,81
40	41	4	11	352	11	33	89	6	16	6	1,07	5,5	1,06	0,67	1,59

Таблица 3.5 – Идеальная селективность для систем CO₂/газ для ОБС, использованных в качестве полимерных мембран

ПЭО, мас.% в составе Л4200	CO ₂ /He			CO ₂ /N ₂			CO ₂ /CH ₄			CO ₂ /NH ₃			CO ₂ /H ₂ S		
	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}
15	10	2	4	71	11	6	36	5	7.5	0,19	0,94	0,20	0,22	0,84	0,26
20	24	3	7	78	3	24	11	2	6	0,24	1,14	0,21	0,26	1,07	0,24
30	5	3	2	33	11,5	2	9	5	2	0,21	1,15	0,18	0,22	0,69	0,33
40	7	3	2	60	10	6	15	5	3	0,17	0,94	0,18	0,18	0,62	0,29

Таблица 3.6 – Идеальная селективность для систем H₂S /газ для ОБС, использованных в качестве полимерных мембран

ПЭО, мас.% в составе Л4200	H ₂ S/He			H ₂ S/N ₂			H ₂ S/CH ₄			H ₂ S/CO ₂			H ₂ S/NH ₃		
	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}	α_{perm}	α_{diff}	α_{sorp}
15	48	3	14,5	325	13	24	167	5	29	5	1,19	4	0,86	1,13	0,77
20	93	3	31	304	3	101	44	2	24	4	0,93	4	0,93	1,06	0,87
30	24	4	6	147	17	9	40	8	5	5	1,46	3	0,93	1,68	0,55
40	39	5,5	7	334	16	21	84	8,5	10	6	1,60	3,5	0,95	1,5	0,63

Показано, что для использованных при проведении исследований газов коэффициент диффузии растет с увеличением в составе ОБС доли ПЭО составляющей (рис. 3.20). Полученные закономерности согласуются с предположением, согласно которому на поверхность полости пустот в структуре ОБС, полученных на основе Л4215 и Л4220, вовлекается ППО составляющая, приводя к уменьшению размеров пустот.

Значения коэффициентов сорбции для аммиака и сероводорода оказались значительно более высокими в сравнении с коэффициентами сорбции, полученными для газов не полярной природы.

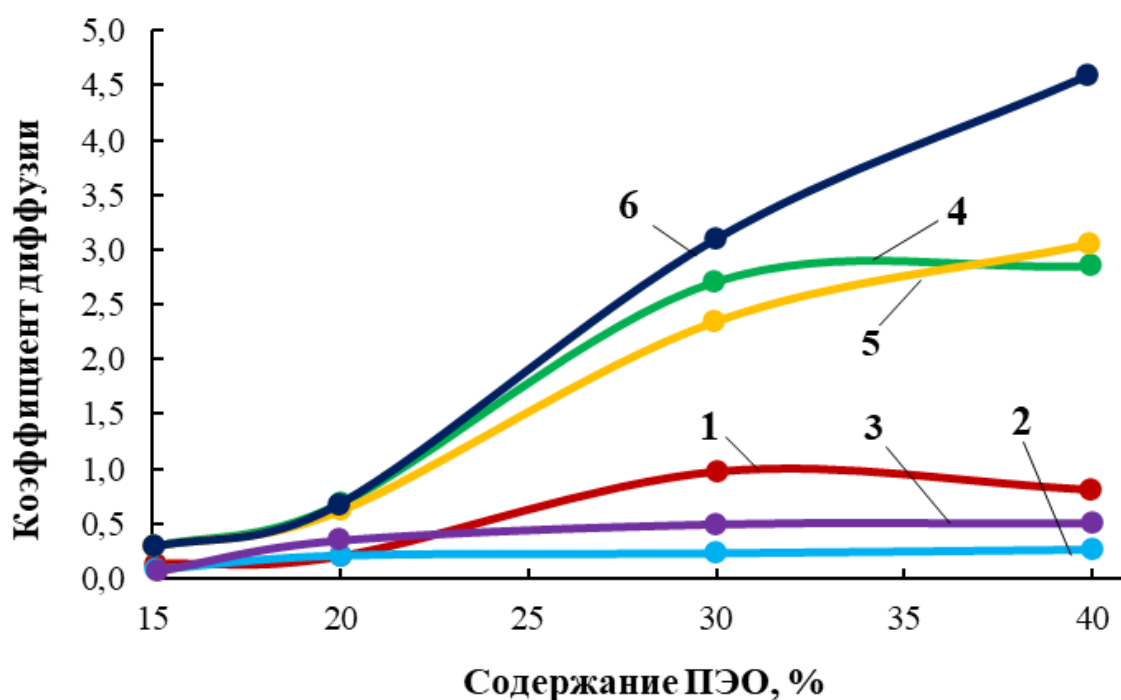


Рисунок 3.20 – Изменение коэффициентов диффузии ($D \times 10^{10}$, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от содержания ПЭО в составе Л4200 для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применения УК, БФА, воды и ТЭА для He (1), N_2 (2), CH_4 (3), NH_3 (4), CO_2 (5), H_2S (6)

Было установлено, что изменение значений коэффициента сорбции для ОБС мембран от содержания ПЭО в составе Л4200 для всех изучаемых газов носит экстремальный характер (рис. 3.21). С увеличением протяжённости ПЭО

составляющих в составе Л4200, коэффициент сорбции сначала падает, а затем начинает возрастать.

Значительные различия в значениях коэффициентов проницаемости явились причиной высокой идеальной селективности для пар газов NH_3/CH_4 , NH_3/N_2 , NH_3/He , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$, CO_2/N_2 , CO_2/He , CO_2/CH_4 установленной в данной работе для ОБС, синтезированных на основе Л4215 и Л4220.

Таким образом, варьирование протяжённости ПЭО сегментов в составе Л4200 позволяет оказывать направленное влияние на значения идеальной селективности мембран, получаемых с использованием ОБС.

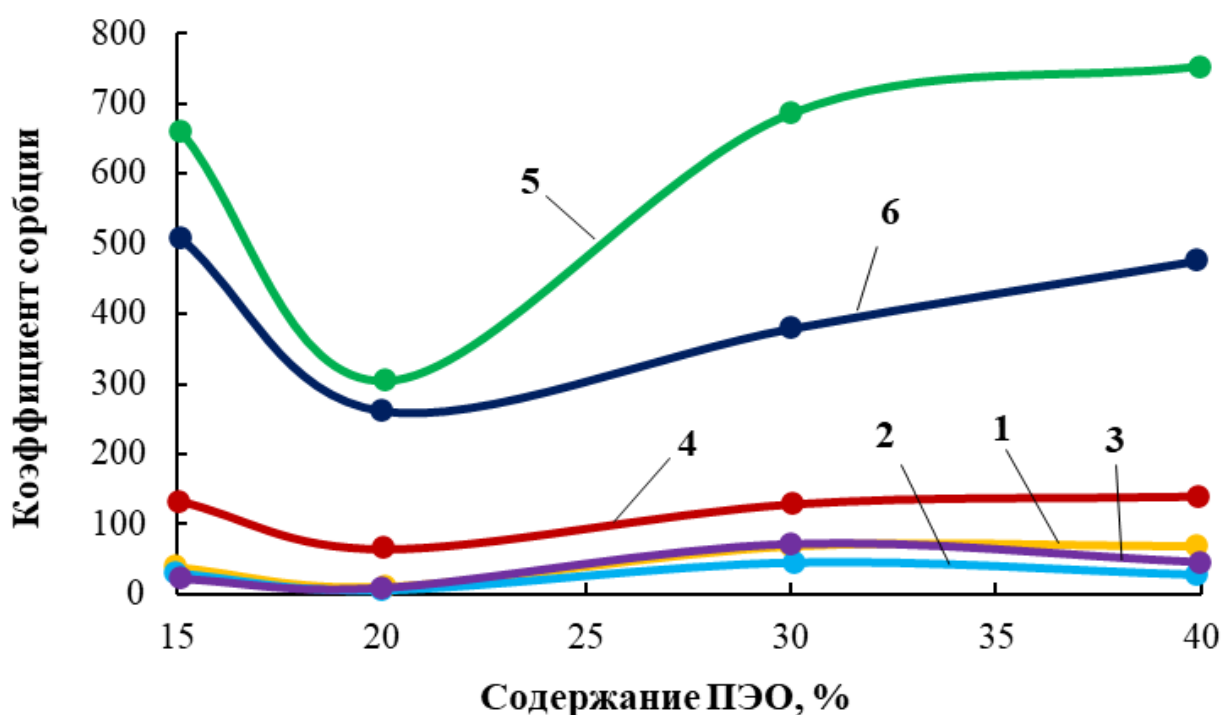


Рисунок 3.21 – Изменение коэффициентов сорбции ($S \times 10^5$, моль·м⁻³ Па⁻¹) от содержания ПЭО в составе Л4200 для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применением УК, БФА, воды и ТЭА для He (1), N₂ (2), CH₄ (3), NH₃ (4), CO₂ (5), H₂S (6)

Для образцов ОБС на основе Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240, полученных в среде толуола (рис. 3.22) и в среде толуола с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды (рис. 3.23) были получены зависимости напряжение – деформация.

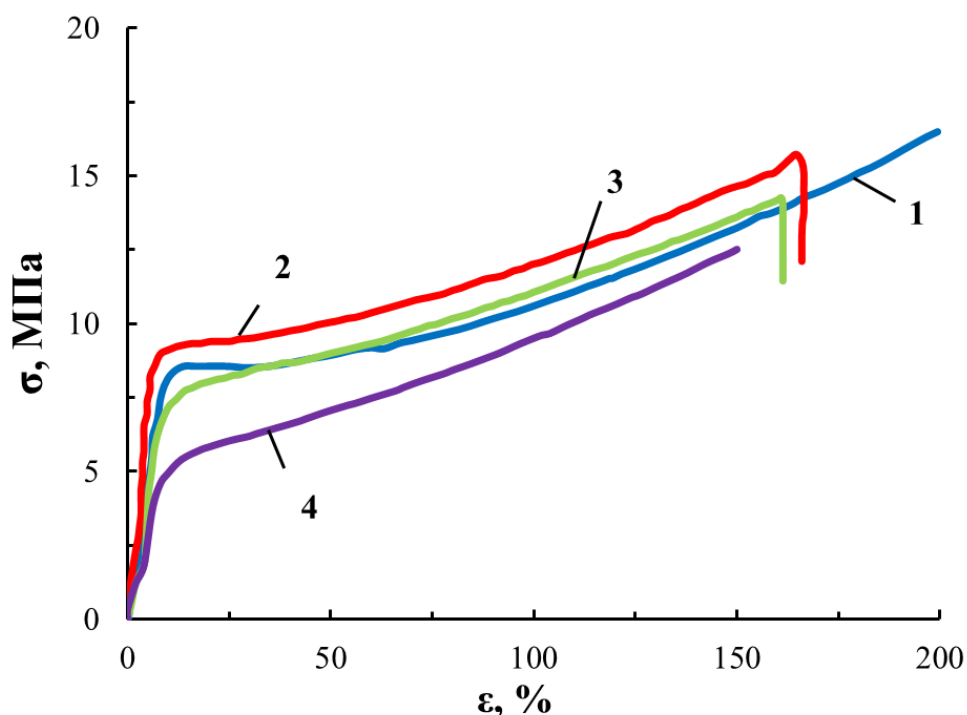


Рисунок 3.22 – Зависимости напряжение – деформация для образцов ОБС, полученных в среде толуола, $T_{\text{синтеза}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание ПЭО в составе Л4200 - 0 (1); 15 (2); 20 (3); 30 (4) мас.%

Было установлено, что изменение протяжённости ПЭО составляющей в составе Л4200 приводит к заметным изменениям в механическом поведении ОБС. Наблюдается изменение формы кривых и рост относительного удлинения при разрыве для образцов ОБС по мере повышения протяжённости ПЭО составляющей в составе Л4200. Установленные закономерности изменения механических свойств ОБС являются следствием изменения их надмолекулярной организации. Как было показано, при использовании Л4215 полипропиленоксидные составляющие покрывают внутреннюю полость пустот, образованных за счет сегрегации полиизоцианатных блоков ацетальной природы (ПИО). В случае использования Л4230, гибкоцепная составляющая включается в формирование собственной микрофазы, локализуемой вне зоны сегрегации жестких ПИО блоков. В результате этого понижается каркасность при выстраивании надмолекулярной

структуры ОБС и, как следствие, увеличивается относительное удлинение исследуемых полимеров при разрыве.

Напротив, в том случае, когда ОБС преимущественно содержат ПИО блоки изменение протяжённости ПЭО составляющей в составе Л4200 влечет заметные изменения в механическом поведении получаемых ОБС (рис. 3.23). При этом, наблюдается изменение формы кривых и закономерное увеличение относительного удлинения при разрыве образцов ОБС по мере повышения протяженности ПЭО в составе Л4200.

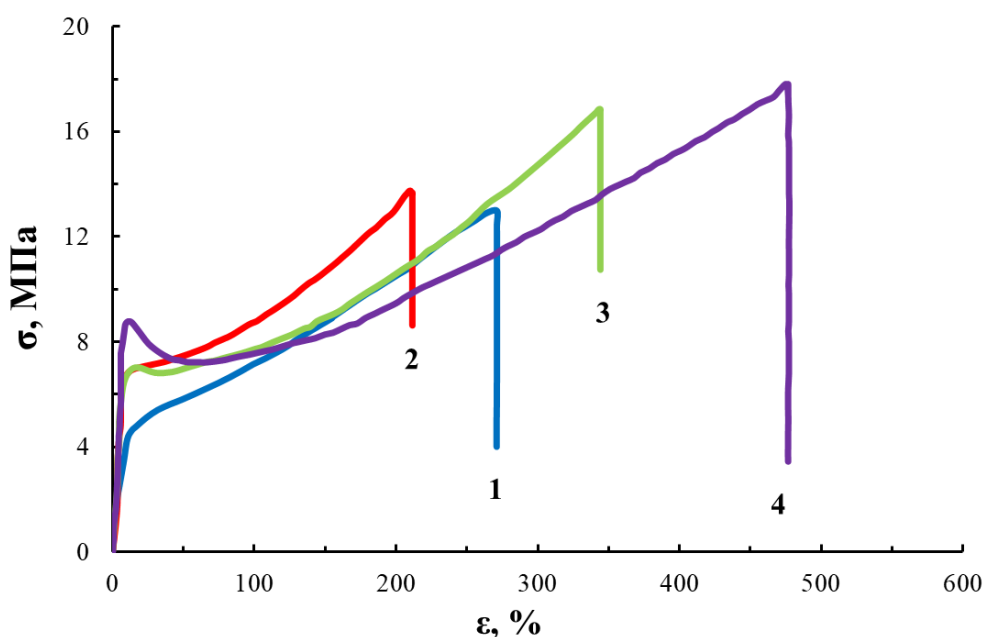


Рисунок 3.23 – Зависимости напряжение – деформация для образцов ОБС, полученных в среде толуола с добавлением уксусной кислоты, БФА, воды и триэтиламина, $T_{\text{синтеза}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание ПЭО в составе Л4200 - 0 (1); 15 (2); 20 (3); 30 (4) мас.%

Наблюдаемые изменения механических свойств полученных ОБС являются следствием значительного различия их надмолекулярной организации. При использовании Л4215 в синтезе ОБС полипропиленоксидные составляющие располагаются на поверхности полости пустот, сформированных ПИО блоками. При использовании Л4230 в синтезе ОБС гибкоцепная составляющая образует

собственную микрофазу вне зоны сегрегации жестких ПИО блоков. Вследствие этого каркасность надмолекулярной структуры получаемых блок-сополимеров усиливается, приводя к уменьшению относительного удлинения пленочных полимерных образцов при разрыве.

При проведении синтеза ОБС при $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ не смотря на присутствие уксусной кислоты, БФА, воды и триэтиламина, инициированное терминальными оксанионами Л4230 раскрытие изоцианатных групп 2,4-толуилендиизоцианата происходит уже по $\text{N}=\text{C}$ составляющей и завершается формированием полиизоциануратных циклов. Полиизоцианураты являются причиной роста числа разветвлений и узлов в полимерной сетчатой структуре, которые являются причиной понижения относительного удлинения при разрыве ОБС (рис. 3.24). Следует отметить, что в этом случае прочностные характеристики испытываемых полимеров в меньшей степени зависят от протяжённости ПЭО блоков в составе Л4200.

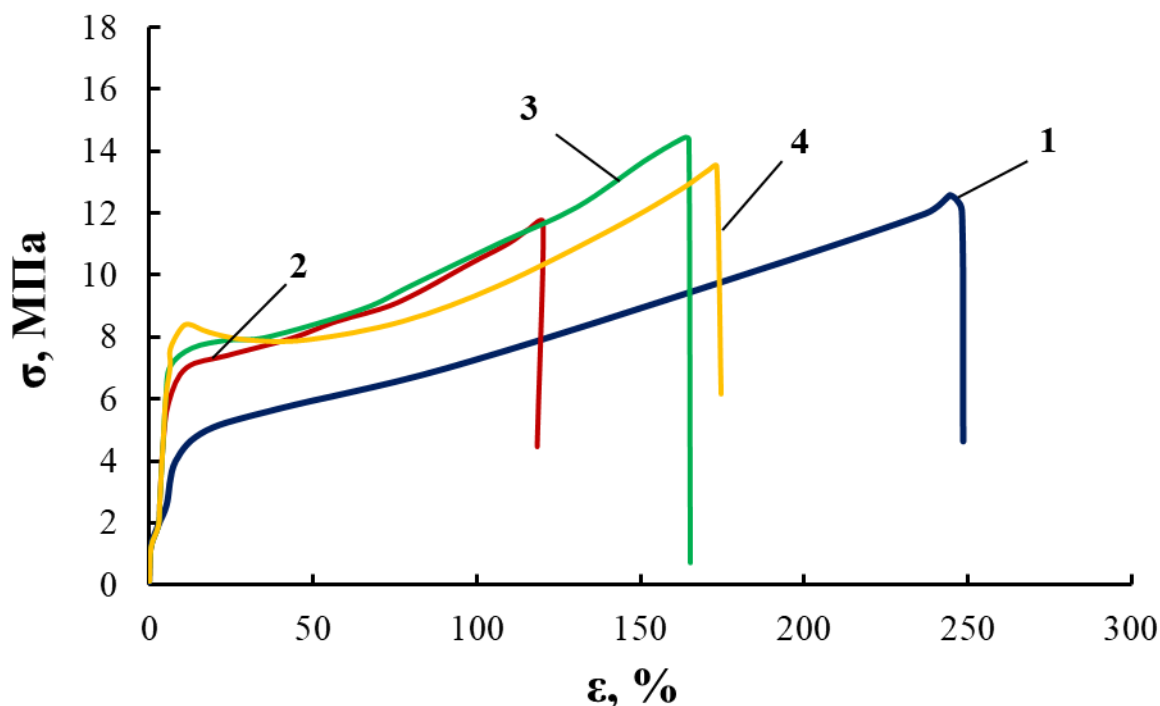


Рисунок 3.24 – Зависимости напряжение – деформация для образцов ОБС, полученных в среде толуола с добавлением уксусной кислоты, БФА, воды и триэтиламина, $T_{\text{синтеза}} = 45^{\circ}\text{C}$. Содержание ПЭО в составе Л4200 - 0 (1); 15 (2); 20 (3); 30 (4) мас.%

На рисунке 3.25 предложена схема возможной надмолекулярной организации ОБС, полученных на основе Л4200, различающихся протяжённостью ПЭО сегментов.

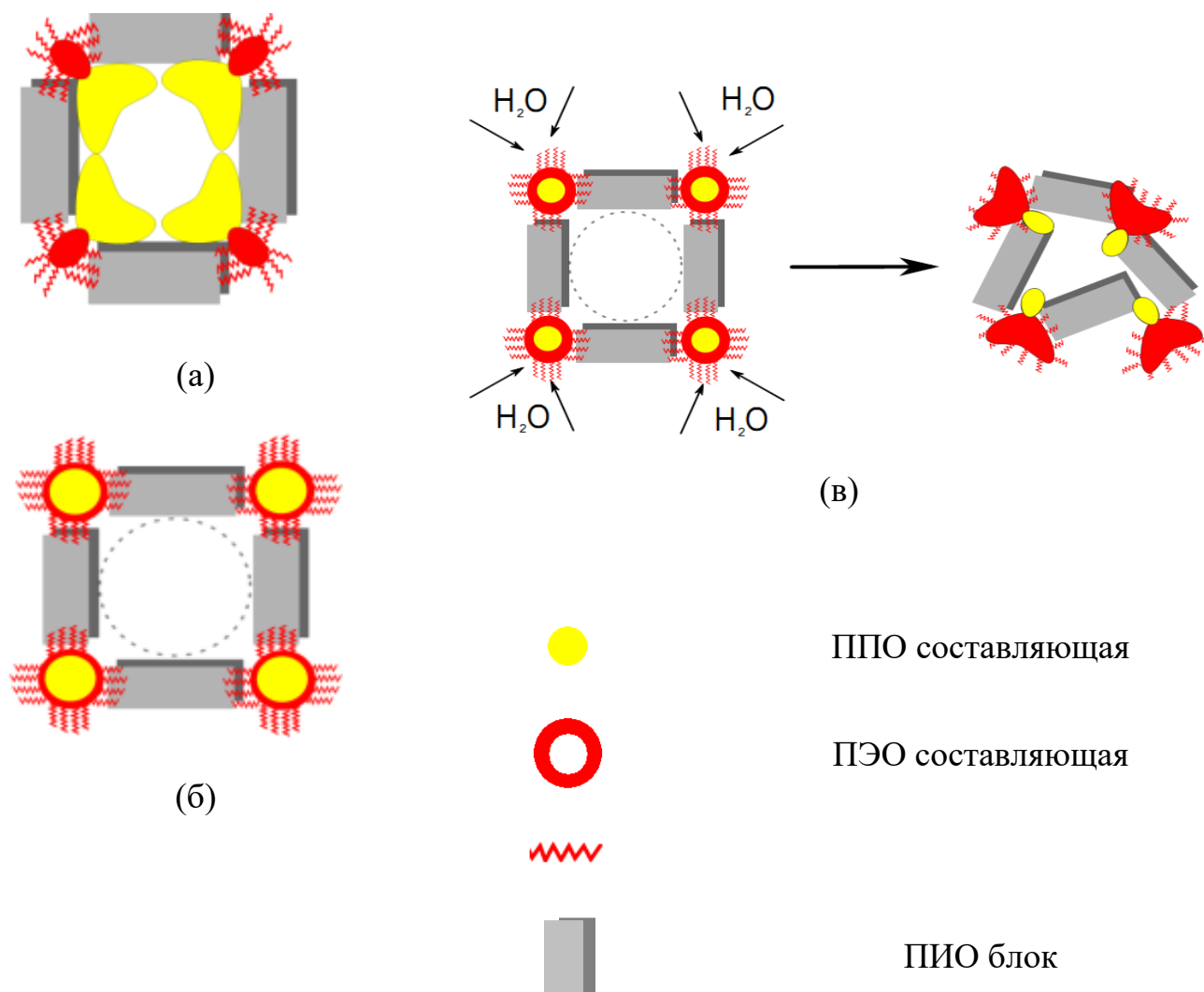


Рисунок 3.25 – Схема надмолекулярной организации ОБС, полученных при содержании ПЭО в составе Л4200 – 15÷20 (а); 30 (б); 40 (в) мас.%

При реализации предложенной схемы формирования надмолекулярной структуры ОБС внутренняя поверхность пустот имеет существенные различия. Так, в структуре, изображенной на рисунке 3.25(а), поверхность полости пустот покрыта ППО составляющей. В структурах 3.25(б) и 3.25(в) поверхность пор выстроена из ПИО блоков. Увеличение протяженности терминальных ПЭО

сегментов в Л4200 приводит к разрушению структуры 3.31(в) в условиях воздействия воды вследствие гидрофильности полиэтиленоксидных сегментов.

Выводы по разделу 3.1

1. Установлены основные факторы, способствующие формированию ОБС, содержащих преимущественно полиизоцианатные структуры ацетальной природы. Для этих целей подходит 2,4-толуилендиизоцианат, уникальной особенностью которого является присутствие в его структуре изоцианатных групп, проявляющих не равноценную активность. Другим установленным фактором возможности протекания такого процесса является использование блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена, содержащих небольшое количество терминальных калий-алкоголятных групп. Установлено важное значение молекулярной массы используемых блок-сополимеров, которая находится в пределах 4000 (Л4200) и температуры реакционной среды. Необходимым условием протекания реакции в заданном направлении является и наличие терминальных полиэтиленоксидных блоков в структуре Л4200. С точки зрения построения надмолекулярной структур ОБС имеет значение и протяжённость ПЭО блоков. При перечисленном многообразии условий, необходимых для возможности формирования ПИО блоков оказалось также необходимым использование каталитических количеств таких соединений как уксусная кислота, БФА, вода и триэтиламин. Для точного дозирования этих компонентов в качестве растворителя используется толуол.

2. Установлено, что ПИО блоки являются основным элементом надмолекулярной организации ОБС. По мере понижения содержания ПЭО в составе Л4200, происходит микрофазовое разделение не только гибкоцепного и жесткоцепного блоков, но и выделение в собственную микрофазу ППО и ПЭО составляющих.

3. Установлены газотранспортные характеристики мембран, полученных на базе ОБС. Для всех изучаемых газов коэффициент диффузии повышается по мере роста содержания ПЭО в составе Л4200. Достигнуты высокие значения

коэффициентов газопроницаемости для молекул полярной природы таких как аммиак и сероводород и высокие значения идеальной селективности для пар газов, включающих полярные и неполярные газы, такие как гелий, азот, кислород, углекислый газ и метан.

3.2. Синтез ОБС с использованием Gl-POSS [426,432,437-439]

3.2.1 Исследование взаимодействия Л4230, 2,4-ТДИ и Gl-POSS

Симметричность, выстраивание в одной плоскости полиизоцианатных структур ацетальной природы (ПАО) в сочетании с амфифильностью гибкоцепной составляющей лежат в основе ячеистой геометрии надмолекулярной структуры ОБС и формирования наноразмерных пустот. Способность ПАО блоков создавать каркасные структуры и существование оксанионов в качестве основной составляющей активного центра полиприсоединения явились предпосылкой использования полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов, функционализированных эпоксидной группой (Gl-POSS) в качестве элемента дизайна надмолекулярной структуры в таких полимеробразующих системах.

Для получения серии образцов была использована реакционная система, в которой мольное соотношение Л4230 и 2,4-ТДИ выдерживалось постоянным и составляло $[Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15$, а содержание Gl-POSS изменялось в диапазоне 0,1-20 мас.%. В связи с возможностью влияния на структуру Gl-POSS при синтезе ОБС не использовались сокатализаторы, то есть в реакционную систему не вводились уксусная кислота, триэтиламин, бисфенол и вода. Однако, в отличие от исследований, описанных в разделе 3.1, для проведения синтеза ОБС в присутствии Gl-POSS в качестве среды был использован этилацетат. Выбор ЭА был обусловлен хорошей растворимостью в нём Gl-POSS и тем обстоятельством, что ЭА всегда содержит остаточные количества воды и уксусной кислоты. В процессе всех синтезов использовался этилацетат одной партии.

Для исключения возможности взаимодействия Gl-POSS с 2,4-ТДИ и Gl-POSS с Л4230 нами была рассмотрена система 2,4-ТДИ – Gl-POSS и Л4230 – Gl-POSS. Было установлено, что даже при длительном нагревании в условиях интенсивного перемешивания не наблюдается видимых признаков протекания реакции. Так, отсутствуют изменения вязкости системы и видимые изменения в ИК-спектрах растворов Gl-POSS в 2,4-ТДИ и Л4230.

Результаты золь-гель анализа также показали практически полное вовлечение исходных реагентов в полимеризационные процессы. Так, после обработки ацетоном в экстракторе Сокслета в течение 6 часов образцов полимеров (ОБС-Gl-POSS), полученных в широком диапазоне содержания Gl-POSS (0,1-10 мас.%), значения золь-фракции оказались ниже 0,5 мас.%. То, что Gl-POSS практически полностью вступает в реакционный процесс, подтверждает и идентичность ИК-спектров полимеров, измеренных до и после воздействия ацетона в экстракторе Сокслета. При содержании Gl-POSS 15 и 20 мас.% количество золь-фракции несколько растёт, но ее значения не превышают 3 мас.%.

О том, что циклизация 2,4-ТДИ вносит незначительный вклад в общий реакционный процесс, свидетельствуют результаты ТГА-анализа (рис. 3.26). Так, для полиизоциануратов температура начала термоокислительной деструкции лежит в области 310 °С. Использование же Gl-POSS ведет к понижению этой температуры до 250 °С. Скорость потери массы зависит от содержания Gl-POSS и отражает значительное влияние Gl-POSS на формирование полимерной матрицы.

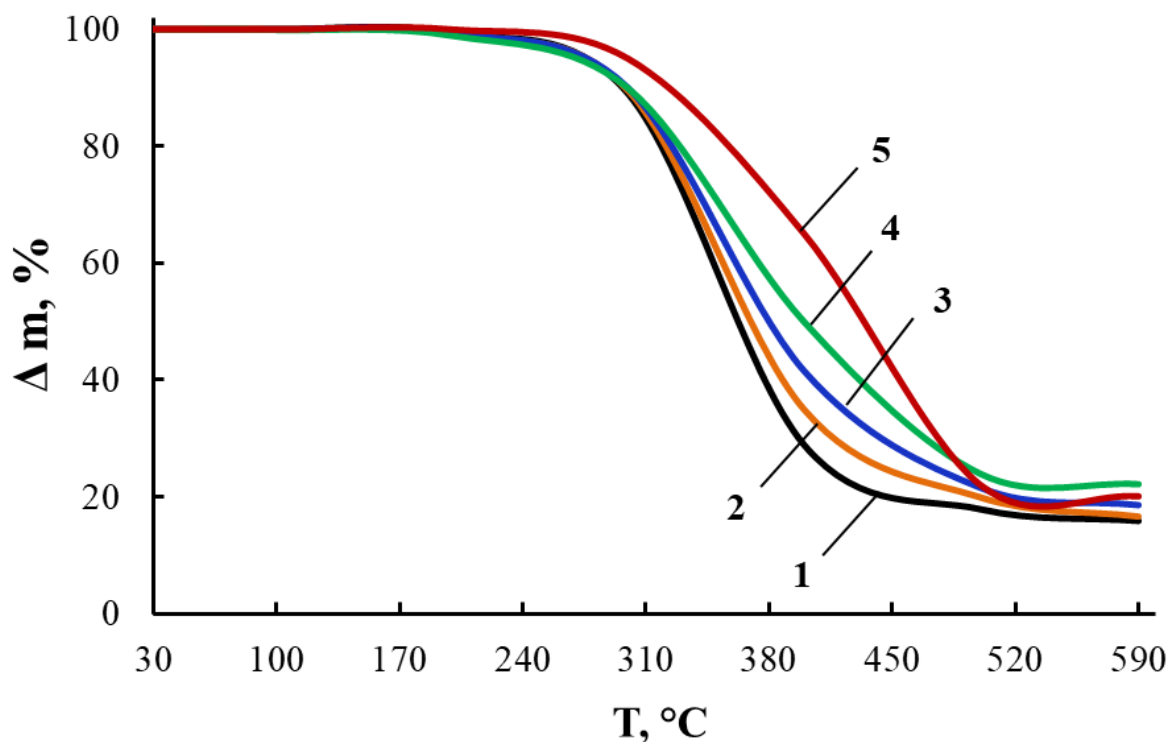


Рисунок 3.26 – ТГА кривые ОБС-GI-POSS, полученных при содержании GI-POSS: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 10 (4) мас.% и ОБС, полученного без использования GI-POSS, но в присутствии в качестве сокатализатора [ДЭГ-К]= 0,01 мас.% (5)

Таким образом, основным направлением взаимодействия в изученной реакционной системе является полиприсоединение 2,4-ТДИ и инициированное концевым полиизоцианатным звеном ацетальной природы раскрытие эпоксидного кольца (рис. 3.27). Согласно приведенной схеме, NCO-группы *пара*-положения вовлекаются в полиприсоединение, а NCO-группы *орто*-положения – во взаимодействие с латентной водой с последующим формированием мочевины в процессе отверждения.

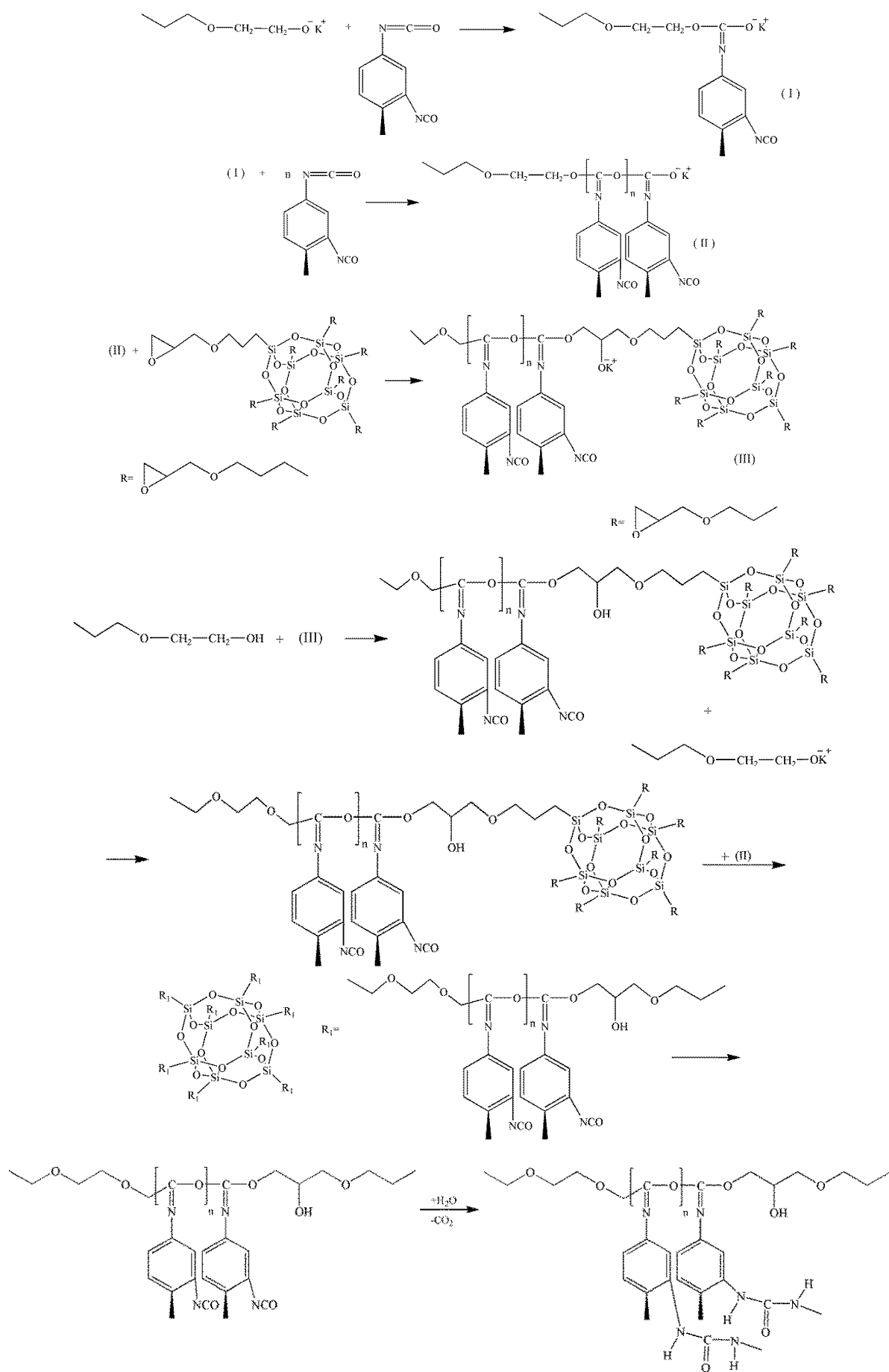


Рисунок 3.27 – Схема синтеза ОБС-GI-POSS

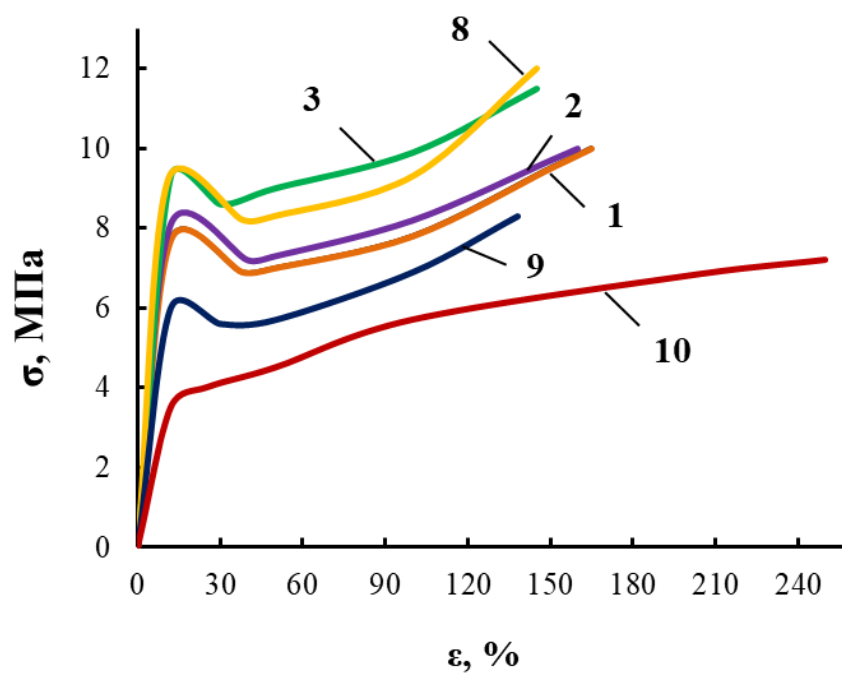
3.2.2 Исследование физико-механических свойств ОБС, полученных с использованием Gl-POSS

Физико-механические характеристики ОБС-Gl-POSS оценивали по испытаниям на растяжение при комнатной температуре. Для возможности проведения анализа были выбраны образцы, полученные при содержании Gl-POSS в трех концентрационных областях.

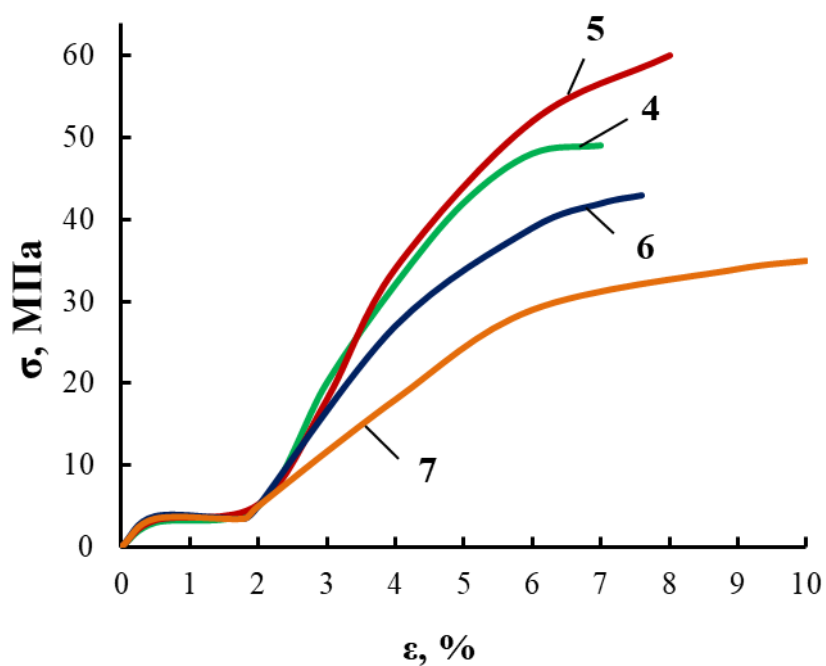
Кроме того, было проведено испытание образца, полученного при реакционных условиях, способствующих преимущественному формированию ПИО блоков, но без использования Gl-POSS. Зависимости напряжение – деформация приведены на рисунке 3.28.

Использование Gl-POSS оказывает значительное влияние на механическое поведение полимеров. Так же, как и контрольный образец, полученный без использования Gl-POSS, полимеры являются высокомолекулярными и не являются типичными эластомерами. Само значение напряжения при деформациях удлинения 7-8 % зависит от содержания Gl-POSS и достигает 60 МПа при 2% Gl-POSS (рис. 3.29). При содержании 10% Gl-POSS значение напряжения при деформациях удлинения 7-8 % заметно падает и возникает высокоэластическая деформация. О том, что деформация не является пластической, судили по тому, что геометрические размеры образцов, подвергнутых разрушительному удлинению, возвращались к исходным значениям в течение 2-5 минут после приложенного напряжения и последующего разрыва.

Оказалось, что механические характеристики образцов определяются количеством использованного Gl-POSS. Зависимости разрушающего напряжения и удлинения при разрыве от содержания в полимере Gl-POSS согласуются с проведенным анализом температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических и механических потерь. Так, при содержании Gl-POSS 2, 5 и 10 мас.% наблюдается многократный рост прочности на разрыв, сопровождающийся резким понижением удлинения при разрушающем напряжении.



(a)



(б)

Рисунок 3.28 – Кривые напряжение – деформация для ОБС-GI-POSS, полученных при содержании GI-POSS: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 5 (6), 8 (7), 10 (8), 15 (9), 20 (10) мас.%

Столь высокие значения прочности в сочетании с низкими значениями удлинения подтверждают сделанное выше утверждение о том, что взаимодействие активных центров в составе ПИО блока с Gl-POSS приводит к формированию каркасных разветвленных структур. Вследствие непрерывности в пространстве каркаса, гибкоцепная составляющая располагается вне зоны, которая берет на себя механическую нагрузку. Такие области в пространстве полимерной матрицы могут располагаться во внутренних полостях каркасной структуры.

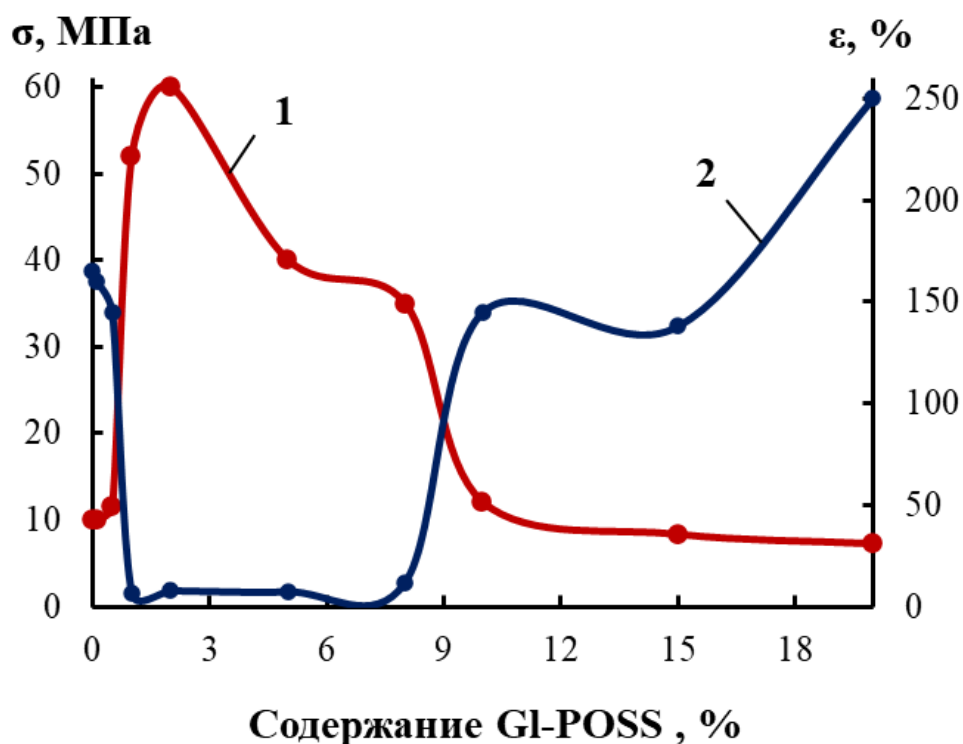


Рисунок 3.29 – Зависимости разрушающего напряжения (1) и относительного удлинения при разрыве (2) для ОБС-Gl-POSS от содержания Gl-POSS

Содержание Gl-POSS менее 0,1-0,5 мас.% и более 10 мас.% разрушает строгую геометрию каркаса, приводя к соответствующим изменениям физико-механических характеристик ОБС-Gl-POSS (рис. 3.28б). Gl-POSS участвует в химическом взаимодействии, инициированном активными центрами, находящимися на концах растущих жестких ПИО блоков. В результате Gl-POSS

выполняет функцию жесткого и объемного разветвляющего агента. В конечном итоге происходит объединение сформировавшихся ПИО блоков вокруг Gl-POSS. При содержании Gl-POSS в интервале от 1 до 8 мас.% разветвленная геометрия и длина доменов ПИО блоков создается жесткий каркас ОБС-Gl-POSS, внутренний объем которого оказывается большим, чем объем гибкоцепной составляющей, содержание которой в полимере достигает 50 мас.%. В результате гибкоцепная составляющая покрывает поверхность геометрически выстроенных доменов жестких сегментов, а недостающий для заполнения внутренней полости каркаса объем оказывается пустым. Особенностью такой надмолекулярной архитектуры является то, что структура полимера является каркасной и благодаря этому малоэластичной, а гибкая полиэфирная составляющая находится внутри пустот, не давая проявлять свою гибкость в процессах одноосного растяжения. Наиболее вероятной причиной возникновения высоких удлинений в условиях одноосного растяжения при содержании Gl-POSS ниже 1 мас.% и выше 8 мас.% является то обстоятельство, что надмолекулярная структура теряет необходимую геометрию. В этом случае гибкоцепная составляющая формирует собственную микрофазу вне зоны сегрегации доменов жестких сегментов и Gl-POSS.

3.2.3 Исследования надмолекулярной структуры ОБС-Gl-POSS

Для исследуемых образцов были получены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических и механических потерь.

На рисунках 3.30 и 3.31 приведены кривые температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь для ОБС-Gl-POSS. В области содержания Gl-POSS 2 и 5 мас.% характер кривых тангенса угла диэлектрических потерь заметно отличается от областей, где содержание Gl-POSS составляет менее 2 и более 5 мас.%. Так, для образцов, полученных без использования Gl-POSS и с введением 0,5 мас.% Gl-POSS наблюдаются две области α -переходов при $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наименьшая температура стеклования в области $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует ПЭО блоку. Пик на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь

при минус 27 °С с наибольшей вероятностью обусловлен α -переходом ППО блока. При содержании Gl-POSS 2 и 5 мас.% α -переход при -47 °С практически исчезает и остается только область α -перехода в области -27 °С. Эти данные свидетельствуют о том, что в создавшихся обстоятельствах ПЭО составляющая, непосредственно примыкающая к жесткому ППО блоку, вовлекается в область формирования узлов пространственной полимерной сетки и теряет способность к обособлению.

Для ОБС-Gl-POSS, полученных с использованием 10, 15 и 20 мас.% Gl-POSS более выраженным, но в то же время широким является α -переход в области -47 °С ÷ -42 °С. Наличие только одного пика в области α -перехода является следствием того, что при таких высоких содержаниях Gl-POSS нарушается каркасная надмолекулярная структура и ее регулярность. Вследствие этого нарушаются условия для совершенства микрофазового разделения ППО и ПЭО блоков, являющихся элементами амфифильной гибкоцепной составляющей.

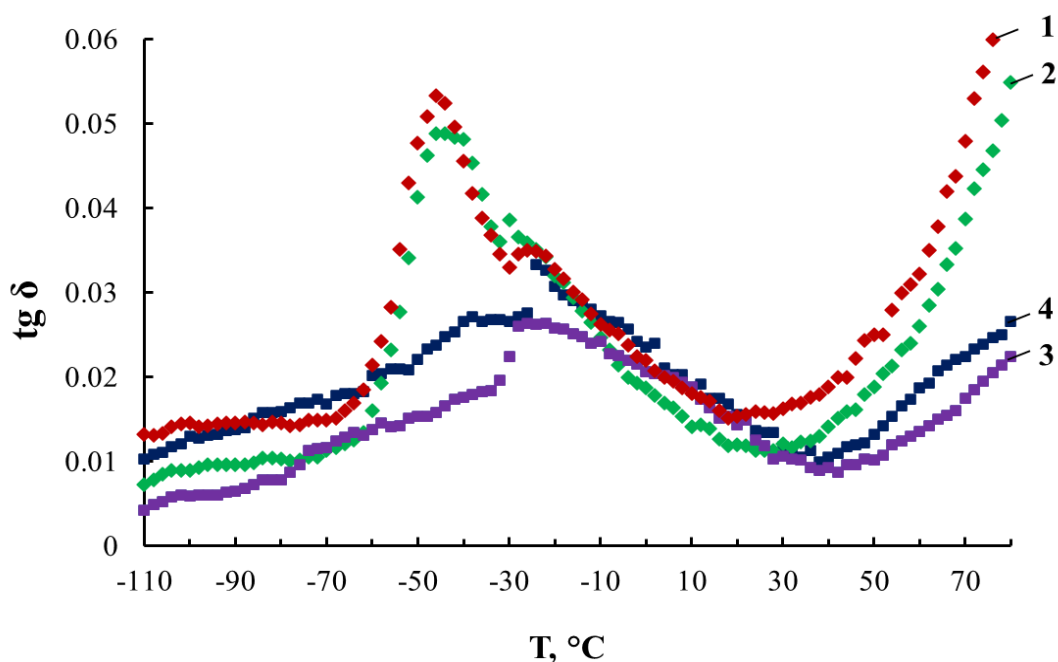


Рисунок 3.30 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ОБС-Gl-POSS, полученных при содержании Gl-POSS: 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 5 (4) мас.%

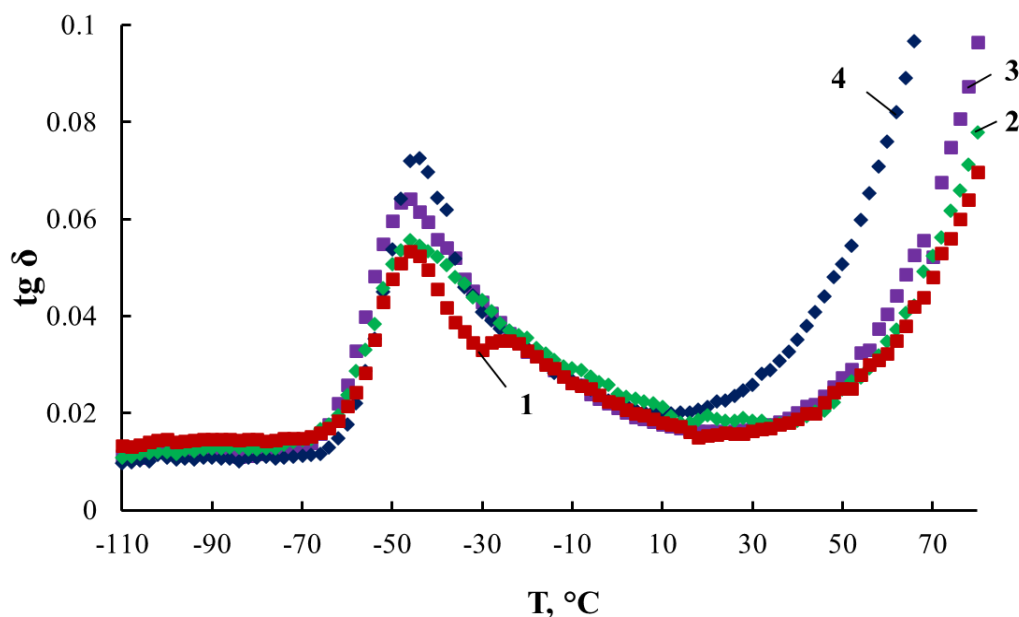


Рисунок 3.31 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ОБС-GI-POSS, полученных при содержании GI-POSS: 0 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) мас. %

Механическое поведение ОБС-GI-POSS в высокотемпературной области изучалось с использованием температурных зависимостей тангенса угла механических потерь. Согласно анализу полученных кривых, происходит разрушение межмолекулярных взаимодействий в надмолекулярных структурах, сформированных с участием жесткоцепной составляющей (рис. 3.32).

При малых концентрациях GI-POSS вовлекает часть ПИО блоков в формирование разветвленных структур. Результатом этого является невозможность построения строгой геометрии надмолекулярной структуры. Вследствие существования ПИО как в виде самостоятельных блоков, так и в составе жестких разветвленных структур, в пространстве полимерной матрицы возникают различающиеся элементы архитектуры жесткоцепной составляющей. Это обстоятельство отразилось на характере температурных зависимостей тангенса угла механических потерь. Так, при содержании 0,1 мас. % GI-POSS при синтезе ОБС-GI-POSS наблюдается три перехода в области $110\text{ }^{\circ}\text{C} \div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более высокие относительно немодифицированного образца значения тангенса угла

механических потерь, свидетельствующие о менее совершенной упаковке жесткоцепных структур.

Увеличение содержания Gl-POSS от 2 до 10 мас.% при синтезе ОБС-Gl-POSS напротив, приводит как к сокращению числа переходов до одного, так и к заметному уменьшению наблюдаемых значений тангенса угла механических потерь вследствие формирования жесткой каркасной надмолекулярной структуры.

Полученные результаты позволяют заключить, что участие Gl-POSS во взаимодействии с реакционноспособными концевыми ПИО звеньями ведет к формированию каркасной надмолекулярной структуры ОБС-Gl-POSS. В области содержания Gl-POSS 2-5 мас.% надмолекулярная структура является наиболее упорядоченной и в ней наиболее полно проявляется сегрегативная активность жесткоцепной составляющей. То есть, каркас создает в объеме полимера непрерывную архитектуру. При этом форма существования амфифильной гибкоцепной составляющей предопределяется бездефектностью каркасной структуры. При наилучших обстоятельствах ее формирования полипропиленоксидная составляющая образует собственную микрофазу вне зоны сегрегации доменов жестких сегментов и Gl-POSS, а полиэтиленоксидная находится в зоне формирования пространственных разветвляющих структур.

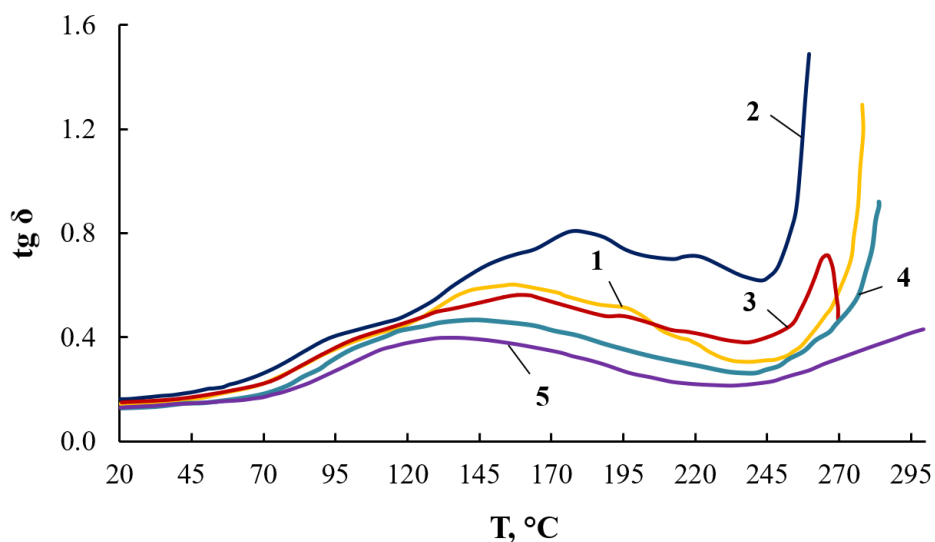


Рисунок 3.32 – Температурные зависимости тангенса угла механических потерь ОБС-Gl-POSS, полученных при содержании Gl-POSS: 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5) мас.%

Кривые термомеханического анализа (рис. 3.33) отражают сложность макромолекулярной и надмолекулярной организации изучаемых полимеров. Действительно, речь идет о разветвленных посредством Gl-POSS блок-сополимерах ОБС. В свою очередь, гибкоцепная (полиэфирная) составляющая представляет собой амфифильные блок-сополимеры оксидов пропилена и этилена. Поэтому на кривых ТМА наблюдается несколько релаксационных процессов, значительное влияние на которые оказывает содержание Gl-POSS в ОБС- Gl-POSS. Первая область захватывает температуры до 100 °С. Здесь отмечаются небольшие (до 10 %) деформации на кривых ТМА, обусловленные температурным воздействием на сегментальную подвижность амфифильной гибкоцепной составляющей.

Наибольшее влияние содержание Gl-POSS оказывает на высокотемпературные области релаксационных процессов для ОБС- Gl-POSS. При 230 °С изменение деформации не превышает 20÷40 %.

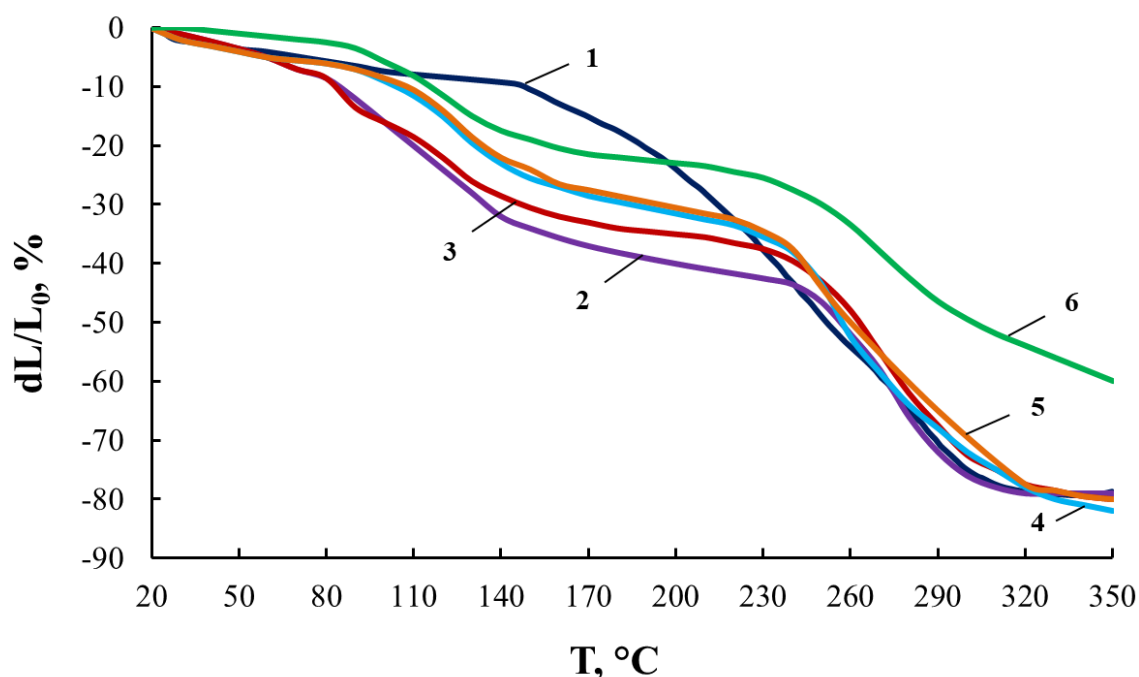


Рисунок 3.33 – Термомеханические кривые ОБС-Gl-POSS, полученных при содержании Gl-POSS: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 2 (4), 5 (5), 10 (6) мас.%

После 240 °С деформация обусловлена потерей массы ОБС-Gl-POSS в результате их термической деструкции. Следует отметить, что в условиях

механической нагрузки образец, полученный при 10 мас.% содержании Gl-POSS, обладает наибольшей термической устойчивостью и достигает деформации 55% при 350 °С.

Как было показано выше, построение надмолекулярной структуры ОБС-Gl-POSS обусловлено формированием регулярно построенных ПИО блоков и последующим их химическим связыванием с разветвленной структурой Gl-POSS. При этом, гибкоцепная составляющая формирует собственную микрофазу вне зоны сегрегации доменов жестких сегментов и Gl-POSS и заполняет внутреннее пространство каркаса с преимущественной локализацией на поверхности пустот полипропиленоксидной составляющей. Согласно данным АСМ, ТМА и температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических и механических потерь, морфология поверхности ОБС-Gl-POSS не искажает особенности формирования его надмолекулярной структуры.

Для подтверждения сделанных заключений были изучены поверхностные свойства ОБС-Gl-POSS путем измерений краевого угла смачивания гидрофильными и гидрофобными жидкостями. В этом качестве была использована дистиллированная вода. Рисунок 3.34 показывает, что изменение содержания Gl-POSS в ОБС-Gl-POSS оказывает значительное влияние на смачиваемость поверхности полимеров водой. В той области содержания Gl-POSS, когда надмолекулярная структура ОБС-Gl-POSS является наиболее регулярной, наблюдаются наибольшие значения краевого угла смачивания для воды. Наиболее вероятная причина изменения краевого угла смачивания водой в области оптимального для формирования ячеистой надмолекулярной структуры ОБС-Gl-POSS содержания Gl-POSS обусловлена тем, что поверхность пустот покрыта гибкоцепной составляющей. Содержание в составе Л4230 гидрофобных блоков оксида пропилена составляет 70%, а концевые блоки гидрофильного оксида этилена находятся в непосредственном контакте с ПИО блоками. То есть, при формировании жесткого каркаса гибкоцепная составляющая заполняет внутреннее пространство каркаса с преимущественной локализацией на поверхности пустот полипропиленоксидной составляющей Л4230. При увеличении или уменьшении

содержания Gl-POSS вне критической области разрушает иерархическую надмолекулярную структуру и ведет к соответствующим изменениям поверхностно-активных свойств ОБС-Gl-POSS.

Для того, чтобы оценить особенности порообразования были проведены измерения водопоглощения образцов ОБС-Gl-POSS. Было установлено, что геометрические размеры образцов ОБС-Gl-POSS, набравших предельное количество воды, не изменялись. Это означает то, что вода заполняет пустоты, не занимая межцепное пространство.

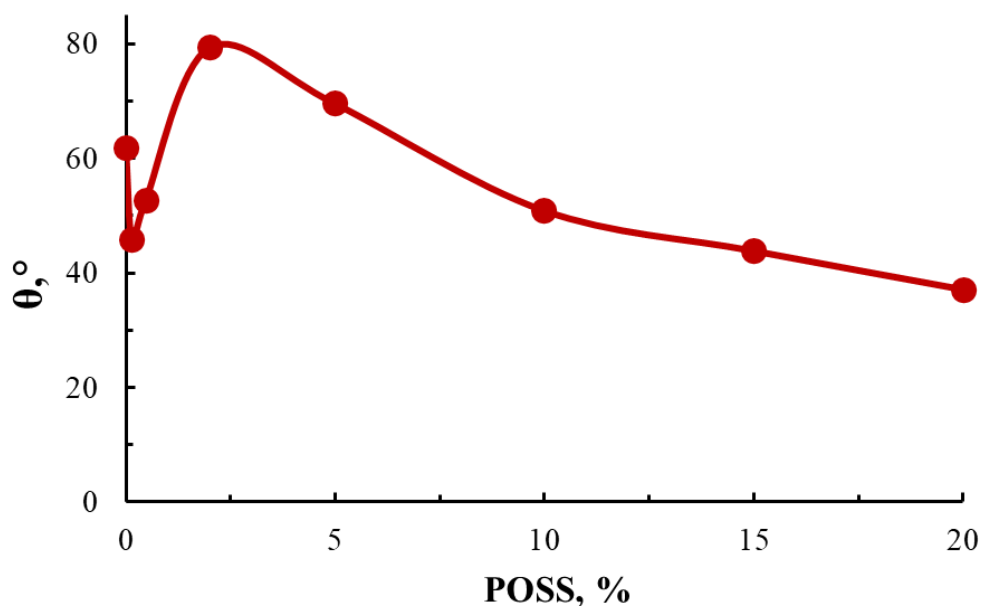


Рисунок 3.34 – Зависимость краевого угла смачивания водой пленочных образцов ОБС-Gl-POSS в зависимости от содержания Gl-POSS

Морфология поверхности ОБС-Gl-POSS была изучена методом АСМ (рис. 3.35). Было обнаружено наличие значительных углублений, которые были определены как поры округлой формы. Видимая зернистая структура свидетельствует о признаках формирования надмолекулярной структуры. Размер пор измеряли с помощью порометра вытеснения газ-жидкость POROLUXTM 500 в описанных выше условиях до 15 нм. Максимальный размер пор составляет менее 9 нм для диапазона 0,1–2 мас.% Gl-POSS и менее 6 нм для диапазона 5–8 мас.% Gl-POSS.

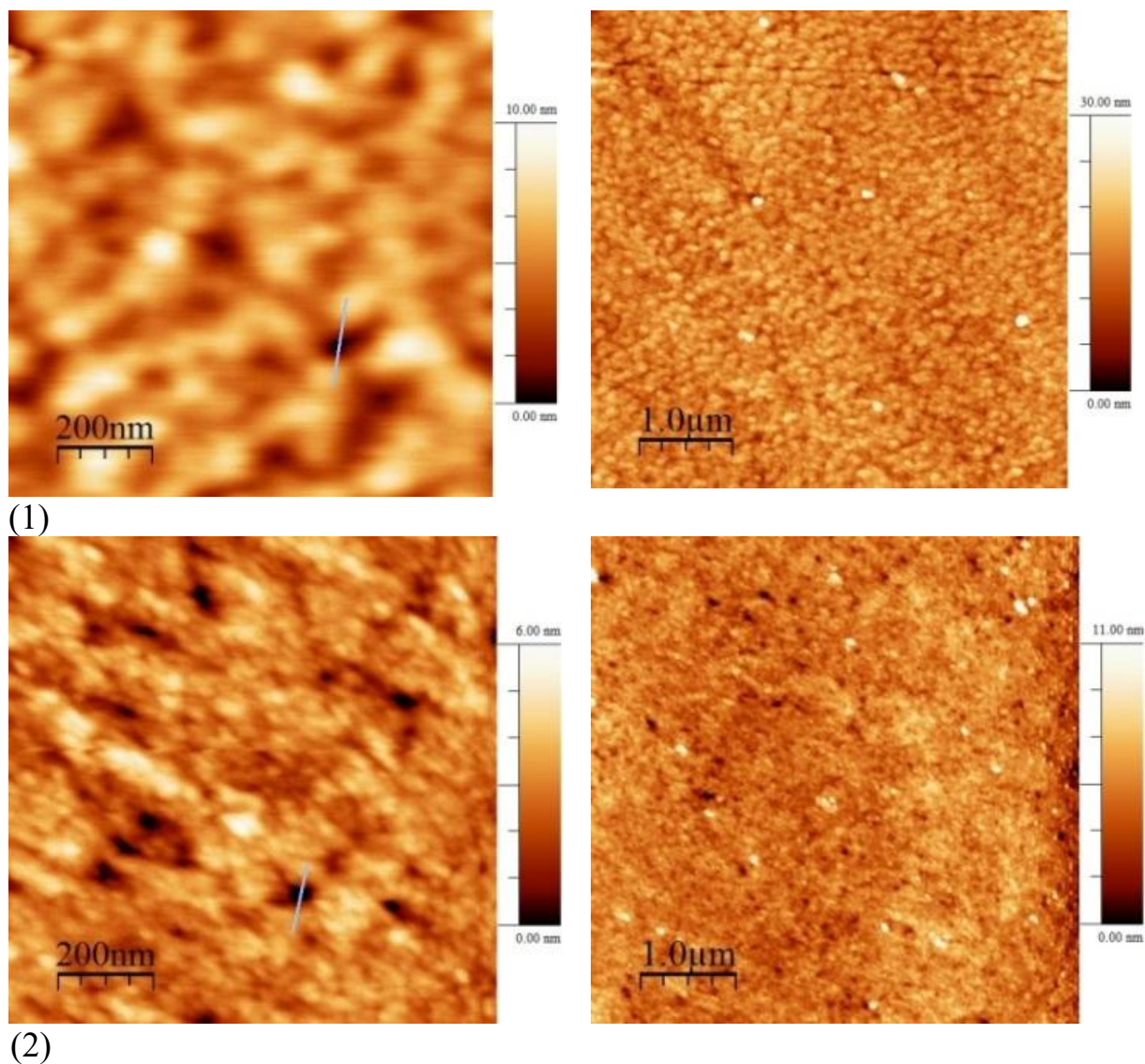


Рисунок 3.35 - Изображения морфологии поверхности полученные с помощью АСМ для ОБС-GI-POSS при содержании GI-POSS: 2 (1) и 8 (2), мас.%

Представлялось целесообразным представить в графическом виде зависимость водопоглощения от содержания в полимере GI-POSS (рис. 3.36).

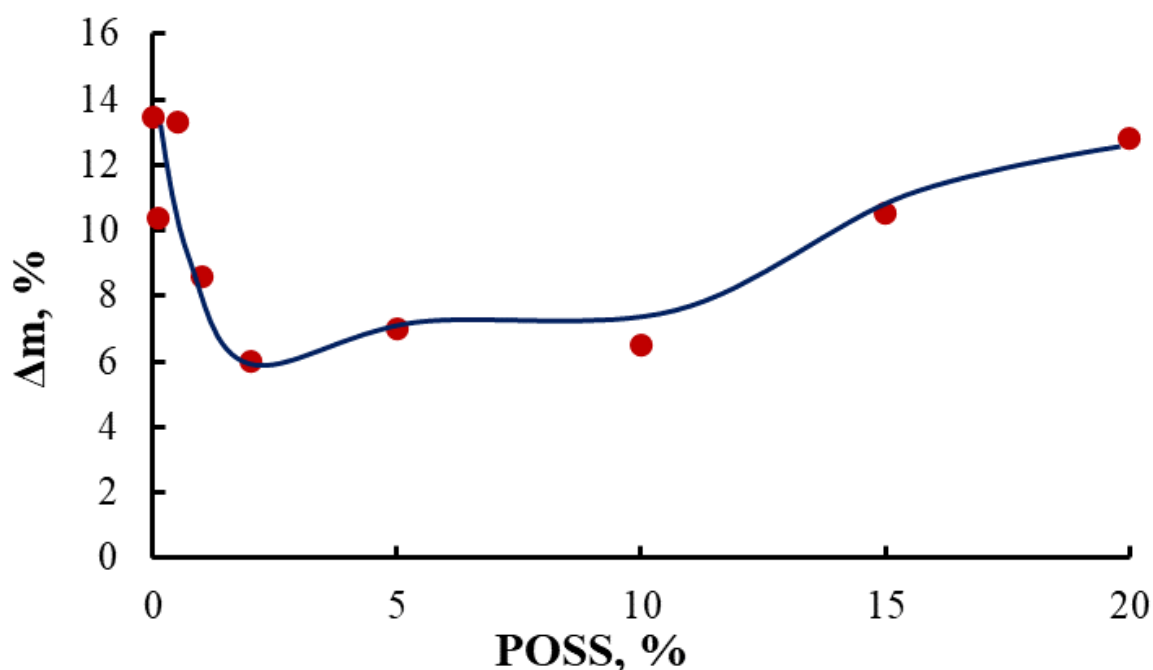


Рисунок 3.36 – Зависимость предельной степени водопоглощения полимерных образцов ОБС-Gl-POSS в зависимости от содержания Gl-POSS

В соответствии с рисунком 3.36 значения предельной степени водопоглощения ОБС-Gl-POSS зависят от содержания Gl-POSS. Наблюдается корреляция между представлениями о химическом строении внутренней поверхности пустот, сделанными с использованием измерений краевого угла смачивания, температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и водопоглощения.

Так, в области содержания Gl-POSS при которой формируется наиболее регулярная надмолекулярная структура ОБС-Gl-POSS, наблюдаются наименьшие предельных значений водопоглощения. Это обстоятельство отражает термодинамические проблемы, с которыми сталкиваются молекулы воды как в процессе первичной сорбции, так и продвижения их в полости пор, покрытых гидрофобными полипропиленоксидными блоками.

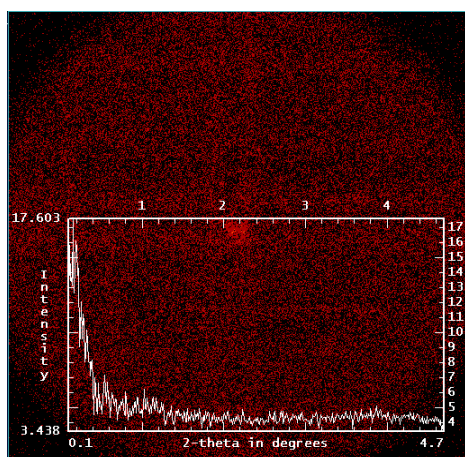
3.2.4 Исследование ОБС-GI-POSS с использованием рентгеноструктурного анализа

Данные рентгенофазового анализа образцов полимеров с различным содержанием GI-POSS свидетельствуют об отсутствии в них кристаллических фаз и аморфном состоянии образцов, что позволяет предположить, что ассоциации молекул GI-POSS в нанокристаллиты не происходит.

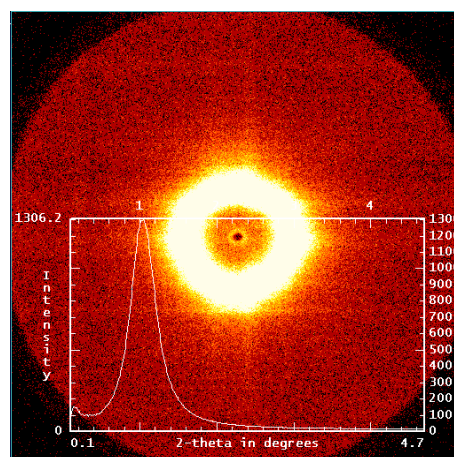
Малоугловое рентгеновское рассеяние полимеров различного состава указывает на микрофазовое разделение жестких и гибких компонентов в этих системах и образование упорядоченных супрамолекулярных систем паракристаллического типа. В этом случае двумерные картины соответствуют рассеянию на изотропных системах, о чем свидетельствует равномерное распределение интенсивности вокруг первичного рентгеновского пучка (рис. 3.37). Для сравнения на рисунке также показано фоновое рассеяние.

На рисунке 3.38 представлены одномерные кривые малоуглового рассеяния для полимеров с различным содержанием GI-POSS, полученные путем интегрирования двумерных картин. Анализ кривых рассеяния указывает на близкий характер углового распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для всех образцов. Это обстоятельство, в свою очередь, может свидетельствовать об отсутствии существенных структурных изменений в образцах.

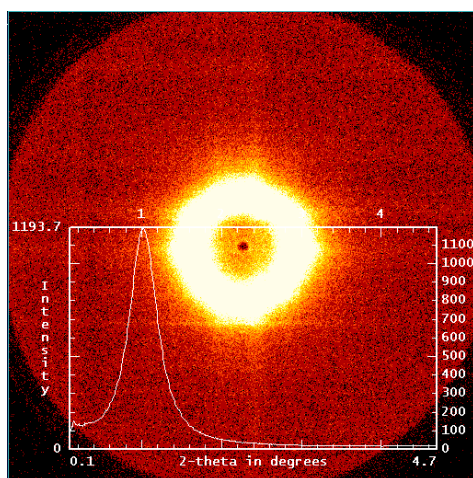
Интерференционные пики свидетельствуют о структурном упорядочении образцов, т.е. о наличии доменов и их упорядоченном расположении в объеме образцов. Параметры такого упорядочения достаточно близки для всех исследованных образцов. Параметры паракристаллической решетки d в исследованных образцах (расстояние между центрами доменов) лежат в диапазоне 85,3 – 82,0 Å. Для полимера с содержанием GI-POSS 5 мас.% параметр d заметно меньше и равен 79,1 Å. Оценка средних размеров областей паракристаллического упорядочения (Long range order) приводит к значению 273,1 Å для полимера с содержанием GI-POSS 5 мас.% и к диапазону 330,2 - 371,8 Å для остальных образцов.



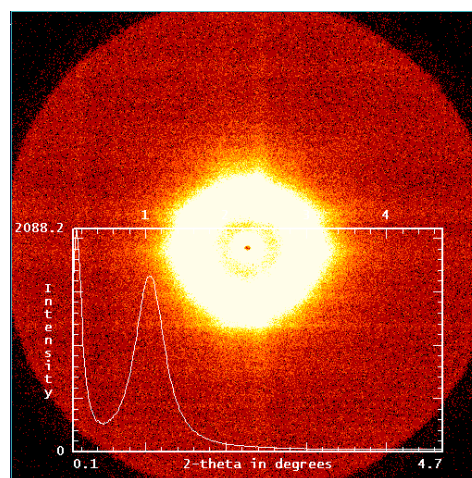
а



б



в



г

Рисунок 3.37 - Двумерные картины малоуглового рассеяния (время набора данных 6000 сек): (а) фоновое рассеяние и образцы ОБС-GI-POSS с содержанием GI-POSS 0,1 (б), 10 (в) и 15 (г) мас.%

Характерной особенностью картины рассеяния образца ОБС-GI-POSS с наибольшим содержанием GI-POSS (15 мас.%) является интенсивное рассеяние в области наименьших углов (рис. 3.37 г), что обусловлено, прежде всего, присутствием крупных неоднородностей, размеры которых приближаются к верхнему пределу измеряемых данным методом значений (10 - 800 Å).

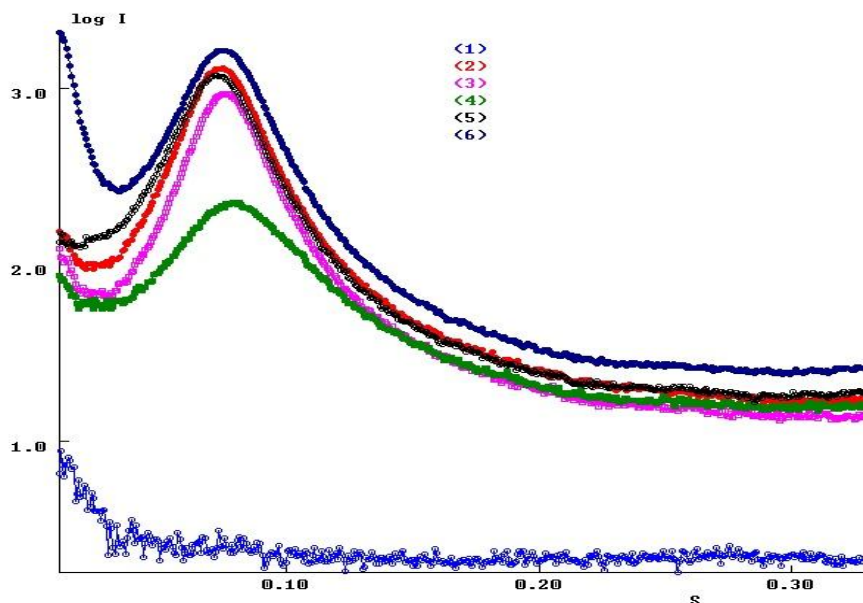
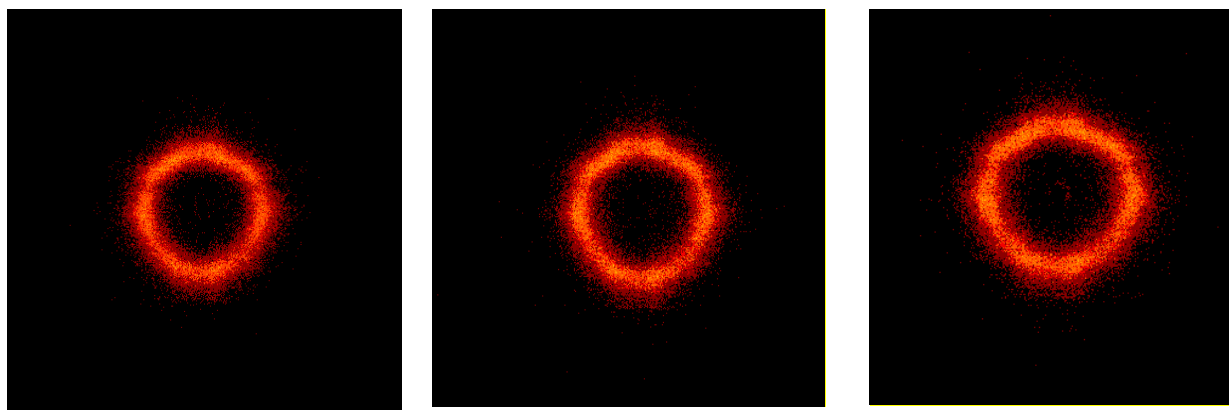


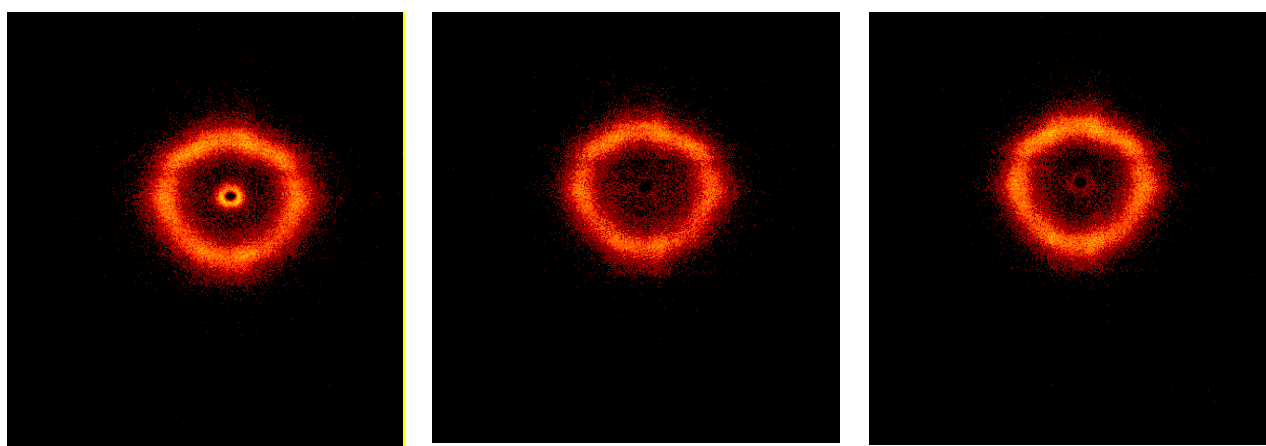
Рисунок 3.38 - Малоугловые кривые, полученные в результате интегрирования двумерных картин рассеяния при 23 °С (в логарифмическом масштабе): фоновое рассеяние (1) и для образцов ОБС-Gl-POSS с содержанием Gl-POSS: 0,1 (2), 0,5 (3), 5 (4) 10 (5) и 15 (6) мас.%. Вектор рассеяния $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, Å⁻¹; $\lambda = 1,5418\text{Å}$ — длина волны рентгеновского луча

Учитывая принцип Бабинне, с равным правом под этими неоднородностями можно понимать не только более плотные (по сравнению с матрицей) домены, но и пустоты – поры. Однако в случае наличия таких пор рассеяние от них должно исчезнуть в случае уменьшения контраста при их заполнении чем-либо, например, растворителем или водой. Для проверки этой гипотезы все образцы выдерживали в воде в течение нескольких часов и повторяли с ними малоугловые рентгеновские эксперименты, результаты которых показаны на рисунке 3.39 для двух образцов.

Для каждого из образцов показаны три двумерные картины МУРР, соответствующие исходному состоянию образцов ОБС-Gl-POSS, набухшему состоянию и после 2-дневной выдержки образцов в комнатных условиях. Можно отметить, что для образца ОБС-Gl-POSS с наибольшим содержанием Gl-POSS (15 мас.%) наблюдается необратимое исчезновение рассеяния в области наименьших углов, что в некоторой степени подтверждает предположение о наличии пустот в этом образце (Рис. 3.39).



а

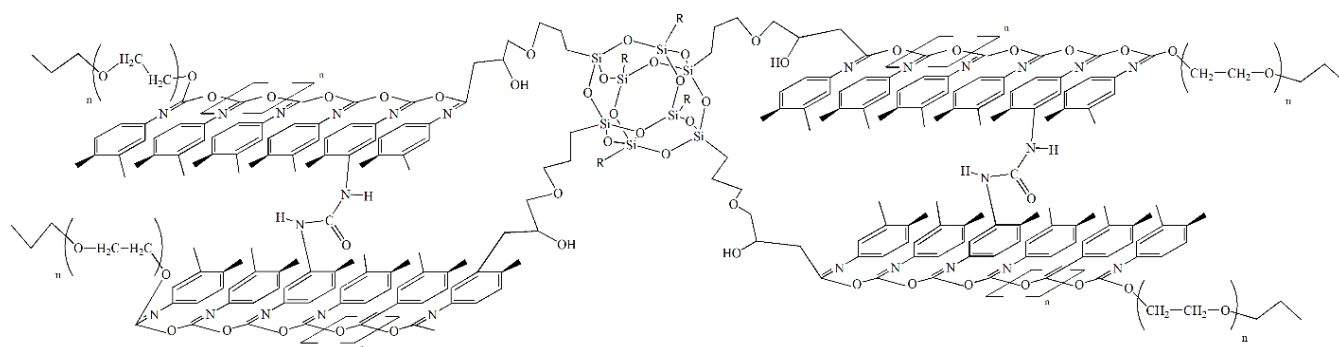


б

Рис. 3.39. Двумерные сканы малоуглового рассеяния образцов ОБС-Gl-POSS с содержанием Gl-POSS: 0,1 мас.% (а) и 15 мас.% (б), полученных до набухания, после набухания в воде и после 2-дневного хранения при комнатной температуре (высушенный). Время сбора данных для каждого эксперимента составляет 1000 с

Анализ данных образцов ОБС-Gl-POSS, полученных до набухания, после набухания в воде и после отстаивания в комнатных условиях, позволил подтвердить выводы, основанные на результатах физико-механических испытаний. Так, для образцов ОБС-Gl-POSS характерно формирование каркаса за счет наличия доменов и объемных фрагментов, соединяющих их. Поглощение воды исследуемыми образцами осуществляется в пустоты и не приводит к нарушению каркасной надмолекулярной структуры за счет жесткости и преимущественного вклада в ее образование химических, а не межмолекулярных связей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ПИО блоки являются ключевым элементом макромолекулярной архитектуры исследованных полимеров. Благодаря этому домены стабильны при высоких температурах и это позволяет предположить, что наряду с мочевиной, образующейся в результате реакции изоцианатных групп *орто*-положения 2,4-ТДИ, полиизоцианатные блоки ацетальной природы стабилизируются и за счёт химического связывания GI-POSS согласно схеме:



3.2.5 Исследование газотранспортных свойств ОБС-GI-POSS

Значения проницаемости для мембран ОБС-GI-POSS с различным содержанием GI-POSS, полученные при 1,1 бар и температуре окружающей среды представлены в таблице 3.7. Образцы практически непроницаемы для молекул азота, обеспечивая сравнительно высокие значения проницаемости для аммиака. Образцы ОБС-GI-POSS также проницаемы для инертных газов (N_2 , H_2) и аммиака. Изменения макромолекулярной и надмолекулярной структуры отражаются в значениях проницаемости инертных газов и аммиака и, соответственно идеальной селективности (табл. 3.8).

Таблица 3.7 - Коэффициенты проницаемости (Р, Баррер) для ОБС-Gl-POSS, измеренные при 1,1 бар

[Gl-POSS] мас. % Газ	0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	8,0
N ₂	3,1±0,4	1,5±0,2	1,8±0,3	1,9±0,3	95±9	102±8	120±7
H ₂	4,7±0,6	8,1±0,9	32,6±3	49±5	42±4	54±5	120±8
NH ₃	489±20	716±22	841±25	1032±21	434±17	528±21	210±11

Таблица 3.8 - Идеальная селективность системы аммиак/газ для ОБС-Gl-POSS, измеренная при 1,1 бар

[Gl-POSS], мас. %	NH ₃ /H ₂	NH ₃ /N ₂
0	104±13	158±22
0,1	88±10	477±73
0,5	26±3	467±72
1,0	21±2	543±77
2,0	10,3±1,1	4,6±0,4
5,0	9,9±0,9	5,2±0,5
8,0	1,80±0,15	1,70±0,14

Полученные коэффициенты диффузии (табл. 3.9) хорошо согласуются с кинетическими диаметрами молекул H₂ и NH₃, которые составляют 2,89 и 2,6 Å соответственно, за исключением образца ОБС-Gl-POSS с содержанием [Gl-POSS] = 2,0 мас.%. Коэффициенты диффузии H₂ увеличиваются с увеличением Gl-POSS в образцах, в то время как коэффициент диффузии NH₃ остается тем же (около 3,8 м²·с⁻¹), за исключением ОБС-Gl-POSS 1 мас.% (5,9 м²·с⁻¹). Тем не менее, высокая скорость проницаемости аммиака в основном определяется его скоростью сорбции в исследованных образцах, значение которой увеличивается с повышением содержания Gl-POSS. Дальнейшее увеличение содержания Gl-POSS приводит к снижению как сорбции, так и проницаемости (табл. 3.10). Коэффициенты сорбции

H_2 сравнительно низкие из-за отсутствия взаимодействия с материалом мембраны. В свете вышеизложенного, высокая селективность системы NH_3/H_2 определяется, главным образом, сорбционной способностью образцов. Что касается азота, то его коэффициент диффузии должен быть меньше, поскольку кинетический диаметр молекулы азота составляет 3,64 Å.

Таблица 3.9 - Коэффициенты диффузии ($D \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) для ОБС-GI-POSS

[GI-POSS] мас. % Газ	0	0,1	0,5	1,0	2,0
N_2	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
H_2	n/d	$2,2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,8$
NH_3	n/d	$3,90 \pm 0,13$	$3,80 \pm 0,13$	$5,90 \pm 0,15$	$3,80 \pm 0,16$

n/d – не была определена

Таблица 3.10 - Коэффициенты сорбции ($S \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1}$) для ОБС-GI-POSS

[GI-POSS] мас. % Газ	0	0,1	0,5	1,0	2,0
N_2	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
H_2	n/d	$1,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,2$
NH_3	n/d	61 ± 3	74 ± 3	$58 \pm 1,9$	38 ± 2

n/d – не была определена

Разница в проницаемости контрольного образца и образцов, полученных при очень низком содержании GI-POSS (0,1–1,0 мас.%), обусловлена его участием в процессе реакции и свидетельствует о значительном влиянии кооперативных эффектов на формирование надмолекулярной структуры ОБС-GI-POSS. Молекулы азота практически не проходят через ОБС-GI-POSS-0,1, ОБС-GI-POSS-0,5 и ОБС-GI-POSS-1,0, а проницаемость аммиака увеличивается с ростом содержания GI-

POSS. Наиболее вероятной причиной этого является фрагментарность надмолекулярной структуры каркаса ОБС-GI-POSS, что затрудняет контакт между порами. Фрагменты каркаса чередуются с гибкоцепным компонентом, который образует собственную микрофазу вне зоны сегрегации доменов жестких сегментов. Неполярные молекулы H_2 и N_2 не проникают через гибкую цепь, и это объясняет их очень низкую проницаемость. Высокое значение проницаемости аммиака, напротив, обусловлено его полярностью и термодинамической совместимостью с Л4230. В результате молекулы аммиака диффундируют через слой гибкоцепного компонента. Предложенный механизм высокой проницаемости аммиака объясняет и отсутствие таких побочных эффектов, как пластификация мембраны, которая может происходить в цикле увеличения-уменьшения давления газа.

Выводы по разделу 3.2

1. На основе Л4230, 2,4-ТДИ и GI-POSS синтезированы органо-неорганические полимеры с каркасной надмолекулярной структурой.

2. С использованием ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено, что основным направлением протекающих реакций является полиприсоединение 2,4-толуилендиизоцианата к макроинициатору, сопровождающееся формированием ПИО блоков.

3. Исследованы физико-механические свойства полученных полимеров. Установлено, что при содержании GI-POSS в интервале 2-8 мас.% наблюдается многократный рост прочности на разрыв, сопровождающийся резким понижением удлинения при разрушающем напряжении, а при содержании GI-POSS в интервале концентраций 0-2 мас.% и 10-20 мас.% нарушается регулярность надмолекулярной архитектуры полимеров, сопровождающаяся уменьшением их прочности на разрыв и многократным увеличением удлинения при разрушающем напряжении.

4. Путем измерений температурных зависимостей тангенса угла механических и диэлектрических потерь, кривых термомеханического анализа, краевого угла смачивания, атомно-силовой микроскопии, порометрии и водопоглощения

установлено, что использование Gl-POSS в концентрационном интервале от 2 до 8 мас.% приводит к формированию каркасной макромолекулярной и надмолекулярной структуры полимеров и нанопор.

5. С использованием атомно-силовой микроскопии и порометрии установлено, что большинство пор в концентрационном интервале Gl-POSS от 0,1 до 2 мас.% имеют диаметр, менее 9 нм, а при содержании Gl-POSS 2-8 мас.% - менее 6 нм.

6. С использованием малоуглового рентгеновского рассеяния подтверждена доменная упорядоченная структура ОБС и наличие в их структуре пустот. Показано, что в зависимости от содержания Gl-POSS и, соответственно, особенностей надмолекулярной организации органо-неорганических блок-сополимеров параметры решетки составляют от 79 до 87 Å.

7. Образцы практически непроницаемы для молекул азота, обеспечивая сравнительно высокие значения проницаемости для аммиака. Образцы ОБС-Gl-POSS также проницаемы для инертных газов (N_2 , H_2) и аммиака. Изменения макромолекулярной и надмолекулярной структуры отражаются в значениях проницаемости инертных газов и аммиака и, соответственно идеальной селективности в парах NH_3/N_2 и NH_3/H_2 .

3.3 Синтез и исследование устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов [431,434,441,442,445]

Структура G1-POSS относится к силсесквиоксанам. В предыдущем разделе было показано, что эти соединения оказывают значительное воздействие на свойства ОБС. В связи с этим представляло интерес провести собственную разработку структур, содержащих центральное кубическое ядро SiO_2 , окружённое функциональными олигомерными разветвлениями. Основными соединениями для проведения реакции явились тетраэтоксисилан (ТЭОС) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). Использование ТЭОС предоставляет возможность получения кубического ядра SiO_2 , а при использовании АГМ-9 открывается возможность создания разветвлённых силсесквиоксановых структур. Основной и при этом трудно решаемой задачей в этом направлении является преодоление процессов самоконденсации этих продуктов в связи с высокой склонностью алкоксизамещённых производных кремнезёма к реакциям гидролиза и последующей конденсации образующихся при этом силанольных функциональных групп. Решающее значение для преодоления процессов конденсации имеет управление скоростью процесса путём подбора соответствующего катализатора, стадийности, времени и температурных условий проведения процесса.

3.3.1 Синтез и исследование строения PSiO_2C , получаемых на основе ТЭОС

Для получения устойчивых к самоконденсации кремнезёмных (SiO_2) каркасов (PSiO_2C) на основе тетраэтоксисилана – $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, были использованы полиэтиленоксид (ПЭО, $\text{MM}=400$) и полидиметилсилоксан (ПДМС, $\text{MM}=30000$). Для создания SiO_2 ядра проводилась реакция гидролиза тетраэтоксисилана латентной водой, присутствующей в ПЭО. В качестве щелочного катализатора был применён диэтиленгликолят калия (ДЭГ-К). Далее следовала поликонденсация образующихся силанольных групп. Оставшиеся не

гидролизированными $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ фрагменты подвергались реакции переестерификации полиэтиленоксидом (рис. 3.41).

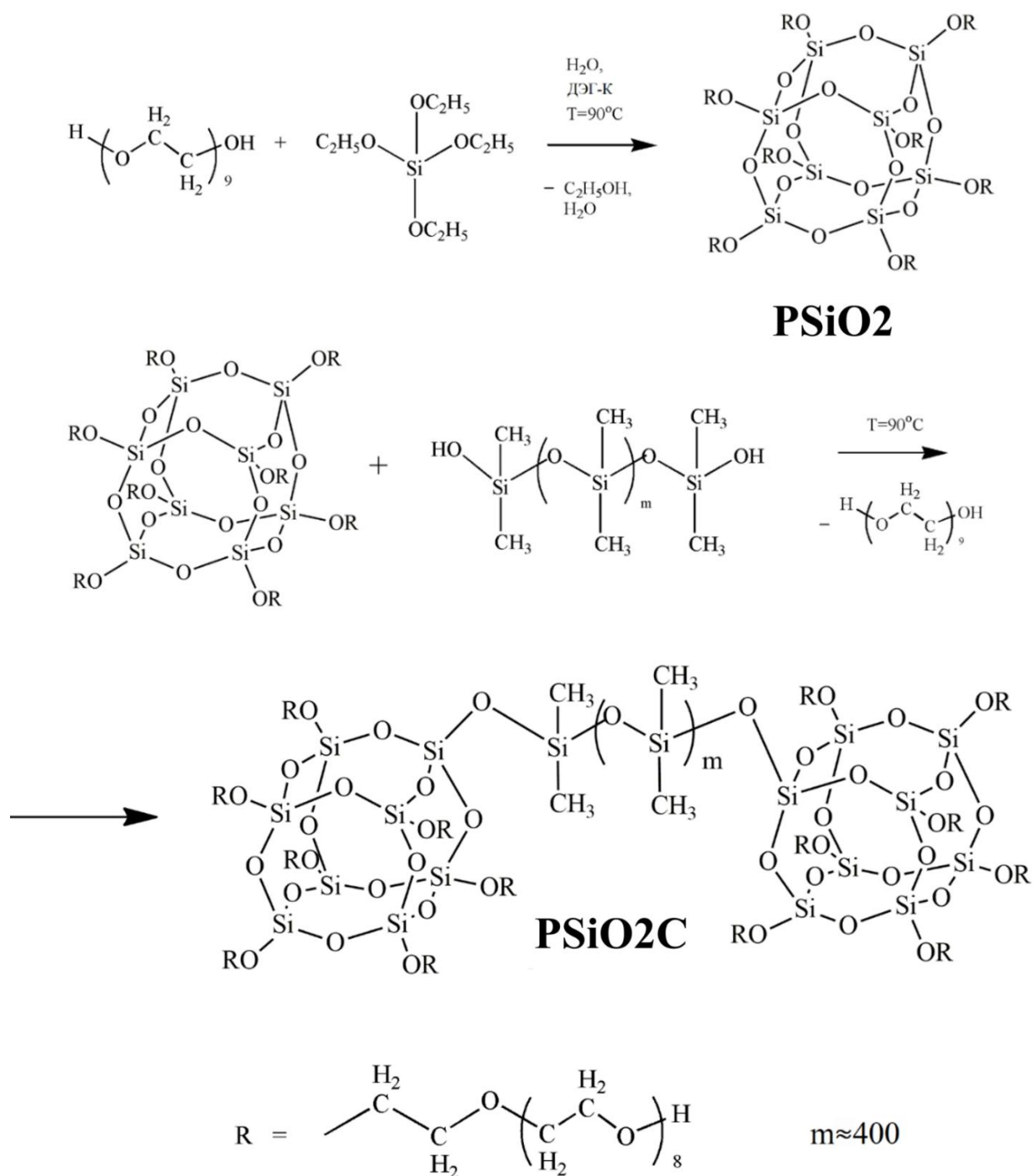


Рисунок 3.41 – Схема реакций, протекающих при формировании PSiO₂ и PSiO₂C

Основываясь на том обстоятельстве, что реакция переестерификации $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$ групп в составе ТЭОС посредством Si-OH , входящих в состав ПДМС по

своей природе необратима, полидиметилсилоксан вводился в реакционную систему по окончании формирования SiO_2 ядра. Выделяющийся $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в результате гидролиза ТЭОС удалялся путём непрерывного вакуумирования реакционной системы.

Для установления завершённости реакции согласно схеме, приведённой на рисунке 3.41 были использованы методы определения размера частиц с использованием динамического светорассеяния, определения поверхностно-активных свойств синтезируемых PSiO_2C , ИК-, ^{29}Si ЯМР и ^1H ЯМР спектроскопия, а также измерения с использованием СЭМ и ПЭМ изображений препарированной водной эмульсии PSiO_2C .

При использовании метода динамического светорассеяния предварительно были измерены размеры ПЭО и ПДМС. Оказалось, что благодаря ассоциативным взаимодействиям размеры частиц ПЭО в среде толуола находятся в области 450 нм, а для полидиметилсилоксана размер частиц не превышает 10 нм.

В то же время для продуктов PSiO_2 и PSiO_2C наблюдается кардинальное отличие картины распределения по размерам частиц от особенностей распределения, установленных для ПЭО и ПДМС. Так, наблюдается не менее трёх областей с содержанием частиц, отличающихся своими размерами. Основная доля частиц распределена в широком размерном интервале 60-400 нм с максимальным накоплением в области 150 нм, а образования, наблюдаемые при 10-30 нм характеризуются относительно низкой интенсивностью (рис.3.42). Относительно большие размеры частиц PSiO_2 и PSiO_2C и широкое их распределение может являться следствием ассоциативных взаимодействий с участием полиэтиленоксидных ответвлений. Отсутствие стерических и термодинамических препятствий в структуре PSiO_2 в отличие от структуры PSiO_2C , содержащей полидиметилсилоксановые ответвления приводит к возможной агрегации части PSiO_2 как за счёт ассоциативных взаимодействий, так и объединения частиц до размеров 5000 нм в результате поликонденсационных процессов с участием высвобождаемых в результате гидролиза силанольных групп.

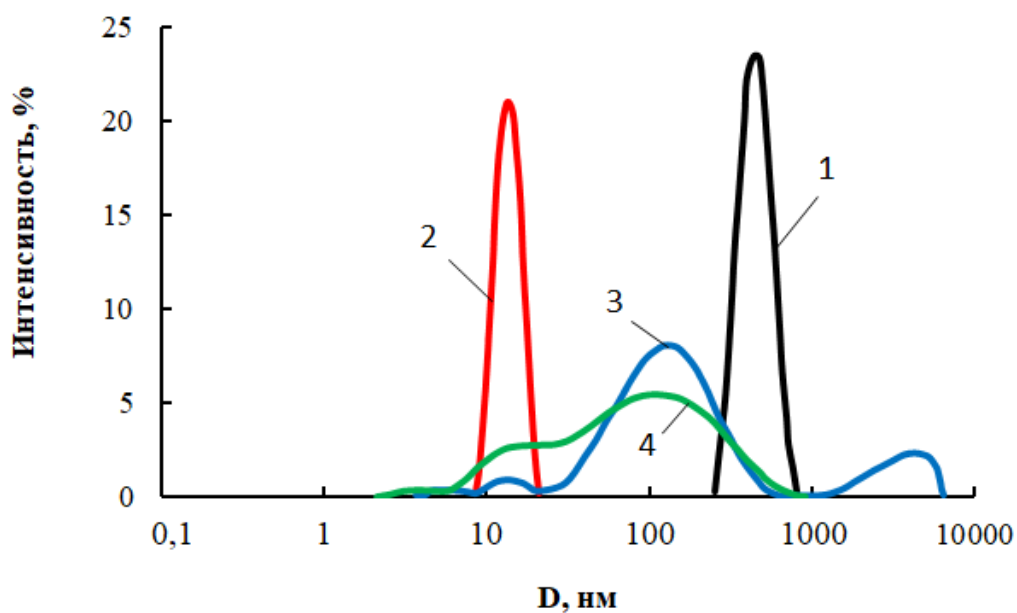


Рисунок 3.42 – Распределение частиц по размерам для ПЭО (1), ПДМС (2), PSiO₂ (3) и PSiO₂C (4) в толуоле

Для ТЭОС, ПДМС, PSiO₂ и PSiO₂C были измерены спектры ¹H ЯМР и ²⁹Si ЯМР. Согласно рисунку 3.43 на ¹H ЯМР спектре ТЭОС присутствуют триплеты с химическим сдвигом $\delta = 1,224$ м.д., соотнесённые с протонами метильных групп и химическом сдвиге $\delta = 3,84$ м.д., обусловленном протонами метиленовых групп.

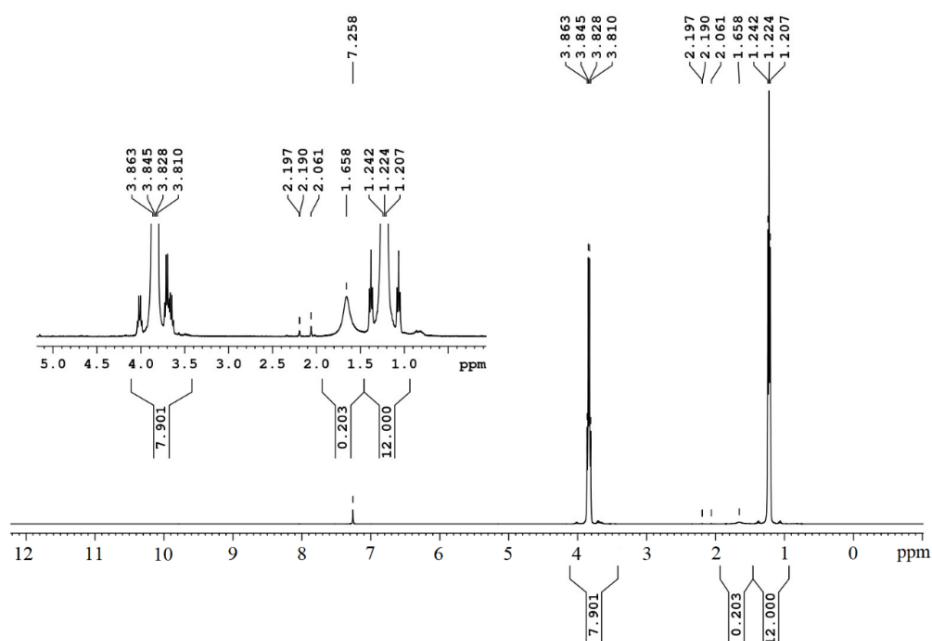


Рисунок 3.43 – ¹H ЯМР спектр тетраэтоксисилана

На спектре ^1H ЯМР, измеренном для ПДМС, наблюдается резонансный сигнал с химическим сдвигом $\delta = 0,066$ м.д., соответствующим протонам метильных групп в составе структурного фрагмента $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ (рис. 3.44).

В то же время на спектре ^1H ЯМР, измеренном для PSiO₂ и приведённом на рисунке 3.45, практически исчезает резонансный сигнал с $\delta=1,224$ м.д. протонов метильных групп тетраэтоксисилана. На этом же спектре присутствует резонансный сигнал с химическим сдвигом $\delta = 3,7\text{-}3,5$ м.д. протонов метиленовых групп в составе этиленоксидных структурных элементов ПЭО. Кроме того, на спектре ^1H ЯМР PSiO₂C присутствуют сигналы с низкой интенсивностью соответствующие не прореагировавшему тетраэтоксисилану.

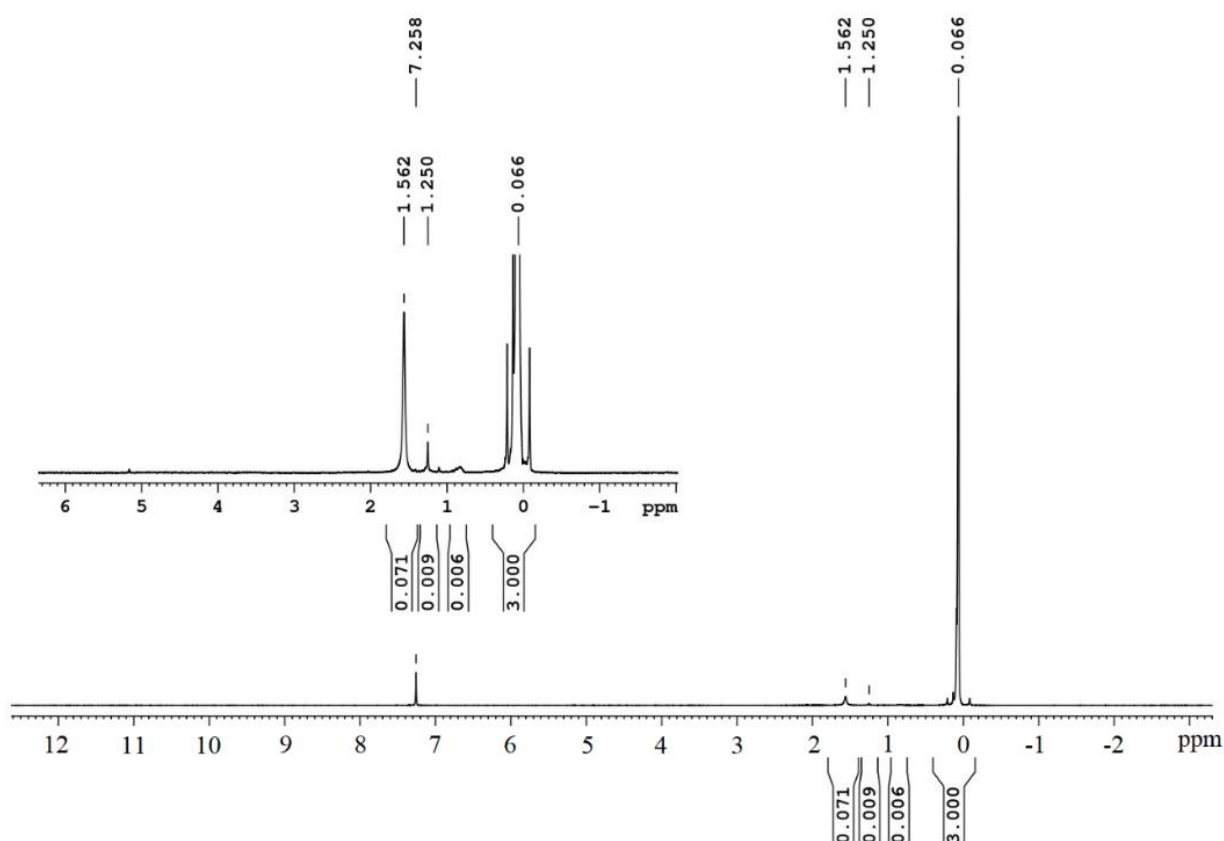


Рисунок 3.44 – ^1H ЯМР спектр полидиметилсилоксана

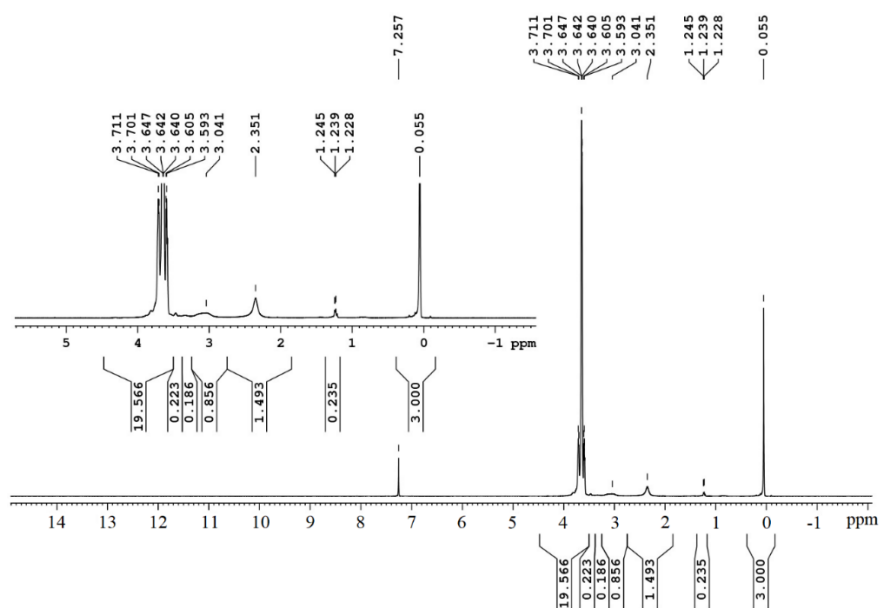


Рисунок 3.45 – ^1H ЯМР спектр PSiO_2C

Далее рассмотрены ^{29}Si ЯМР спектры тетраэтоксисилана (рис. 3.46) и полидиметилсилоксана (рис. 3.47). Согласно рисунку 3.46 на спектре ^{29}Si ЯМР, измеренного для ТЭОС, присутствует сигнал с относительной низкой интенсивностью при $\delta = -81,963$ м.д.

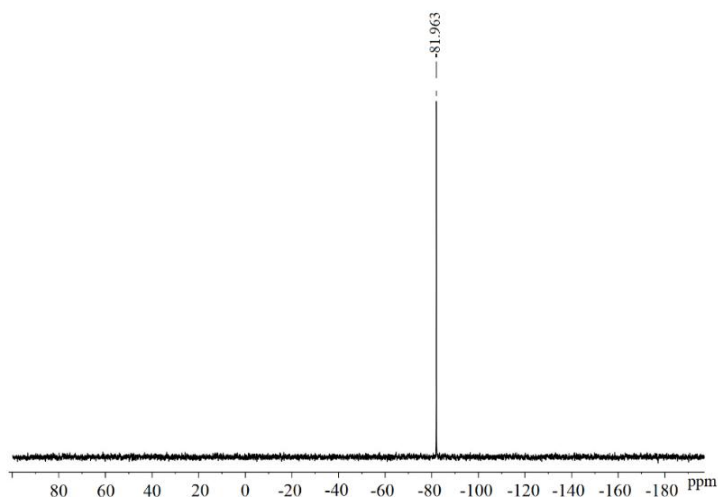


Рисунок 3.46 – ^{29}Si ЯМР спектр тетраэтоксисилана

На спектрах ^{29}Si ЯМР, измеренных для ПДМС (рис. 3.47), присутствует резонансный сигнал с химическим сдвигом $\delta = -21,920$ м.д.

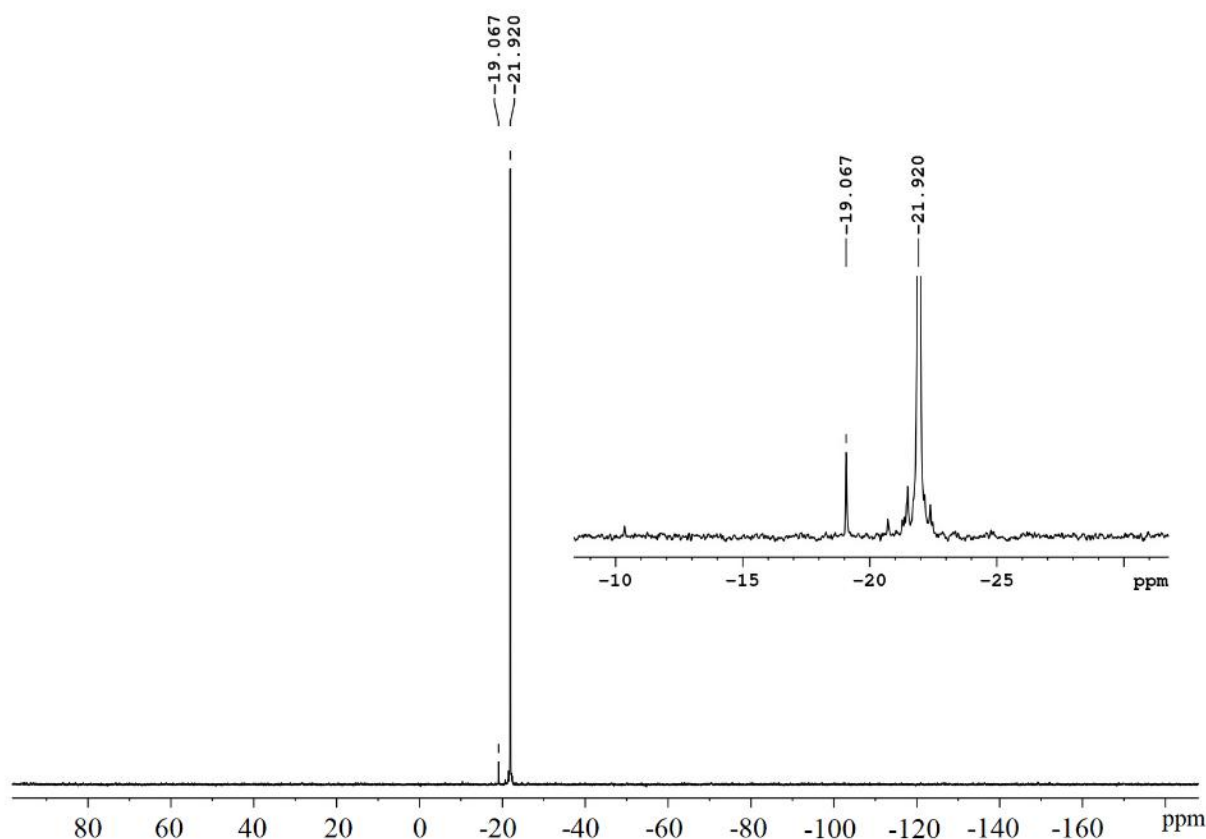


Рисунок 3.47 – ^{29}Si ЯМР спектр полидиметилсилоксана

Измерены также спектры ^{29}Si ЯМР для PSiO_2 (рис. 3.48). Была обнаружена низкая интенсивность резонансных сигналов с химическим сдвигом $\delta = -82$ м.д., которая подтверждает практическое отсутствие тетраэтоксисилана в составе PSiO_2C и, соответственно, завершённость реакции, представленной на схеме рисунка 3.41. Существование резонансного сигнала с химическим сдвигом $\delta = -108$ м.д. указывает на существование в структуре PSiO_2 производного SiO_2 кубической структуры. Это обстоятельство также подтверждает протекание реакции в соответствии со схемой, представленной на рисунке 3.41.

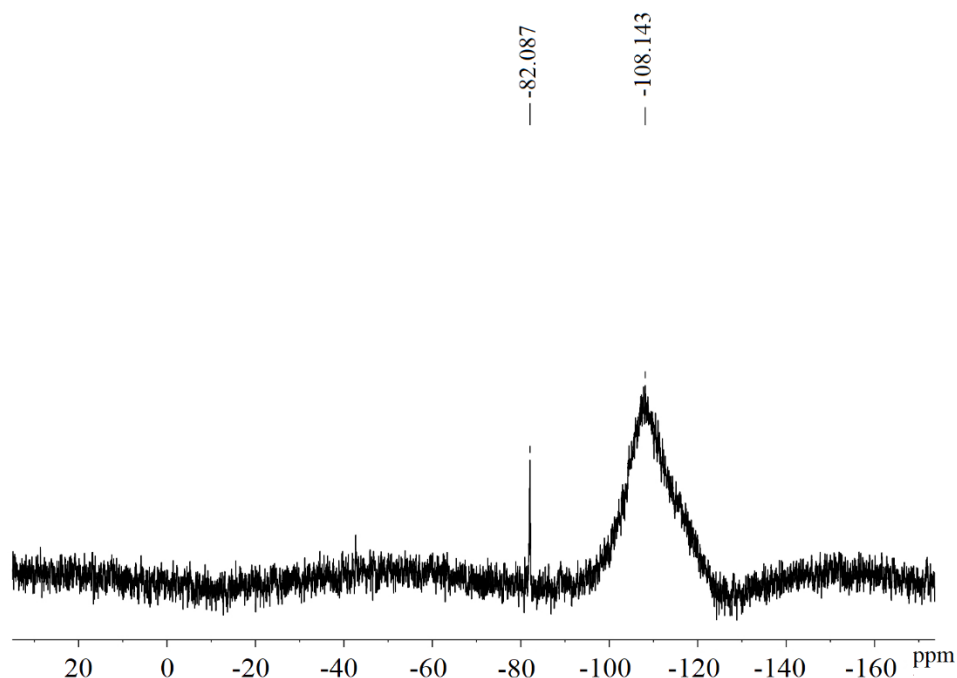


Рисунок 3.48 – ^{29}Si ЯМР спектр PSiO_2

Разработанные устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы и используемые в их синтезе реагенты были также исследованы с использованием ИК-спектроскопии. Для исходного тетраэтоксисилана на ИК-спектре обнаруживаются полосы при 965 см^{-1} , которые являются аналитическими для Si-O связи, входящей в состав структурного фрагмента Si-O-C. На этом же спектре присутствуют обусловленные валентными колебаниями связи O-C полосы при 1075 и 1102 см^{-1} . В свою очередь, связь O-C входит в состав структурного фрагмента Si-O-C тетраэтоксисилана.

На ИК-спектре полидиметилсилоксана можно увидеть характерные для этого класса гетероцепных полимеров аналитические полосы. Так, обнаруживается полоса при 1010 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи Si-C в составе структурного фрагмента Si-CH₃. Полосы, обусловленные валентными колебаниями связи Si-O в составе структурного фрагмента Si-O-Si проявляются при 1070 см^{-1} (рис. 3.49).

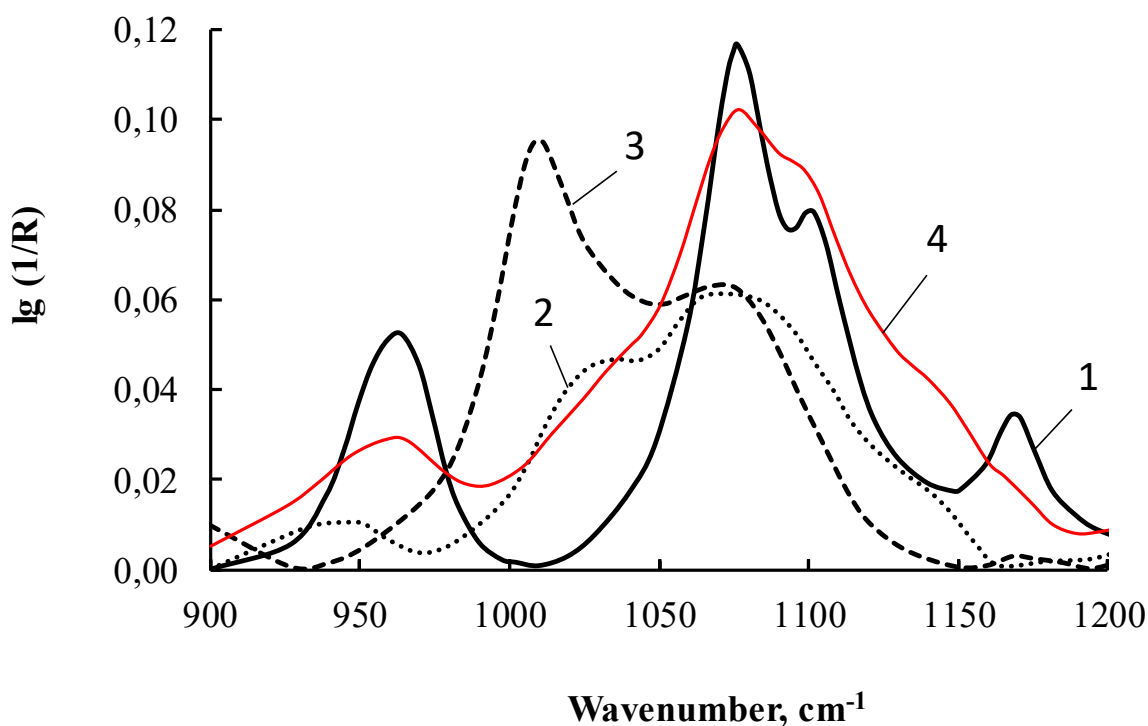


Рисунок 3.49 – ИК-спектры для ТЭОС (1), ПЭО (2), ПДМС (3) и PSiO₂C (4)

Далее было проведено сравнение расположения и формы аналитических полос Si-C, Si-O и C-O связей, обнаруженных на ИК-спектрах для исходных ТЭОС и ПДМС с аналогичными аналитическими полосами, обнаруженными для продукта PSiO₂C. Оказалось, что расположение и форма аналитической полосы в области 965 см⁻¹, характеризующая связь Si-O в составе структурного фрагмента Si-O-C для PSiO₂C и тетраэтоксисилана проявляют значительное отличие. ИК-спектр в этой области для PSiO₂C расширен в сравнении с ИК-спектром ТЭОС и наиболее вероятно является суперпозицией наложения полос 950 и 965 см⁻¹. О существовании SiO₂ ядра в структуре PSiO₂C в наиболее характерной для него кубической форме можно судить по описанному в литературе плечу в области 1140 см⁻¹. Согласно известным исследованиям, в этой области ИК-спектра проявляются валентные колебания связи Si-O в составе Si-O-Si кубической конфигурации SiO₂ ядра.

О том, что в структуре PSiO₂C присутствуют полиэтиленоксидные ответвления можно судить по аналитическим полосам при 1075 и 1100 см⁻¹, характерным для связи O-C, входящей в состав структурного фрагмента Si-O-C. В

отличие от ИК-спектра исходного тетраэтоксисилана полоса при 1102 см^{-1} сместилась до 1100 см^{-1} с небольшим изменением её интенсивности.

3.3.2 Исследование поверхностно-активных свойств PSiO₂ и PSiO₂C

Особенность строения PSiO₂ предполагает присутствие в составе SiO₂ ядра полиэтиленоксидных ответвлений, являющихся по своей природе неионогенными ПАВ. В случае PSiO₂C наряду с гидрофильным ПЭО в составе этого продукта присутствуют также гидрофобные полидиметилсилоксановые ответвления. То есть как PSiO₂C, так и PSiO₂ могут проявлять способность к мицеллообразованию. Исследование поверхностно-активных свойств позволяет исследовать способность PSiO₂C и PSiO₂ к процессам самоорганизации, отражая особенности их строения. К примеру, при исследовании поверхностно-активных свойств амфифильных соединений имеет значение критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Чем больше размеры таких соединений, тем выше их ККМ.

Согласно измерениям концентрационных зависимостей поверхностного натяжения в воде, приведённым на рисунке 3.50, полиэтиленоксид проявляет слабые поверхностно-активные свойства и, судя по относительно высокому значению ККМ, присутствует в воде в виде крупных ассоциативных образований. Для PSiO₂ характерным является высокое значение ККМ и ступенчатый характер кривой концентрационной зависимости поверхностного натяжения. Полученная зависимость отражает иерархический характер построения агрегатов PSiO₂ и возможность образования частиц различающегося строения.

На закономерности проявления концентрационных зависимостей поверхностного натяжения в воде для PSiO₂C оказывает влияние содержание в составе этих продуктов полидиметилсилоксановой составляющей. Так, ожидаемо по мере повышения содержания ПДМС в составе значения поверхностного натяжения падают (рис. 3.50).

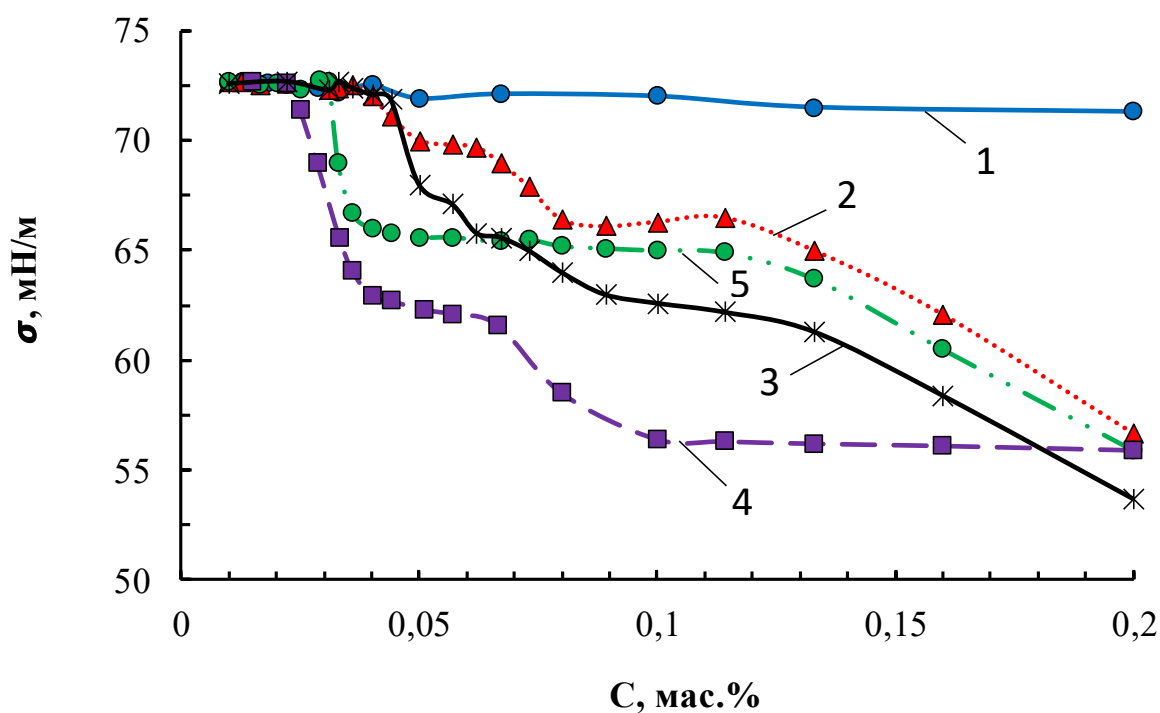


Рисунок 3.50 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения в воде для ПЭО (1), PSiO₂ (2) и PSiO₂C, полученных при содержании [ПДМС] = 1 (3), 6 (4), 22 (5) мас.%

Полученные результаты согласуются с измерениями размеров частиц, приведённых в разделе 3.3.3 (рис.3.42). Было показано, что благодаря ассоциативным взаимодействиям размеры частиц ПЭО являются относительно крупными, достигая 450 нм, а само распределение по размерам узкое. Для продуктов PSiO₂ и PSiO₂C наблюдается не менее трёх областей, отличающихся своими размерами. Было также отмечено, что отсутствие стерических и термодинамических препятствий в структуре PSiO₂ в отличие от структуры PSiO₂C, содержащей полидиметилсилоксановые ответвления приводит к возможной агломерации части PSiO₂ как за счёт ассоциативных взаимодействий, так и объединения частиц до размеров 5000 нм.

На основе проведённых исследований схема образования PSiO₂C и их агрегатов в воде представлена следующим образом (рис. 3.51):

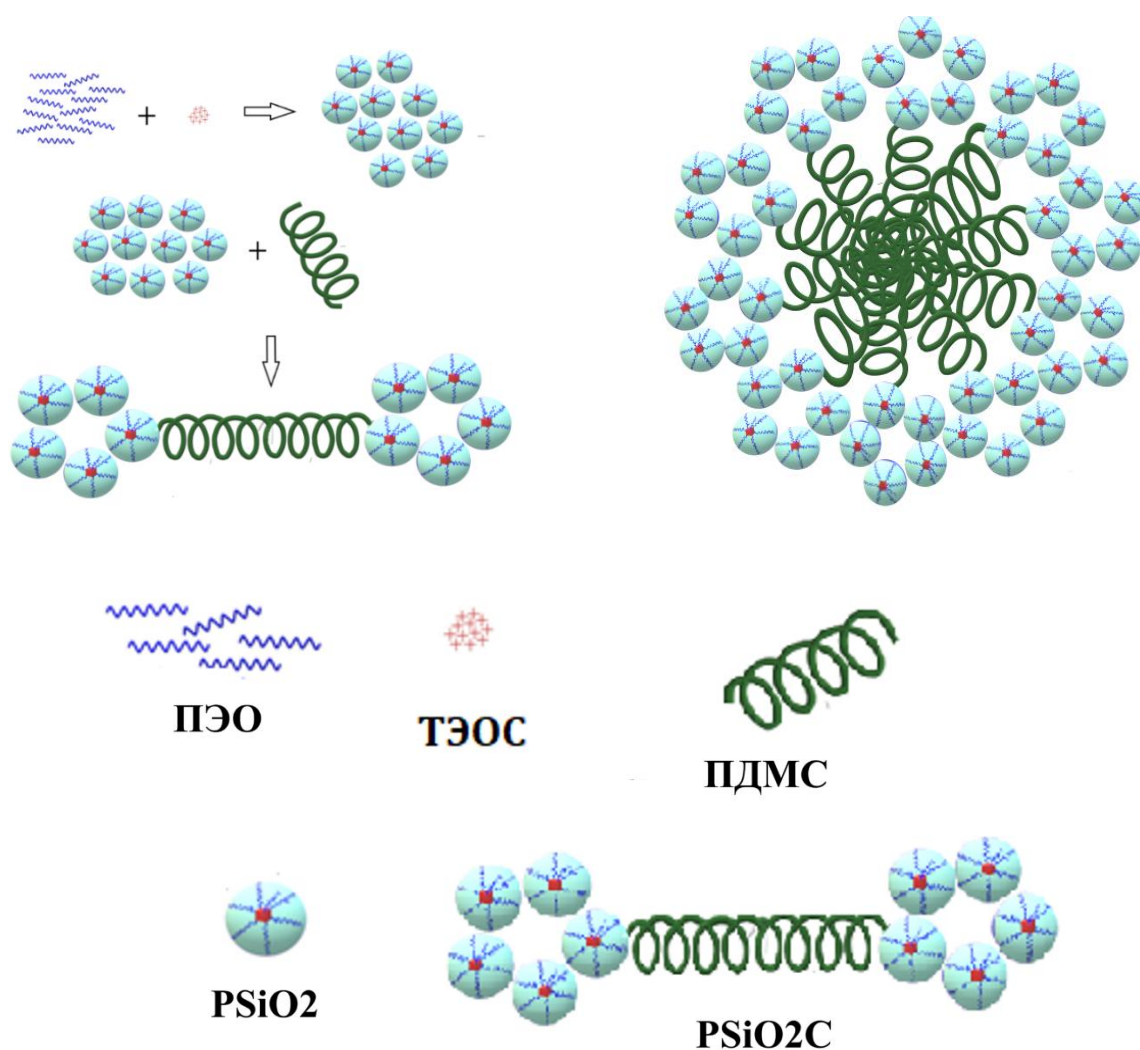
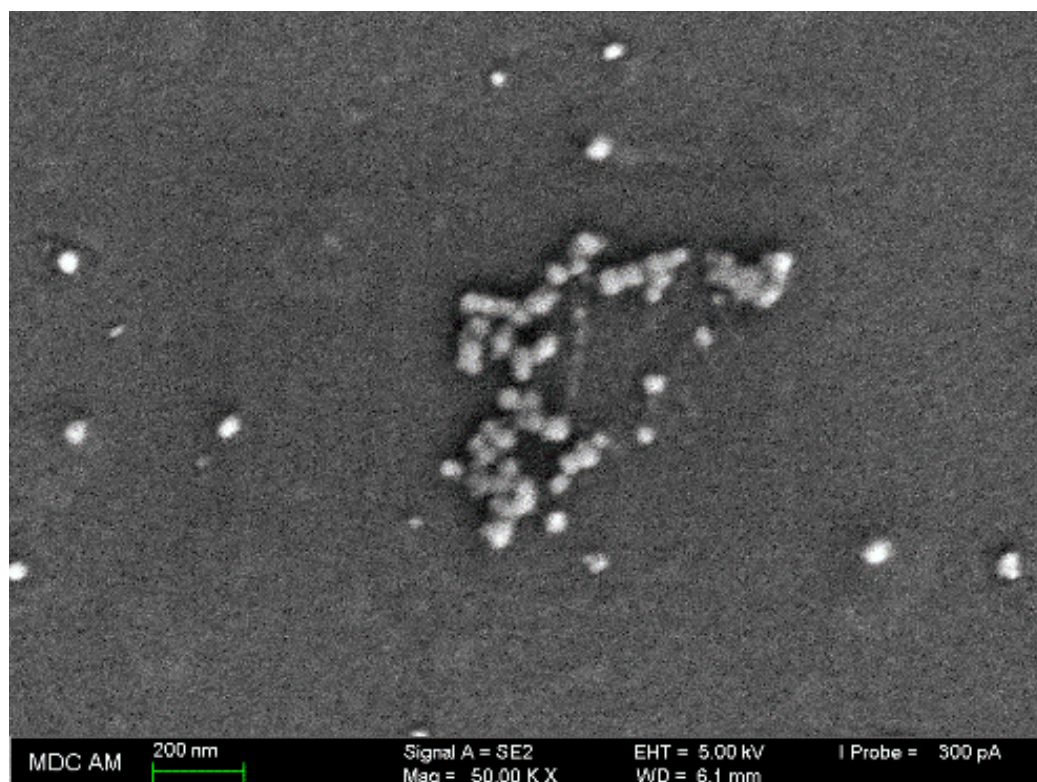
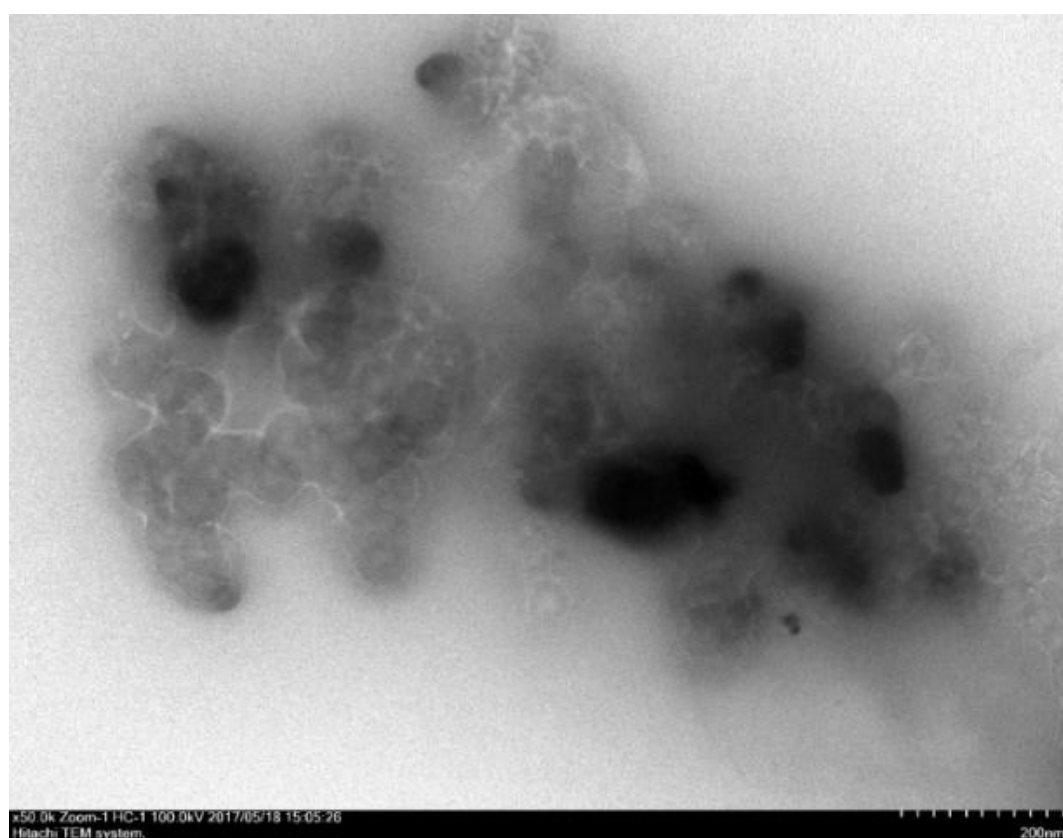


Рисунок 3.51 – Схема формирования PSiO₂ и агрегатов PSiO₂C в воде

Возможность исследования продуктов PSiO₂ и PSiO₂C с использованием сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии так же была обусловлена их способностью к формированию агрегатов. Для этих целей PSiO₂ был предварительно эмульгирован в водной среде. Затем полученная эмульсия была обработана ультразвуком, а капля эмульсии помещена на подложку. Измерения проводили после предварительного вакуумирования и замораживания исследуемого образца (рис. 3.52).



(a)



(б)

Рисунок 3.52 – СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения подвергнутой предварительному препарированию водной эмульсии PSiO_2C

Установленный диаметр частиц PSiO_2C находится в пределах 20-70 нм. Частицы препарированной водной эмульсии PSiO_2C равномерны по размерам и собираются в «гроздь». Согласно рисунку 3.52б, на котором представлены изображения, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, ядро частиц (то есть их внутренняя составляющая) более плотная в сравнении с их внешним слоем (оболочкой). Полученные с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии результаты исследований согласуются с данными ^{29}Si ЯМР и ИК-спектроскопии. Так, существование плотного ядра в окружении более рыхлой оболочки и сферический характер агрегированных частиц PSiO_2C и подтверждает то обстоятельство, что центральным структурным элементом этого продукта является трехмерная сетка SiO_2 .

3.3.3 Использование PSiO_2C для модификации ОБС

PSiO_2C был использован для модификации ОБС, полученных в присутствии сокаталитической системы на основе БФА, УК, ТЭА, H_2O и рассмотренных в разделе 3.1. Модификатор вводился непосредственно в состав Л4230 и поэтому мог оказывать влияние на процесс синтеза ОБС. В связи с этим было необходимо установить возможность получения ОБС по установленному выше механизму. Для подтверждения протекания инициируемой Л4230 реакции раскрытия изоцианатных групп 2,4-тодуиленизоцианата по $\text{C}=\text{O}$ составляющей в присутствии PSiO_2C наиболее информативной является ИК-спектроскопия. В разделе 3.1 было показано, что в структуре ПИО блоков отсутствуют карбонильные группы, однако в составе ОБС образуется небольшое количество уретановых групп, содержащих карбонил, аналитические полосы которого находятся в области 1700 см^{-1} (ассоциированная форма) и 1730 см^{-1} (свободная форма уретановой группы). В результате возможного протекания конкурирующей реакции, сопровождающейся раскрытием изоцианатных групп по $\text{N}=\text{C}$ составляющей в составе ОБС могут присутствовать также в небольшом количестве полиизоцианураты характерной для карбонила которых являются полосы при 1410

и 1710 см^{-1} . Аналитической для связи $\text{N}=\text{C}$ в составе ПИО является малоинтенсивная полоса при 1670 см^{-1} .

Согласно ИК-спектрам, приведённым на рисунке 3.53, полосы в области 1670 см^{-1} для ОБС, модифицированных с использованием PSiO_2 сохраняются, а интенсивность полосы в области 1710 см^{-1} не возрастает. Уретановая группа присутствует, так как ей соответствуют малоинтенсивные плечи в области 1700 и 1730 см^{-1} .

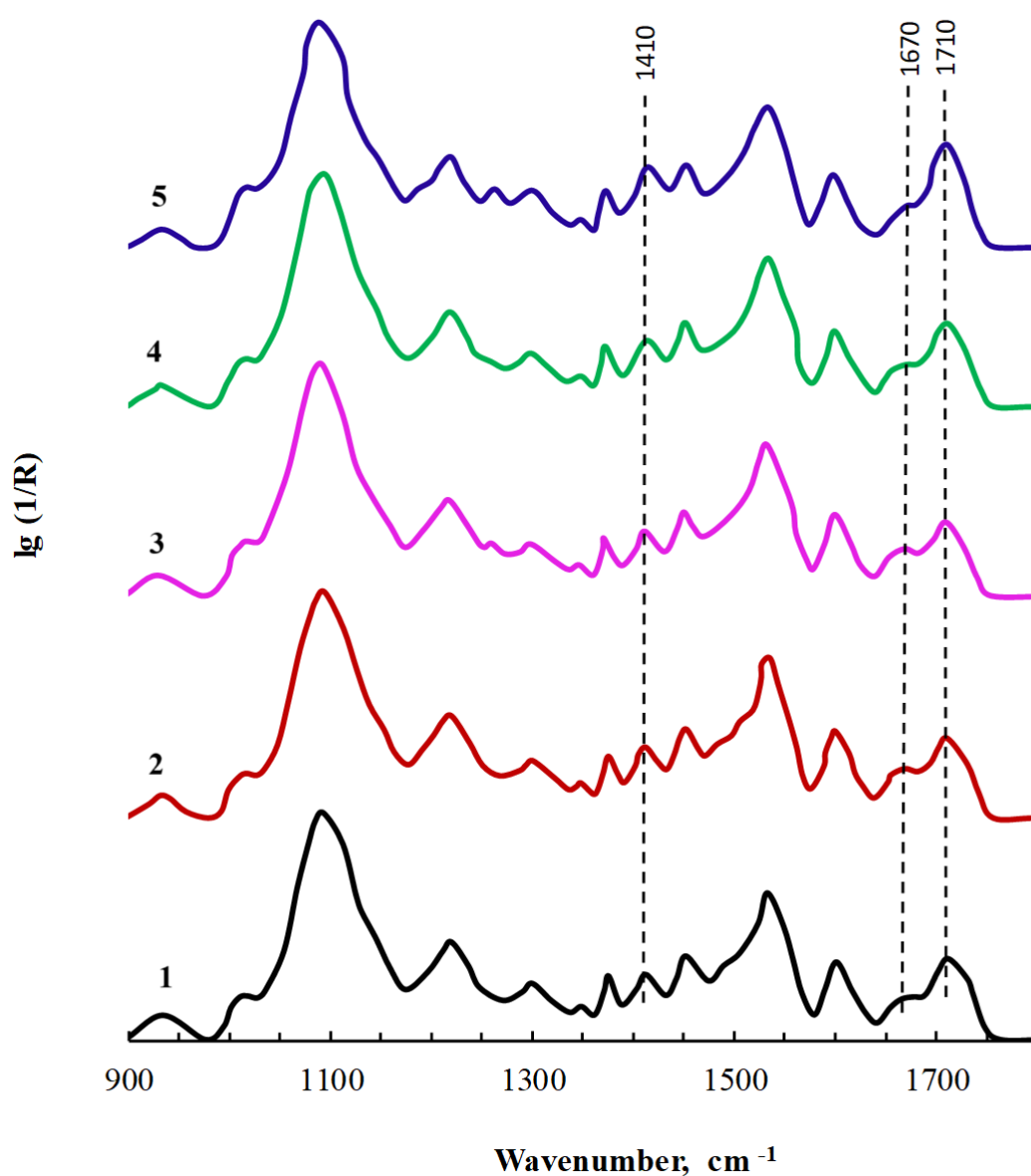


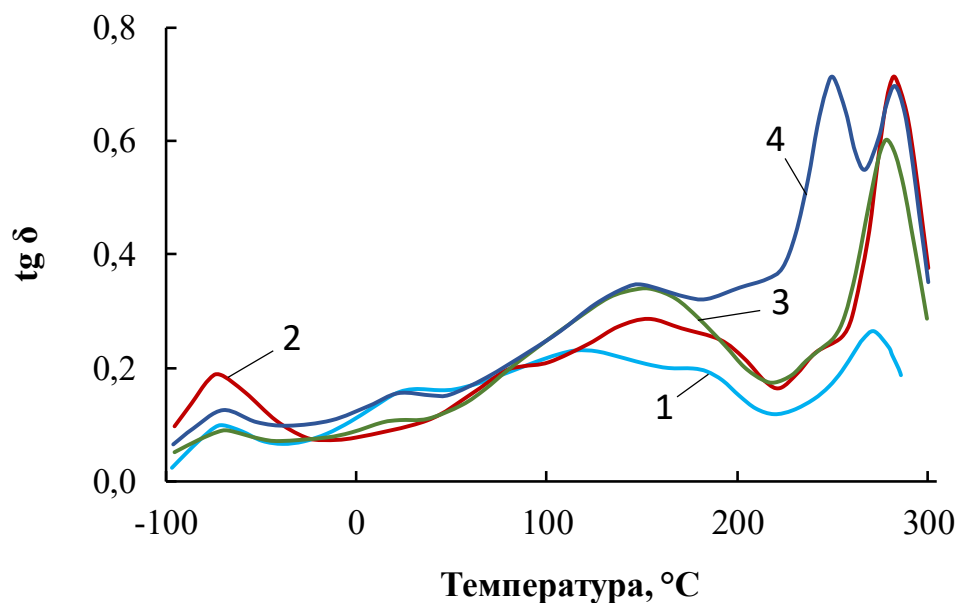
Рисунок 3.53 – ИК-спектры ОБС, модифицированных PSiO_2 при его содержании 0 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,9 (4), 1,2 (5) мас.%

3.3.3.1 Физико-механические и термомеханические свойства ОБС, модифицированных PSiO₂C

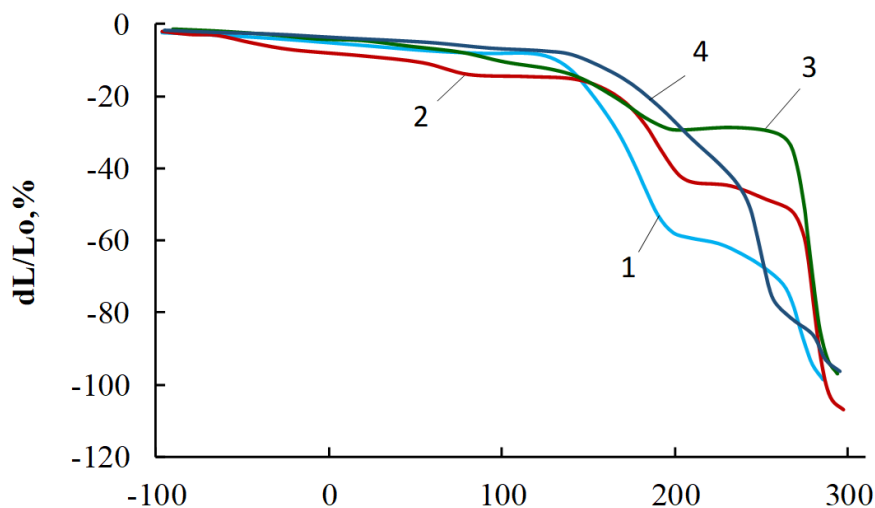
При рассмотрении термомеханического и физико-механического поведения ОБС, рассматриваемых в последовательных разделах данной диссертационной работы необходимо отметить, что работа растянута на более чем десятилетний период. В эти временные интервалы изменялись партии Л4230, производимой на предприятии «Нижекамскнефтехим». Не смотря на различие в партиях и, соответственно в небольших отклонениях в составе используемого Л4230 не изменялись основные закономерности синтеза и строения получаемых на их основе ОБС. Однако, как правило и как это встречается на практике, проявляются некоторые различия в термомеханическом и физико-механическом поведении получаемых по одной и той же технологии полимеров, но сохраняются основные закономерности. Основным требованием к проведению синтеза является использование одной партии исходных реагентов на протяжении серии модифицируемых полимеров.

Характерным признаком в термомеханическом поведении изучаемых в данной диссертационной работе ОБС является ступенчатый характер ТМА кривых в высокотемпературной области. Первый выраженный высокотемпературный релаксационный переход наблюдается в области 150 °С и может быть обусловлен как термической деструкцией уретановых связей, так и разрушением надмолекулярных структур, обусловленных межмолекулярными взаимодействиями ПЭО и ППО блоков, являющихся основными элементами структуры Л4230. Началу термодеструктивного течения соответствует область 250 °С. Как было показано в разделе 3.1, относительно высокие значения T_g , достигающие 250 °С обусловлены тем, что ППО блоки подвергаются сегрегации не как результат водородного связывания, а как результат возникновения прочных связей с участием мочевины, разрушающейся при относительно высоких температурах. Здесь следует отметить, что ТМА и ДМА кривые подтверждают отсутствие в полимере значимого содержания полиизоциануратов так как

разрушение изоциануратных циклов происходит при температурах, превышающих 300 °С.



(а)



(б)

Рисунок 3.54 – Кривые ДМА (а) и ТМА (б) для ОБС, полученных при содержании $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (1), 0,1 (2), 0,3 (3), 0,5 (4) мас.%

Согласно кривым ТМА и ДМА (рис 3.54), использование PSiO_2C оказывает значительное влияние на термомеханическое поведение ОБС (рис. 3.54). Наиболее значимый эффект наблюдается для ОБС, модифицированного 0,3 мас.% PSiO_2C . В этом случае наблюдается заметное понижение деформации, наблюдаемой до

температурной области 180 °С и повышение термодеструктивного течения до 260 °С. То есть ПИО блок в этом случае формируется более прочным и с большим выходом.

Модификация ОБС с использованием PSiO_2C приводит к изменению прочности, относительного удлинения при низких концентрациях PSiO_2 . Изменение физико-механических характеристик полимеров является следствием активного влияния PSiO_2C на процессы их надмолекулярной организации (рис. 3.56).

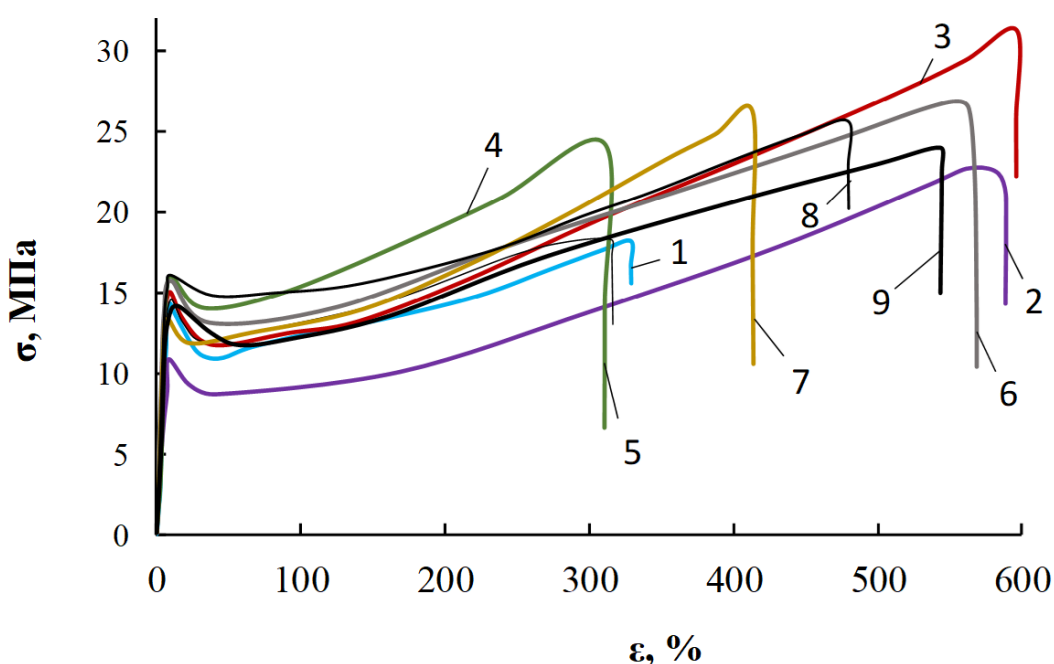


Рисунок 3.56 – Кривые напряжение – деформация для ОБС, полученных при содержании $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); 0,6 (7); 0,9 (8); 1,2 (9) мас.%

3.3.4 Синтез и исследование устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов, содержащих олигомерные полиэтиленоксидные ответвления и силсесквиоксанные фрагменты (SiO_2S)

Для того, чтобы внедрить силсесквиоксанные фрагменты в структуру устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов в ходе их синтеза,

тетраэтоксисилан последовательно заменялся на γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). В результате были синтезированы $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$, где АГМ-9 заменяется от 10 до 100 мас. % от общего количества ТЭОС, которое использовалось в синтезе PSiO_2C .

3.3.4.1 Установление строения $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$

Полученные $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$, были исследованы с использованием ИК-спектроскопии (рис. 3.57). Форма спектров $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$ относительно формы спектра PSiO_2C изменяется по мере увеличения в его составе содержания АГМ-9.

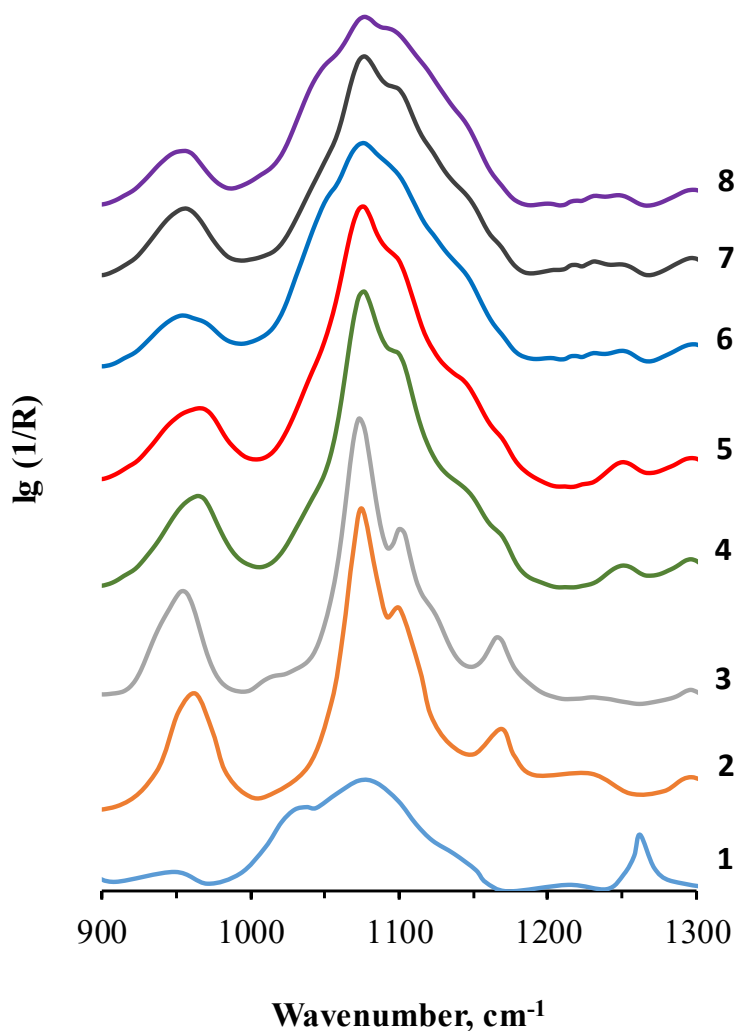


Рисунок 3.57 – ИК-спектры ПЭО (1), ТЭОС (2), АГМ-9 (3), PSiO_2 (4), $\text{SiO}_2\text{S}-10$ (5), $\text{SiO}_2\text{S}-50$ (6), $\text{SiO}_2\text{S}-80$ (7), $\text{SiO}_2\text{S}-100$ (8)

Увеличение доли АГМ-9 при синтезе SiO_2S вплоть до полного замещения тетраэтоксисилана сопровождается усилением интенсивности полосы в области 1050 см^{-1} , проявляемой в виде плеча. На ИК-спектрах проявляется, кроме того, одна широкая полоса в области 1100 см^{-1} , которая согласно литературным данным характерна для циклических и каркасных силсесквиоксанов.

Полученные устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы были исследованы с использованием термогравиметрического анализа (рис.3.58). В данном случае ТГА имеет важное значение так как речь идёт о кремнийорганических соединениях термостабильность которых зависит от их химического строения.

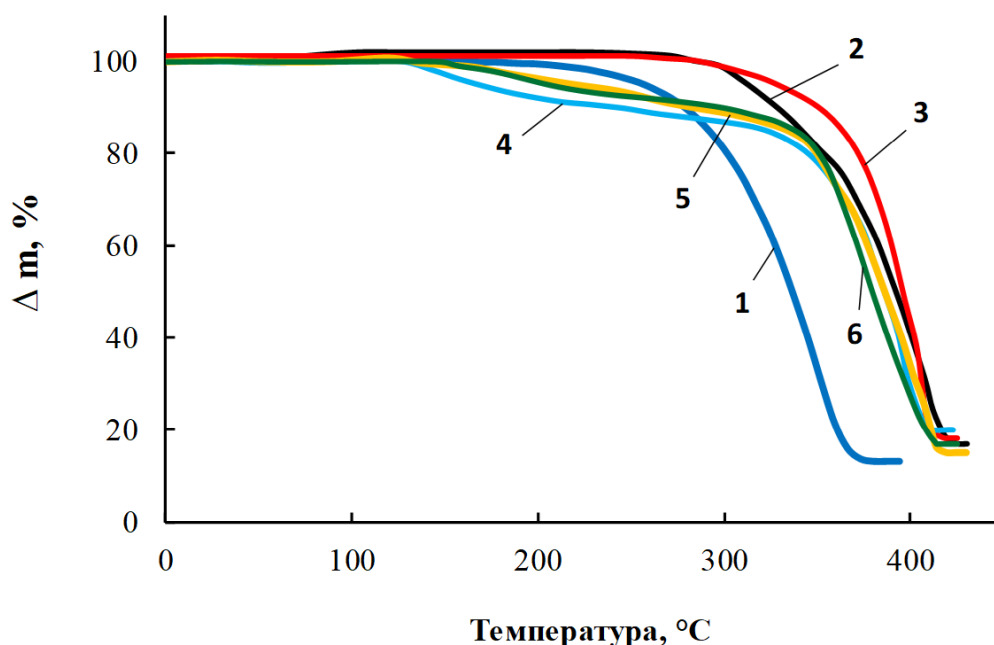
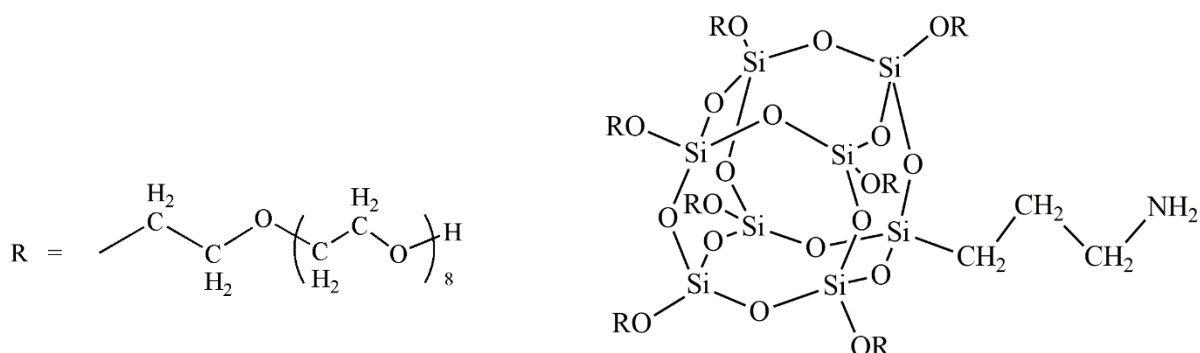


Рисунок 3.58 – Кривые ТГА для ПЭО (1), PSiO_2 (2), $\text{SiO}_2\text{S-10}$ (3), $\text{SiO}_2\text{S-20}$ (4), $\text{SiO}_2\text{S-30}$ (5), $\text{SiO}_2\text{S-50}$ (6)

Так, для PSiO_2 , который, согласно проведённым выше исследованиям, существует в кубической конфигурации, началу потери массы соответствует температура $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, а максимальная скорость потери массы начинается выше $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для $\text{SiO}_2\text{S-10}$ характерна даже несколько более высокая термостабильность. Можно полагать, что построение структуры $\text{SiO}_2\text{S-10}$ аналогично формированию PSiO_2 в кубической конфигурации. То есть, даже при

относительно не высоком содержании АГМ-9 при синтезе SiO₂S происходит формирование кремнезёмного ядра кубической конфигурации, в одном из ответвлений которого присутствует аминопропильный фрагмент:



С повышением содержания АГМ-9 до SiO₂S-20 и выше приводит к тому, что кривые ТГА приобретают ступенчатый характер. Первая температура начала потери массы находится в области 150-170 °С. Потеря массы достигает около 17% при 350 °С и только при дальнейшем нагревании наступает интенсивное разрушение продуктов. Согласно литературным данным, основная температурная область разложения для циклических силсесквиоксанов находится в пределах 200-300 °С. Полученные результаты позволяют предположить, что в целом SiO₂S с повышением содержания АГМ-9 представляет собой смесь циклических и каркасных кремнийорганических структур, содержащих фрагменты силсесквиоксанов.

С использованием метода динамического светорассеяния были исследованы особенности распределение частиц SiO₂S по размеру (рис. 3.59). По-видимому, благодаря способности вторичного амина являться источником ассоциативных взаимодействий, либо благодаря объединению в среде толуола в мицеллярные структуры или агрегаты АГМ-9 обнаружил размеры частиц в области 1000-6000 нм, а наибольшая интенсивность соответствовала 2500 нм.

Следует отметить значительную разницу в характере распределения по размерам для частиц PSiO₂ (рис. 3.59в) SiO₂S (рис. 3.59с). Если для PSiO₂ характерно широкое и полимодальное распределение по размерам частиц, то SiO₂S характеризуются узким распределением относительно крупных

молекулярных/надмолекулярных образований. Для SiO₂S-10 размер частиц достигает 1015 нм, для SiO₂S-30 составляет 1044 нм, для SiO₂S-50 возрастает до 1166 нм, а для SiO₂S-100 размеру частиц соответствует 1152 нм.

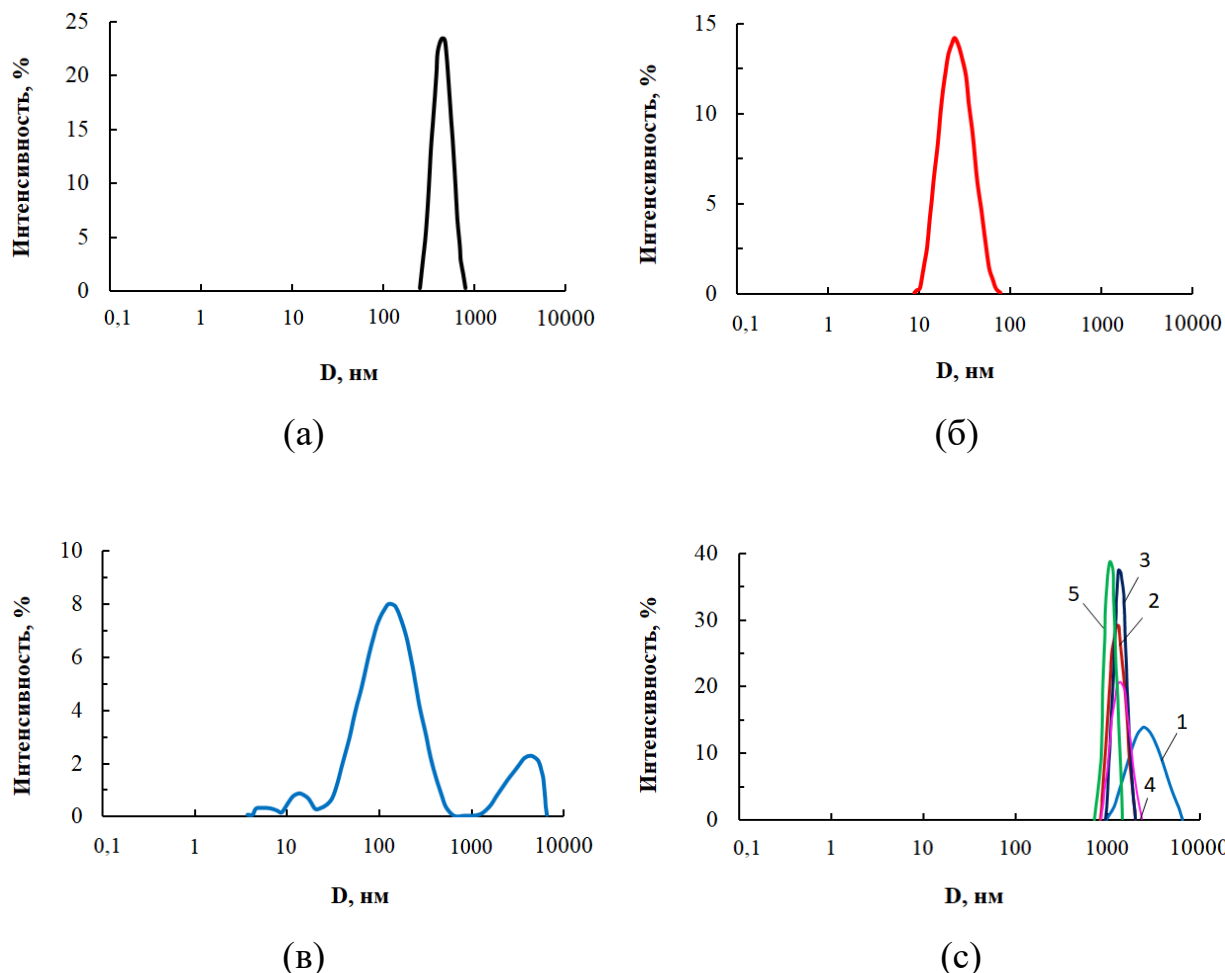


Рисунок 3.59 – Распределение по размерам частиц для ПЭО (а), ТЭОС (б), PSiO₂ (в), АГМ-9 (1с), SiO₂S-10 (2с), SiO₂S-30 (3с), SiO₂S-50 (4с), SiO₂S-100 (5с) в толуоле

3.3.4.2 Поверхностно-активные свойства SiO₂S-(10÷100)

Полученные устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие силсесквиоксанные фрагменты включают наряду с полиэтиленоксидными ответвлениями вторичный амин в терминальной части. В водной среде вторичный амин преобразуется в катион аммония. При низком содержании катионов аммония возможно усиление амфифильности SiO₂S.

Действительно, согласно измерениям изотерм поверхностного натяжения, приведённым на рисунке 3.60, SiO₂S-10 проявляет наиболее низкие значения в ряду SiO₂S. Кроме того, в сравнении с АГМ-9, с PSiO₂-10 характеризуется низкими значениями ККМ, то есть характеризуется меньшей склонностью к агломерации в водной среде. По мере увеличения содержания АГМ-9 при синтезе SiO₂S возрастает и вероятность формирования силсесквиоксанных структур. При этом наблюдается рост значений ККМ, поверхностного натяжения, а сам характер кривых изотерм изменяется. То есть с повышением содержания АГМ-9 в составе SiO₂S-(10÷100) происходят значительные изменения в строении этих продуктов.

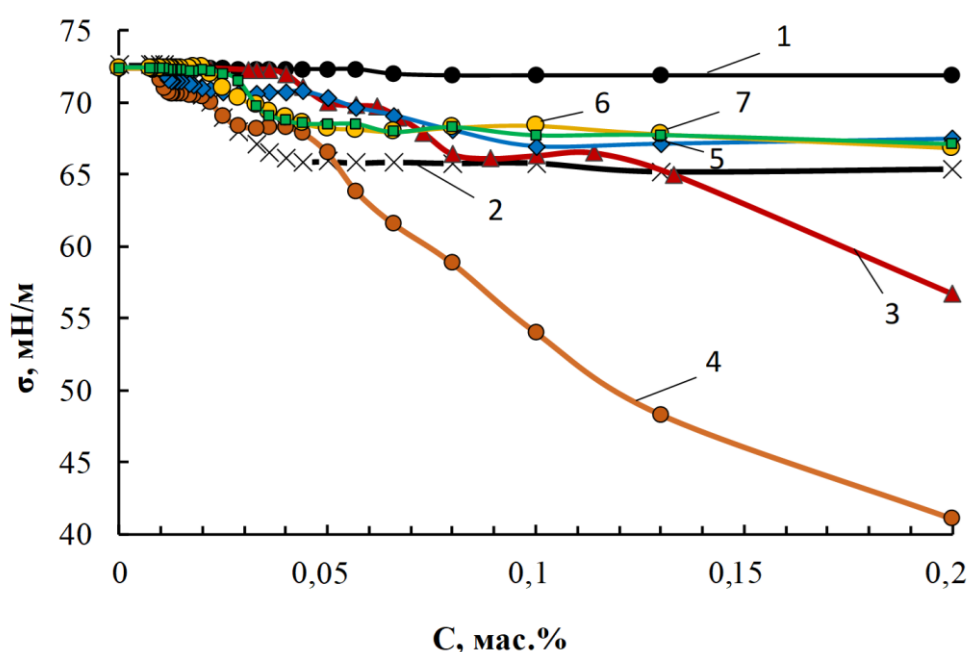


Рисунок 3.60 – Изотермы поверхностного натяжения для ПЭО (1), АГМ-9 (2), PSiO₂ (3), SiO₂S-10 (4), SiO₂S-50 (5), SiO₂S-80 (6), SiO₂S-100 (7)

3.3.4.3 Синтез ОБС с использованием SiO₂S-(10÷100)

Предварительные исследования позволили установить, что наиболее эффективным в ряду SiO₂S-(10÷100) в качестве модификатора для ОБС оказался наиболее амфифильный SiO₂S-10. Так как основным элементом макромолекулярной и надмолекулярной структуры ОБС являются уникальные ПИО блоки, образующие прочные доменные структуры была исследована

способность реакционной системы на основе Л4230 и 2,4-ТДИ образовывать ПИО блоки в присутствии SiO₂S-10.

Для подтверждения того обстоятельства, что инициированное терминальными калий-алкоголятными группами макроинициатора Л4230 раскрытие изоцианатных групп по C=O составляющей не нарушается в присутствии устойчивого к самоконденсации кремнезёмного каркас SiO₂S-10 были использованы ИК-спектроскопические исследования (рис. 3.61).

Здесь следует отметить, что в разделе 3.2 был использован Glycidyl-POSS в значимом его содержании. Это было обусловлено тем, что Glycidyl-POSS содержит функциональные группы и выполняет структурирующую и стабилизирующую ПИО блоки функцию. Для количественного введения в реакционную систему Glycidyl-POSS, в качестве растворителя был использован этилацетат и поэтому в реакционную систему не вводились сокатализаторы. В отличие от использованного в разделе 3.2 Glycidyl-POSS, в данном анализируемом разделе SiO₂S-10 явился модификатором и добавлялся в реакционную систему на основе Л4230 и 2,4-ТДИ в очень низких концентрациях. Для синтеза ОБС были использованы Л4230 и 2,4-ТДИ при их мольном соотношении [Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:15. В качестве среды был выбран толуол и каталитические количества уксусной кислоты, бисфенола А, воды и триэтиламина ($T_{\text{снн.}}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На ИК-спектрах ОБС, модифицированного с использованием SiO₂S-10 присутствуют полосы при 1710 см⁻¹ и 1410 см⁻¹ низкой интенсивности, свидетельствующие об образовании в малом количестве изоциануратов. Присутствуют также плечи при 1700 см⁻¹ и 1730 см⁻¹, соответствующие соответственно ассоциированной и свободной форме уретановых групп. Важным обстоятельством ИК-спектроскопических исследований является присутствие полосы при 1670 см⁻¹, которая является малоинтенсивной по своей природе и соответствует связи N=C в составе полиизоцианатов ацетальной природы. Таким образом, модификация ОБС с использованием SiO₂S-10 не препятствует протеканию процесса по установленному ранее механизму.

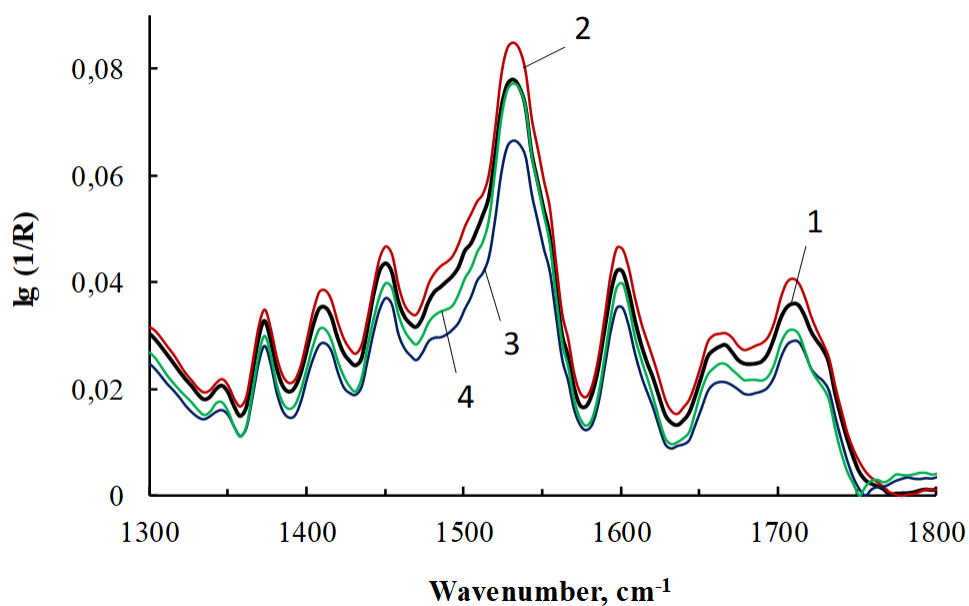


Рисунок 3.61 – ИК-спектры ОБС, полученных с использованием SiO₂S-10 при его содержании 0 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,2 (4) мас.%

3.3.4.4 Исследование надмолекулярной структуры ОБС, модифицированных SiO₂S-10

Для исследования надмолекулярной структуры модифицированных полимеров были проведены измерения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3.62-3.64).

Было обнаружено, что SiO₂S-10 (рис. 3.62) оказывает значительное воздействие на температуру и характер проявления α -переходов уже в области очень низкого его содержания в полимеробразующей системе. Зависимость влияния модификатора на свойства полимера носит иерархический, неаддитивный характер. Так, для немодифицированного полимера наблюдается одна область α -перехода (начала сегментальной подвижности гибкоцепной составляющей) при -47 °С. При 0,05 мас.% содержании SiO₂S-10 не происходит заметных изменений в области α -перехода. При этом, релаксационные переходы в высокотемпературной области смещаются с 50 °С до 80 °С. То, что как в контрольном образце, так и в образце, модифицированном 0,05 мас.% SiO₂S-10 не проявляется разделение области α -перехода на две составляющие, является следствием того, что

полиэтиленоксидные и полипропиленоксидные сегменты, являющиеся составной частью Л4230, сосуществуют в одной микрофазе. Можно заключить, что модифицированный 0,05 мас.% SiO₂S-10 полимер изменяет свою надмолекулярную организацию и становится более плотным.

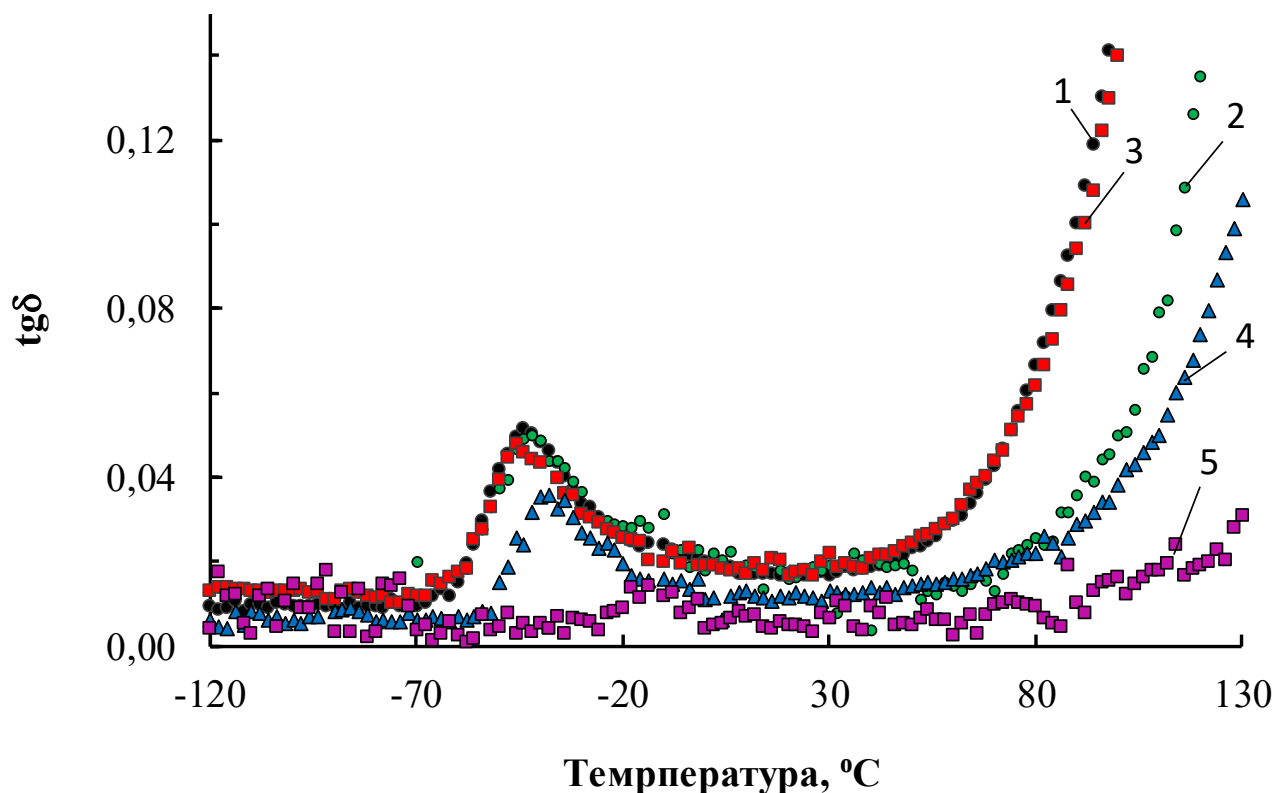


Рисунок 3.62 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ОБС, полученных с использованием SiO₂S-10 при его содержании 0 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,2 (4) и 0,3 (5) мас.%

У образца, модифицированного 0,1 мас.% SiO₂S-10, высокотемпературные релаксационные переходы аналогичны контрольному образцу. Однако, в этом случае наряду с α -переходом при -47°C возникает второй α -переход при -35°C. Обнаруженная разница в характере проявления начала сегментальной подвижности гибкоцепной составляющей свидетельствуют о том, что в этом случае возникают признаки выделения в собственную микрофазу полипропиленоксидного и полиэтиленоксидного сегментов. Таким образом, небольшое различие в содержании SiO₂S-10 в полимерной матрице приводит к изменению надмолекулярной структуры полимеров. При 0,2 мас.% содержании

SiO₂S-10 область α -перехода смещается до -35 °С и становится более пологой кривая в области высокотемпературного релаксационного перехода. Данная кривая подтверждает неаддитивный характер воздействия SiO₂S-10 на полимер.

Дальнейшее увеличение содержания SiO₂S-10 до 0,3 мас.% ведёт к полному изменению надмолекулярной организации полимера. В этом случае область α -перехода сдвигается до -10 °С, а β -переход исчезает.

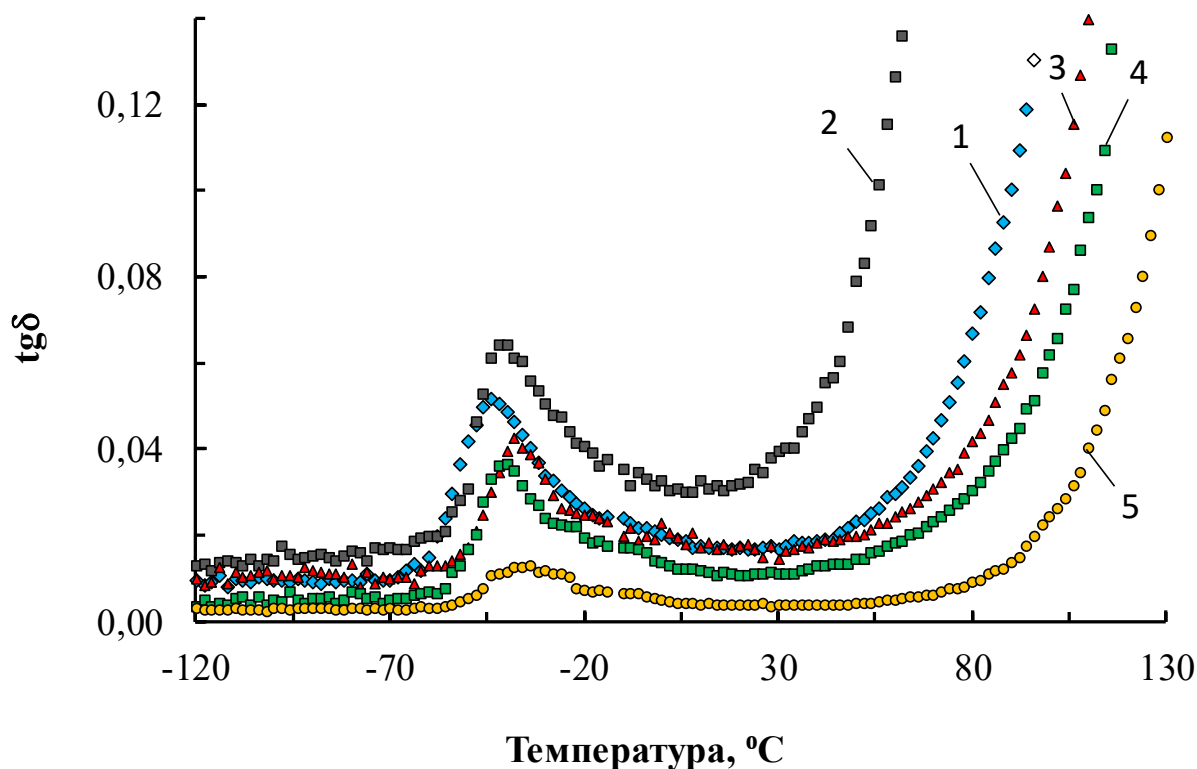


Рисунок 3.63 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ОБС, полученных с использованием SiO₂S-50 при его содержании 0 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,2 (4) и 0,3 (5) мас.%

Для того, чтобы оценить роль химического строения SiO₂S в модифицирующем воздействии на ОБС, наряду с SiO₂S-10 был использован SiO₂S-50 (рис. 3.63). Как было показано выше, в отличие от SiO₂S-10, имеющего с наибольшей вероятностью кубическую кремнезёмную структуру с единичными аминопропильными ответвлениями, SiO₂S-50 представляет смесь силсесквиоксановых структур. Изменение структуры SiO₂S с SiO₂S-10 на SiO₂S-

50 привело к тому, что характер температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь в меньшей степени зависит от содержания модификатора.

3.3.4.5 Исследование ОБС, полученных с использованием SiO₂S-(10÷100) в качестве газопроницаемых мембран

ОБС были модифицированы SiO₂S-10 и PSiO₂ и исследованы в качестве газопроницаемых мембран. По результатам, приведённым в таблице 3.11, газопроницаемость (P) полимеров слабо зависит от содержания модификатора. Тем не менее, при содержании SiO₂S-10 0,1 мас.% коэффициент проницаемости для кислорода и азота снижается по сравнению с исходным полимером. При 0,2 мас.% содержания SiO₂S-10 наблюдается увеличение P , оно находится вне пределов погрешности для всех газов, кроме кислорода. Газопроницаемость полимеров, модифицированных PSiO₂, несколько ниже, чем у исходного полимера. Селективность разделения идеального газа ($\alpha = P_i/P_j$ для различных газовых пар i и j) показана в таблице 3.12.

Согласно [511-513] пара O₂/N₂ характеризуется низкими значениями селективности газоразделения ($\alpha = 2,5\div 3$) для каучуков. Однако полимеры обладают максимальной селективностью ($\alpha=39$) по газовой паре, содержащей азот при 0,1 мас.% SiO₂S-10. Это связано с уменьшением газопроницаемости этого материала для азота (табл. 3.11). Изменений идеальной селективности для газовых пар, содержащих метан, не наблюдается. Эти свойства менее выражены у модификатора PSiO₂ по сравнению с SiO₂S-10. Так, при содержании PSiO₂ 0,1 мас.% селективность газовых пар, содержащих азот, выше, чем для исходного полимера. Селективность становится близкой к исходному полимеру с увеличением содержания PSiO₂. Повышение идеальной селективности газовой пары CO₂/N₂ (с 25 до 39) в 1,5 раза, наблюдаемое при 0,1 мас.% SiO₂S-10, свидетельствует о перспективности использования этого полимерного материала для разделения дымовых газов. Коэффициенты диффузии (D) кислорода, азота, углекислого газа и метана приведены в таблице 3.13. Коэффициенты диффузии

гелия и водорода не рассчитывались из-за очень малых времен задержки. Согласно результатам, увеличение коэффициента проницаемости сопровождается незначительным увеличением D при 0,2 мас.% содержания SiO₂S-10. Снижение D по сравнению с исходным полимером наблюдается при содержании SiO₂S-10 0,1 мас.%. Использование 0,1 мас. % модификатора PSiO₂ приводит к незначительному увеличению коэффициента диффузии газа. Следовательно, изменения проницаемости связаны с изменениями коэффициентов диффузии. Однако эти изменения невелики и фактически находятся в пределах погрешности измерения. Селективность диффузии $\alpha D = D_i/D_j$ (для различных пар газов i и j) также не меняется: для пары газов O₂/N₂ αD составляет $1,4 \pm 0,2$; для пары газов CO₂/N₂ – $0,7 \pm 0,1$; для пары газов CO₂/CH₄ – $1,1 \pm 0,1$. В отличие от стеклообразных полимеров [243] особенности надмолекулярной упаковки цепей в этом случае не влияют на газотранспортные свойства исследованных полимеров. Коэффициенты газорастворимости (S) практически не меняются при содержании модификатора (табл. 3.14). Можно сделать вывод, что изменения газопроницаемости связаны только с изменением коэффициентов диффузии. Согласно приведенным результатам, модификация полимера приводит к повышению коэффициента проницаемости для водорода. Изменение содержания SiO₂S-10 приводит к заметным колебаниям значений коэффициентов диффузии для водорода и гелия. Кроме того, при 0,1 мас.% содержания SiO₂S-10 происходит значительное возрастание селективности для пары газов CO₂/N₂ с 26 до 39 единиц.

Таблица 3.11 – Коэффициенты проницаемости ($P=S \cdot D$)

Модификатор		SiO2S-10				PSiO2		
С, %	0,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30
Газ	P , Баррер*							
He	13±0,7	12±0,6	12±0,6	14±0,7	12±0,6	11±0,6	11±0,6	12±0,6
H ₂	17±0,9	19±1	19±1	22±1	18±0,9	15±0,8	16±0,8	17±0,9
O ₂	9,0±0,5	9,8±0,5	8,4±0,4	10±0,5	8,3±0,4	8,5±0,4	7,8±0,4	7,8±0,4
N ₂	3,2±0,2	3,4±0,2	2,2±0,1	4,0±0,2	3,2±0,2	2,7±0,1	2,7±0,1	2,9±0,1
CO ₂	82±4	85±4	85±4	110±6	84±4	86±4	78±4	86±4
CH ₄	9,9±0,5	10±0,5	10±0,5	13±0,7	10±0,5	11±0,6	9,0±0,5	11±0,6

* - 1 Баррер = $10^{-10} \cdot \text{см}^3 (\text{н.у.}) \text{ см} / (\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{мм рт. ст.})$

Таблица 3.12 – Идеальная селективность для газовых пар ($\alpha = P_i/P_j$)

Модификатор		SiO2S-10				PSiO2		
С, %	0,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30
Газовые пары	$\alpha = P_i/P_j$							
O ₂ /N ₂	2,8±0,3	2,9±0,3	3,8±0,4	2,5±0,3	2,6±0,3	3,1±0,3	2,9±0,3	2,7±0,3
CO ₂ /N ₂	26±3	25±3	39±4	28±3	26±3	32±3	29±3	30±3
He/N ₂	4,1±0,4	3,5±0,4	5,5±0,6	3,5±0,4	3,8±0,4	4,1±0,4	4,1±0,4	4,1±0,4
H ₂ /N ₂	5,3±0,5	5,4±0,5	8,6±0,9	5,5±0,6	5,6±0,6	8,6±0,9	5,5±0,6	5,6±0,6
CO ₂ /CH ₄	8,2±0,8	8,5±0,9	8,5±0,9	8,5±0,9	8,4±0,8	7,8±0,8	8,7±0,9	7,8±0,8
He/CH ₄	1,3±0,1	1,2±0,1	1,2±0,1	1,1±0,1	1,2±0,1	1,0±0,1	1,2±0,1	1,1±0,1
H ₂ /CH ₄	1,7±0,2	1,9±0,2	1,9±0,2	1,7±0,2	1,8±0,2	1,4±0,1	1,8±0,2	1,5±0,2

Таблица 3.13 – Коэффициенты диффузии (D)

Модификатор		SiO2S-10				PSiO2		
С, %	0,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30
Газ	$D \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{сек}$							
O ₂	94±9	96±10	85±9	110±10	85±9	110±10	90±9	95±10
N ₂	67±7	79±8	66±7	100±10	74±7	64±6	57±6	79±8
CO ₂	44±4	45±5	45±5	66±7	47±5	48±5	48±5	47±5
CH ₄	39±4	41±4	41±4	58±4	42±4	45±5	45±5	47±5

Таблица 3.14 – Коэффициенты растворимости (S)

Модификатор		SiO2S-10				PSiO2		
С, %	0,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30
Газ	$S \cdot 10^3, \text{см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^3 \cdot \text{мм.рт.ст})$							
O ₂	1,0±0,1	1,0±0,2	1,0±0,2	0,9±0,1	1,0±0,2	0,8±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1
N ₂	0,5±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1	0,4±0,1
CO ₂	19±3	19±3	19±3	17±3	18±3	18±3	16±2	18±3
CH ₄	2,5±0,4	2,4±0,4	2,4±0,4	2,2±0,3	2,4±0,4	2,4±0,4	2,0±0,3	2,3±0,3

Выводы по разделу 3.3.

1. Синтезированы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие полиэтиленоксидные ответвления (PSiO_2), полиэтиленоксидные и полидиметилсилоксановые ответвления (PSiO_2C), установлены реакционные условия их получения и особенности строения. Показано, что SiO_2 ядро в этих соединениях существует в кубической конфигурации, а наиболее выраженная амфифильность характерна для PSiO_2C .

2. Использование PSiO_2C для модификации ОБС приводит к значительному воздействию на их надмолекулярную организацию и физико-механические характеристики.

3. Путём частичного замещения тетраэтоксисилана на АГМ-9 синтезированы и исследованы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие силсесквиоксанные фрагменты $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$. Установлено, что по мере увеличения содержания АГМ-9 при синтезе SiO_2S возрастает и вероятность формирования силсесквиоксанных структур.

4. ОБС были модифицированы $\text{SiO}_2\text{S}-10$ и PSiO_2 и исследованы в качестве газопроницаемых мембран. Было установлено, что модификация ОБС приводит к повышению коэффициентов диффузии исследуемых газов.

3.4 Сшиваемые изоциануратами блок-сополимеры (ИСБС) на основе Л4230, 2,4-ТДИ и Д4 [433,435,441,443]

Амфифильные блок-сополимеры проявляют способность к выстраиванию в самоорганизующиеся надмолекулярные структуры, большое разнообразие которых определяется природой, протяжённостью блоков и, прежде всего, их термодинамической несовместимостью. В случае использования растворителя при синтезе блок-сополимеров на надмолекулярную организацию и образование пустот будут, кроме того, оказывать влияние форма и размеры мицелл или

агрегатов, зависящие от параметров растворимости и присутствия дополнительных молекулярных компонентов.

Перспективными с этой точки зрения являются полиорганосилоксановые блок-сополимеры в связи с тем, что полиорганосилоксановые составляющие проявляют высокую гидрофобность, низкую температуру стеклования и газопроницаемость. Получаемые с их использованием блок-сополимеры могут представлять интерес в качестве газотранспортных мембран и подложек для органических реагентов. В данном разделе рассмотрен новый подход к синтезу полиорганосилоксановых блок-сополимеров, используемых далее в качестве полупродукта для последующей их сшивки полиизоциануратами. Для этих целей было проведено полиприсоединение октаметилциклотетрасилоксана (Д4) к макроцепи Л4230, которое иницируется входящими в её состав терминальными калий-алкоголятными группами. Использование Л4230 было, кроме того, обусловлено установленной способностью ПЭО и ППО блоков к сегрегации и выстраиванию необычных надмолекулярных структурных формирований. Далее синтезированный блок-сополимер был подвергнут взаимодействию с 2,4-ТДИ в результате которого были получены необычные надмолекулярные архитектуры, построенные по типу «ядро-оболочка». Для оказания влияния на надмолекулярную организацию получаемых полимеров использовалось PSiO_2C .

3.4.1 Синтез и исследование блок-сополимеров на основе Л4230 и Д4

Для исследования продуктов взаимодействия Л4230 с Д4 использовали кроме аппаратных методов также и визуализацию. Так как Л4230 и Д4 представляют собой термодинамически не совместимые соединения, визуально наблюдаемая гомогенизация реакционной системы являлась первым признаком протекания реакции. Кроме того, в процессе взаимодействия Л4230 и Д4 вязкость реакционной системы заметно возрастает и образуется гомогенный продукт непрозрачной консистенции. Для того, чтобы установить время окончания взаимодействия проводили тестирование, которое заключалось в сравнении массы образующегося

полимера с массой исходной реакционной системы. Для этого для отгонки непрореагировавшего D₄ перед моментом взвешивания полимеробразующую систему подвергали вакуумметрическому давлению при P=0,07 кПа и T=90-100 °C в течение одного часа. Реакцию прекращали по достижении постоянного значения конверсии мономера.

В качестве основного метода исследования была использована ИК-спектроскопия. На рисунке 3.64 приведены ИК-спектры D₄ и ПДМС. Для ПДМС наиболее характерными являются аналитическая полоса при 787 см⁻¹, обусловленная связью Si-C и полосы при 1011 см⁻¹ и 1073 см⁻¹, соответствующие связи Si-O-Si. Наиболее характерной для D₄ является полоса при 802 см⁻¹ (связь Si-C) и полоса при 1057 см⁻¹ (связь Si-O-Si).

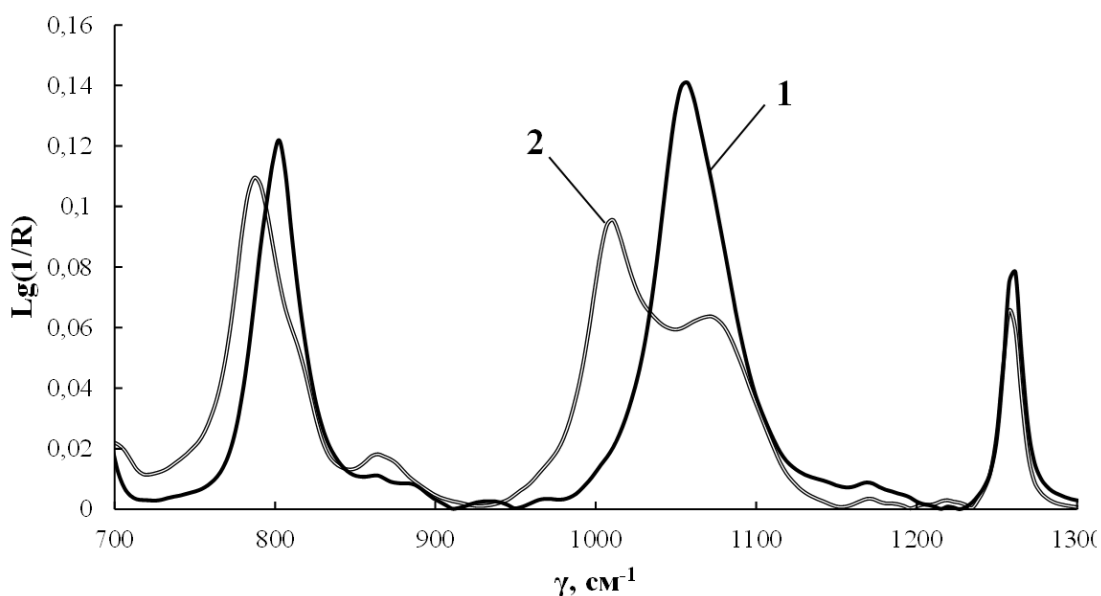


Рисунок 3.64 – ИК-спектры октаметилциклосилоксана (1) и полидиметилсилоксана (2)

Образование полидиметилсилоксановых блоков в результате взаимодействия D₄ и Л4230 зарегистрировано ИК-спектроскопически (рис. 3.65). На спектре возникает полоса при 790 см⁻¹ интенсивность которой повышается симбатно росту мольной доли D₄. У продуктов взаимодействия D₄ и Л4230 возникают также характеристические полосы при 1011 см⁻¹ и 1076 см⁻¹ (связь Si-O-Si в составе ПДМС). Однако, для SiBC, полученных при высоком мольном избытке

Д4, исчезают полосы при 1096 см^{-1} (связь С-О-С), а при низком мольном избытке Д4, напротив, эти полосы присутствуют.

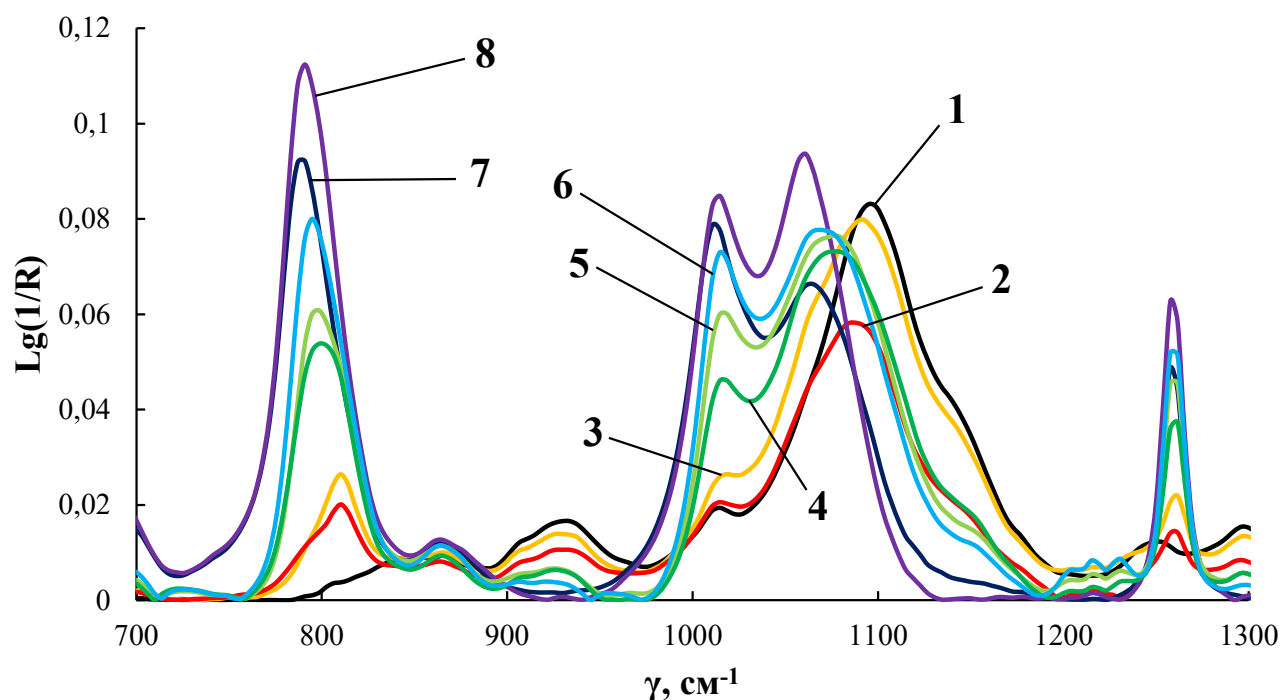
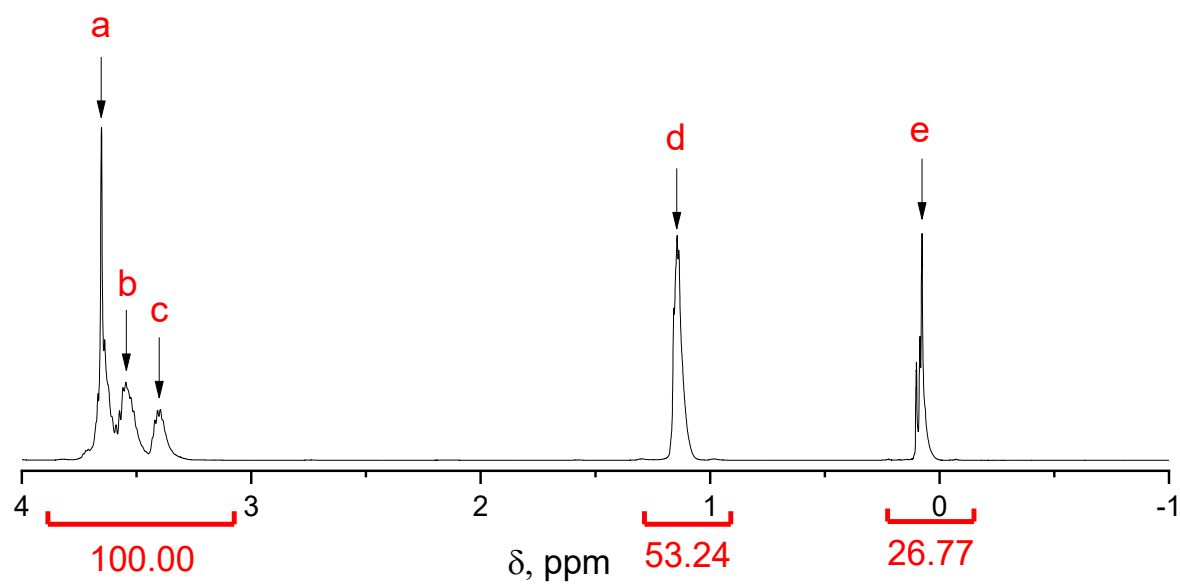
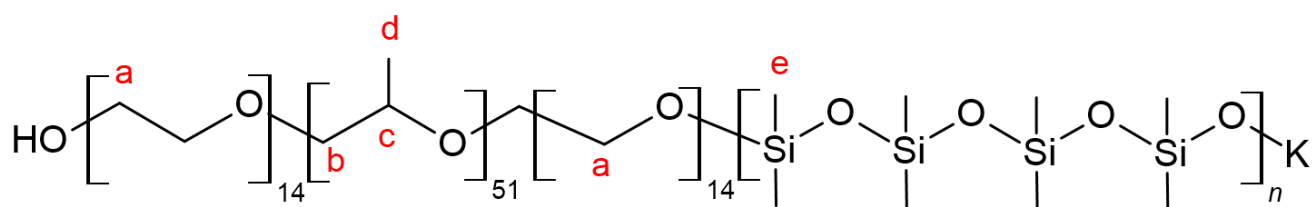


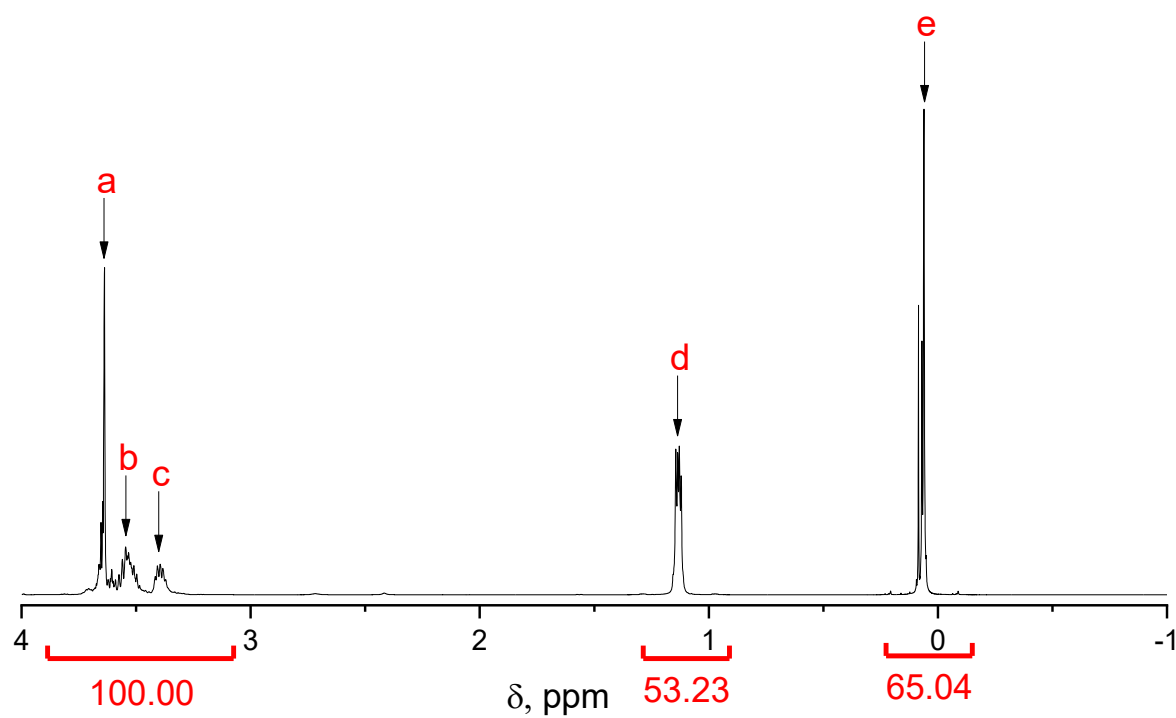
Рисунок 3.65 – ИК-спектры SiBC, полученных при соотношении [Д4]:[Л4230] = 1 (1), 2 (2), 5 (3), 7 (4), 8 (5), 9 (6), 10 (7), 15 (8)

Измерения ИК-спектров проводились в режиме неполного внутреннего отражения, при котором ИК излучение возбуждает лишь поверхность образца. В результате протекания микрофазового разделения в условиях избытка октаметилциклосилоксана на поверхности образца могут располагаться преимущественно ПДМС блоки. При низком содержании в реакционной системе октаметилциклосилоксана на поверхность выступают в основном полиэфирные цепи.

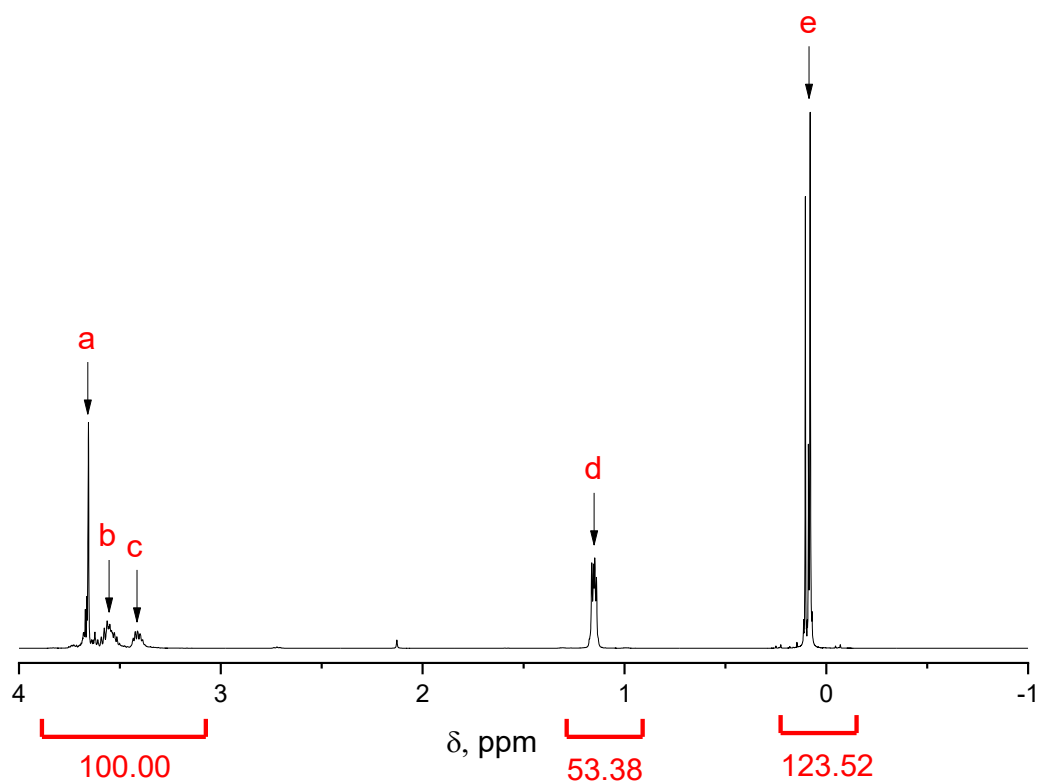
Образование сегментов ПДМС в составе SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230] = 5, 10 и 15, подтверждают и исследования, проведённые с использованием спектроскопии ^1H ЯМР (рис. 3.66). Строение SiBC для анализа спектров ^1H ЯМР представлено следующим образом:



(a)



(b)



(в)

Рисунок 3.66– Спектры ^1H ЯМР для SiБС, полученных при соотношениях $[\text{Д4}]:[\text{Л4230}] = 5$ (а), 10 (б), 15 (в)

Таблица 3.15 Значения числа ПДМС звеньев (n) в составе SiБС и конверсии октаметилциклотетрасилоксана

$[\text{Д4}]:[\text{Л4230}]$	n	Конверсия Д4, %
5	3,1 (3)	62
10	7,6 (8)	76
15	14,4 (14)	96

Число октаметилтетрасилоксановых звеньев (n) в составе SiБС и степень превращения (конверсию) Д4 вычисляли по соотношению интенсивности сигналов протонов CH_3 группы в $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ фрагменте и сигналов протонов от CH_3 группы, входящей в состав полипропиленоксидных звеньев. Согласно результатам,

приведённым в таблице 3.15, увеличение мольной доли Д4 относительно Л4230 приводит к возрастанию конверсии Д4.

3.4.2 Синтез SiBC с использованием P_{SiO}2C в качестве модификатора

В данном разделе приведены результаты исследования эффективности воздействия модификатора P_{SiO}2C на особенности синтеза и надмолекулярной организации SiBC. В качестве информативного метода была использована ИК-спектроскопия. Согласно рисунку 3.67, использование P_{SiO}2C при синтезе SiBC оказывает заметное воздействие на ИК-спектры SiBC. При этом, не изменяется интенсивность полосы при 795 см⁻¹ (связь Si-C), что является следствием того обстоятельства, что использование P_{SiO}2C не ведёт к возрастанию конверсии Д4.

Однако, вне зависимости от количества использованного P_{SiO}2C на ИК-спектрах SiBC отсутствует полоса при 1096 см⁻¹ (связь C-O-C в составе Л4230), но претерпевает изменение соотношение интенсивностей полос при 1018 и 1077 см⁻¹ (связь Si-O-Si). Повышение количества введённого P_{SiO}2C ведёт к смещению полосы 783 см⁻¹ (связь Si-C в составе ПДМС) до 798 см⁻¹.

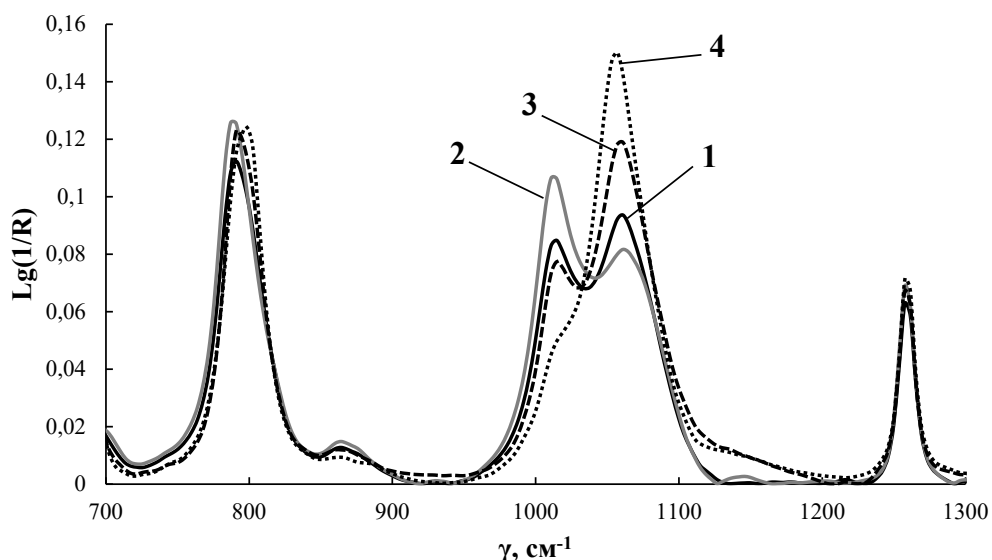


Рисунок 3.67 – ИК-спектры Л4230 (1) и SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230] = 15 и содержании P_{SiO}2C: 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4) мас.%

Наблюдаемые изменения в спектрах SiBC, полученных с использованием PSiO₂C не могут быть обусловлены изменениями состава SiBC, а наиболее вероятно являются следствием межмолекулярных взаимодействий, инициируемых химическим строением PSiO₂C. Таким образом, использование PSiO₂C в синтезе SiBC не ведёт к возрастанию конверсии Д4, но оказывает значительное влияние на надмолекулярную организацию SiBC.

В структуру SiBC наряду с гидрофобной полидиметилсилоксановой составляющей входят также макроцепи Л4230, включающие в свой состав блоки как гидрофильной (ПЭО), так и гидрофобной (ППО) природы. В связи с этим для исследования строения амфифильных SiBC были проведены также измерения характеристик поверхностного натяжения в водной среде. Согласно рисунку 3.68, значения поверхностного натяжения (σ) для SiBC относительно Л4230 начинают понижаться уже при очень низком содержании Д4. Наиболее заметное понижение как значений σ , так и ККМ наблюдается для SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230]=15. Полученные результаты подтверждают возможность инициированного терминальными калий-алкоголятными группами Л4230 полиприсоединения октаметилциклотетрасилоксана к макроинициатору, при котором повышение мольного избытка Д4 сопровождается возрастанием протяжённостью полидиметилсилоксанового блока в составе SiBC.

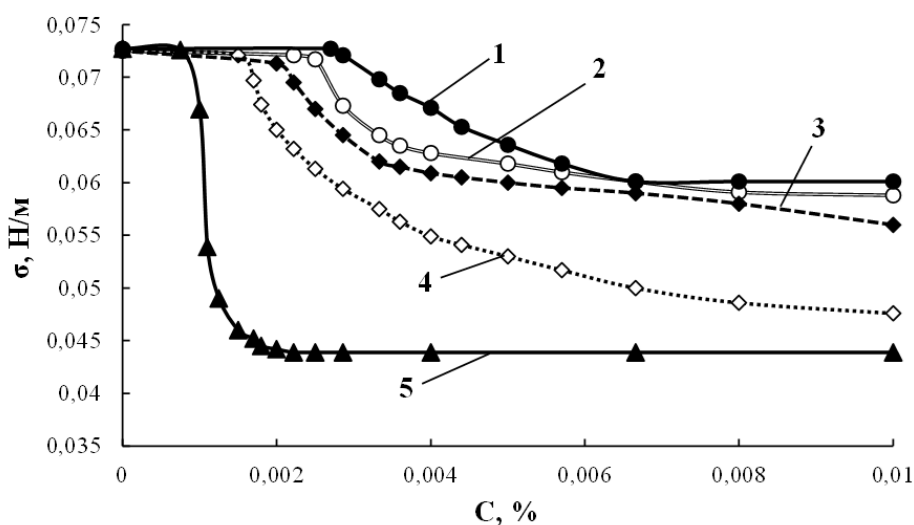


Рисунок 3.68 – Изотермы поверхностного натяжения для Л4230 (1) и SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230]=1 (2), 2 (3), 10 (4), 15 (5)

Уменьшение ККМ для полученных SiBC с повышением мольного избытка Д4 является следствием изменением строения агрегатов, формируемых амфифильными блок-сополимерами в водной среде. В водной среде гидрофобная ПДМС составляющая будет находиться во внутреннем объеме мицелл (или агрегатов), при использовании же толуола ожидается инверсия фаз, то есть гидрофильная составляющая окажется в ядре мицеллы (или агрегата). Для установления закономерностей мицеллообразования в гидрофобной среде для SiBC был использован метод динамического светорассеяния (рис. 3.69). Оказалось, что Л4230 проявляет более высокие значения размеров и широкое распределение по размерам в сравнении с SiBC. Характерная черта исследуемой системы заключается в том, что по мере повышения соотношения [Д4]:[Л4230] размеры агрегатов (мицелл) уменьшаются, а их распределение по размерам является узким.

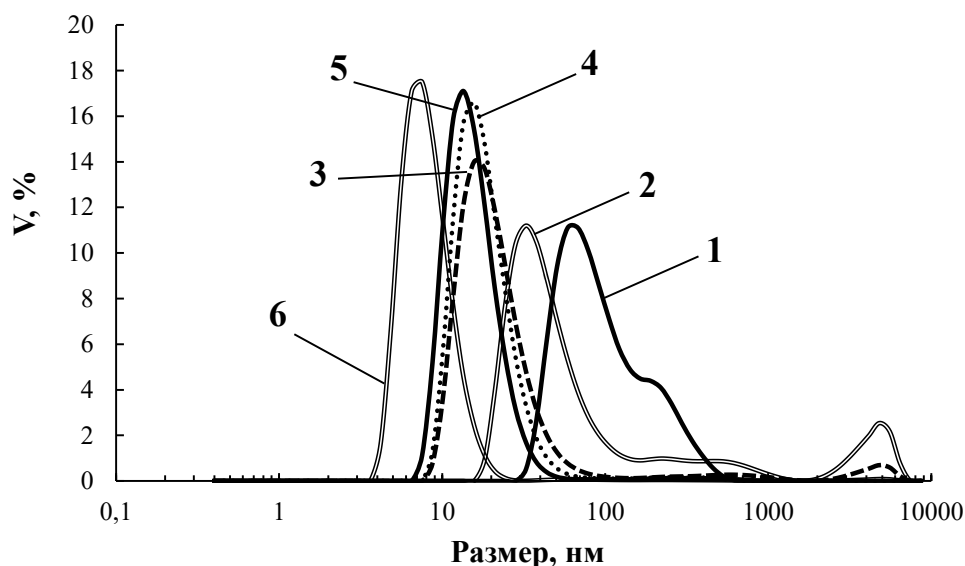


Рисунок 3.69 – Распределение частиц по размерам для Л4230 (1) и SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230] = 2 (2), 5 (3), 8 (4), 10 (5), 15 (6) в толуоле

Для исследования влияния модифицирующего воздействия PSiO₂C на изотермы поверхностного натяжения SiBC, был использован полидиметилсилоксановый блок-сополимер, синтезированный на основе [Д4]:[Л4230]=15. Содержание PSiO₂C изменялось в пределах 0,2 ÷ 1,0 мас.%. Оказалось, что количество использованного PSiO₂C оказывает значительное воздействие на изотермы поверхностного натяжения для SiBC (рис. 3.70). Так, повышение содержания PSiO₂C приводит к возрастанию поверхностного

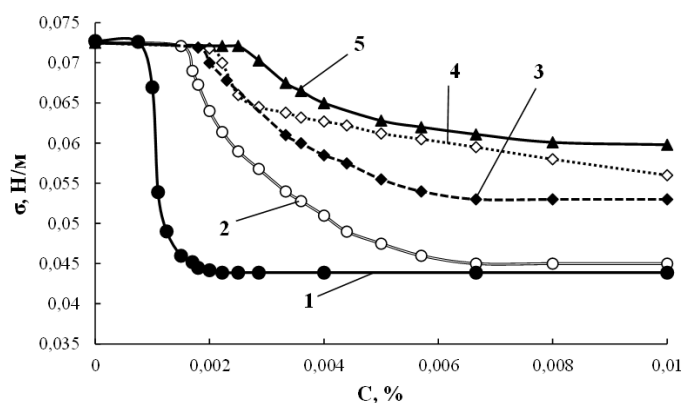


Рисунок 3.70 – Изотермы поверхностного натяжения в воде для SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230] = 15 и содержании PSiO₂C: 0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1,0 (5) мас.%

Структурирование SiBC протекает в соответствии с реакцией переэтерификации с участием терминальных силанольных групп полидиметилсилоксанового блока и полиэтиленоксидных ответвлений PSiO_2C (рис. 3.71).

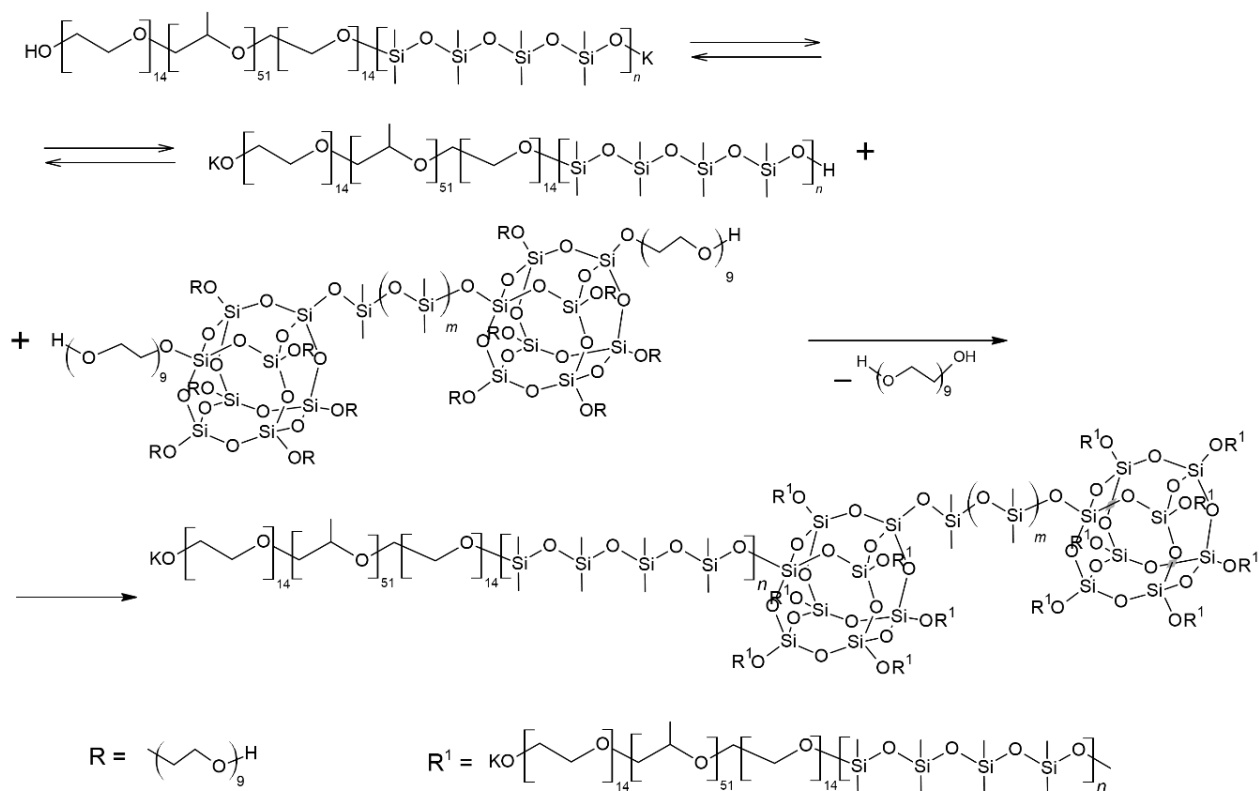


Рисунок 3.71 – Переэтерификация с участием PSiO₂C и SiBC, полученного на основе Л4230

Для SiBC, которые были синтезированы при $[Д4]:[Л4230]=15$ при модифицирующем воздействии $PSiO_2C$ были проведены измерения размеров частиц (рис. 3.72). С повышением содержания $PSiO_2C$ происходит понижение размеров агрегатов SiBC в толуоле.

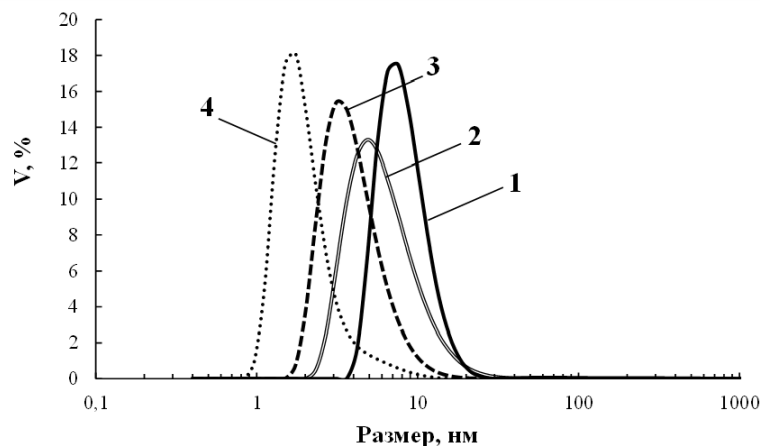


Рисунок 3.72 – Распределение частиц по размерам для SiBC, полученных при $[Д4]:[Л4230] = 15$ и содержании $PSiO_2C$: 0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (5) мас.% в толуоле

Закономерности изменения поверхностного натяжения для SiBC, полученных на основе Л6030 и Д4, совпадают с закономерностями, установленными для SiBC, полученными на основе Л4230 и Д4 (рис. 3.73). То есть, при использовании Л6030 в качестве макроинициатора также возможно протекание иницированного терминальными калий-алкоголятными группами полиприсоединение октаметилциклотетrasilоксана.

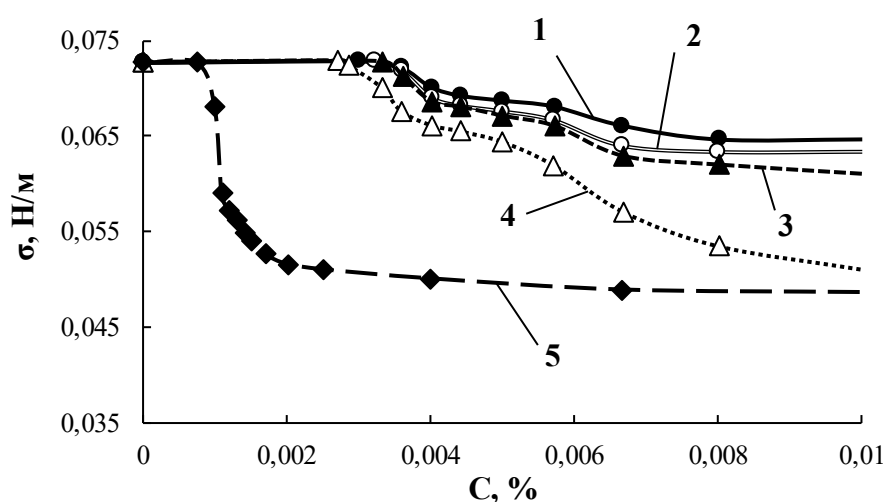


Рисунок 3.73 – Изотермы поверхностного натяжения в воде для Л6030 (1) и SiBC, полученных при $[Д4]:[Л6030] = 2$ (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5)

Оказалось, что аналогично SiBC, полученным на основе Л4230, изотермы поверхностного натяжения в воде для SiBC, полученным на основе Л6030 изменяются при использовании PSiO₂C в качестве модификатора. При этом так же с увеличением содержания введённого PSiO₂C растут как поверхностное натяжение, так и значения ККМ модифицированных SiBC.

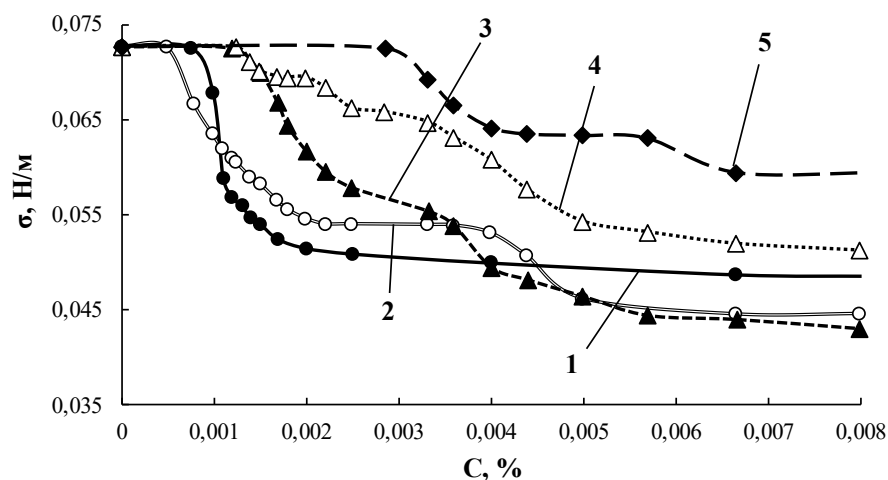


Рисунок 3.74 – Изотермы поверхностного натяжения в воде для SiBC, полученных при [Д4]:[Л6030] = 15 и содержании PSiO₂C: 0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1 (5) мас.%

3.4.3 Синтез и исследование сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров, получаемых на основе макроинициаторов, 2,4-ТДИ и Д4 (ИСБС)

3.4.3.1 Синтез ИСБС

Синтезированный в настоящей работе SiBC представляет собой реакционноспособный олигомер. Согласно схеме, представленной на рисунке 3.71, ионы калия в составе терминальных калий-силоксанолятных групп полидиметилсилоксанового блока могут в результате равновесного процесса мигрировать, образуя калий-алкоголятные группы на концах полиэтиленоксидного блока. Благодаря этому обстоятельству становится возможным инициированное калий-алкоголятными группами взаимодействие SiBC с 2,4-ТДИ. Для получения SiBC в предыдущих разделах были исследованы в качестве макроинициаторов как Л4230, так и Л6030. Поэтому для проведения сравнительных испытаний

соответствующие ИСБС были синтезированы с использованием как Л4230, так и Л6030.

В связи с тем, что в рассматриваемой реакционной системе являлось необходимым получение полимеров, содержащих в качестве продуктов реакций на основе 2,4-ТДИ преимущественно полиизоциануратной компоненты, взаимодействие проводили в толуоле при 70 °С. После окончания взаимодействия отливались плёночные материалы, которые исследовались после полного удаления растворителя. При проведении синтеза изменялись в мольном соотношении [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] как мольный избыток Д4, так и мольный избыток 2,4-ТДИ относительно Л4230/Л6030.

Согласно проведённым исследованиям, на ИК-спектрах получаемых плёночных образцов ИСБС (рис. 3.75) не регистрируются полосы при 2275 см⁻¹, свидетельствуя о полном вовлечении изоцианатных групп в реакционный процесс. В результате иницирующего воздействия -CH₂-ОК групп SiБС на 2,4-ТДИ происходит раскрытие NCO по N=C составляющей с последующим образованием полиизоцианатов амидной природы и их циклизацией в изоцианураты (полосы 1700 и 1410 см⁻¹). В результате того, что изоцианатные группы *орто*-положения также присоединяются в общий реакционный процесс, в структуре ИСБС происходит формирование и полиизоциануратных структур. Фиксируется также образование небольшого количества групп -NH-C(O)-O- (полоса 1730 см⁻¹).

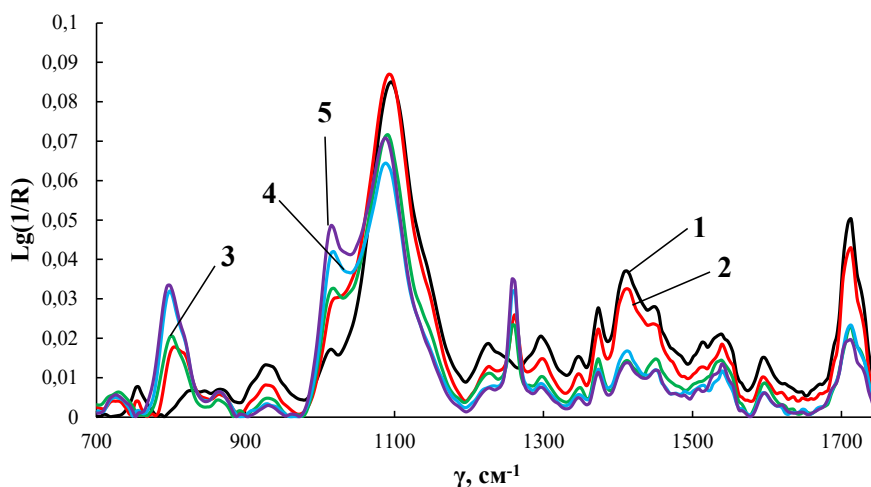


Рисунок 3.75 – ИК-спектры ИСБС, полученных при мольном соотношении [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:X:8, где X = 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5)

Аналогичные изменения наблюдаются также на ИК-спектрах ИСБС, полученных при использовании Л6030 в качестве макроинициатора (рис. 3.76). Как в случае Л6030, так и при использовании Л4230, по мере повышения содержания в реакционной системе октаметилциклотетрасилоксана наблюдается хорошо различимое понижение интенсивности полос поглощения при 1700 и 1410 см^{-1} , обусловленное валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ в составе полиизоциануратов. Здесь необходимо уточнить, что измерения ИК-спектров проводили путём нанесения образца на поверхность кристалла, то есть в режиме неполного внутреннего отражения. В связи с этим при регистрации ИК-спектров фиксируются главным образом поверхностные слои исследуемых субстратов. Как было установлено выше (см. описание к рисунку 3.65), благодаря амфифильной природе структуры SiБС для этих олигомеров наблюдается значительное микрофазовое разделение. ИК-спектры получаемых с их использованием ИСБС позволяют утверждать, что подобное микрофазовое разделение происходит и в конечном полимере. В результате этого при использовании большого мольного избытка на поверхности формирующихся здесь агрегатов располагаются преимущественно цепи ПДМС. В случае низкого мольного избытка Д4, наоборот, поверхность агрегатов в основном имеет полиэфирную природу.

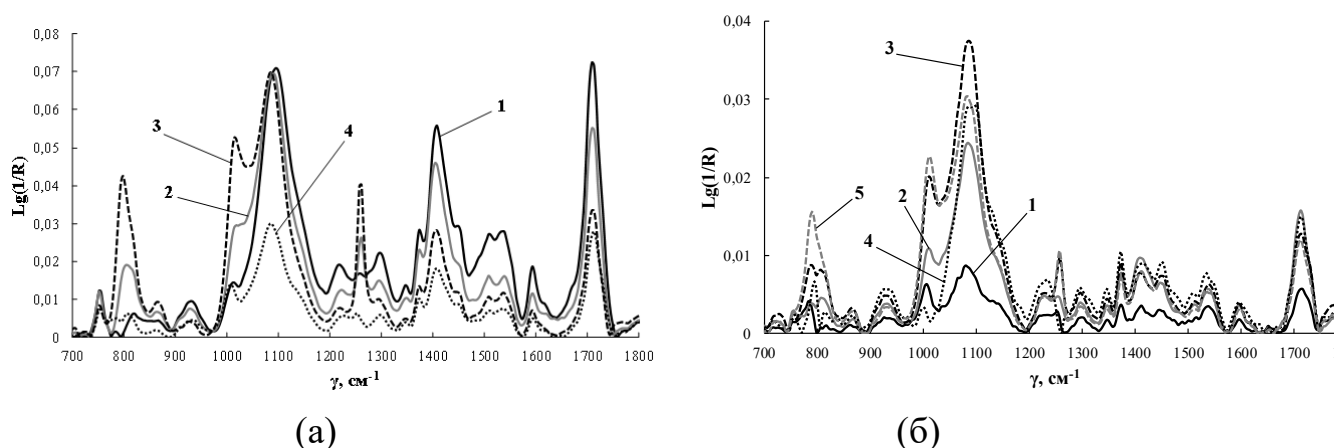


Рисунок 3.76 – ИК-спектры ИСБС, полученных при [Л6030]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:0:15 (1), 1:5:15 (2), 1:10:15 (3), 1:15:15 (4) (а); [Л6030]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8, $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1 (5) мас. % (б)

На примере ИСБС, полученных с использованием Л6030 в качестве макроинициатора, было исследовано влияние модификатора PSiO_2C на проявление ИК-спектров этих полимеров (рис. 3.76-3.78). Как оказалось, PSiO_2C оказывает усиливающий эффект на интенсивность основных аналитических полос получаемых ИСБС.

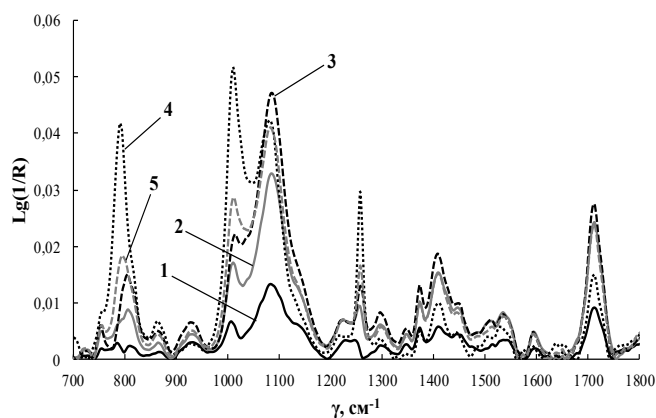


Рисунок 3.77 – ИК-спектры ИСБС, полученных при $[\text{Л6030}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:12$, $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1 (5) мас.%

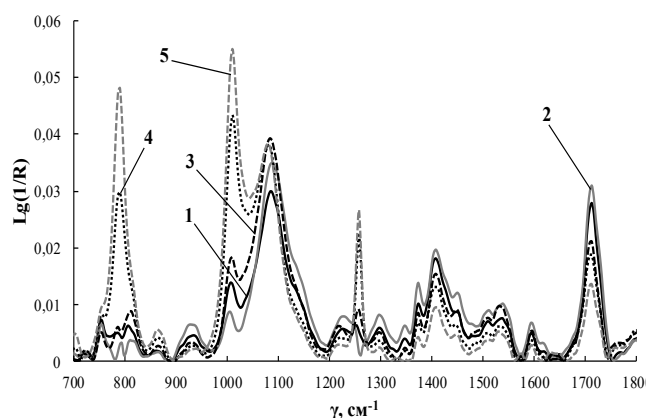


Рисунок 3.78 – ИК-спектры ИСБС, полученных при $[\text{Л6030}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:15$, $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1 (5) мас.%

Схема синтеза SiБС представлена на рисунке 3.79, на которой к терминированному калий-алкоголятными группами блок-сополимеру оксидов пропилена и этилена происходит полиприсоединение Д4.

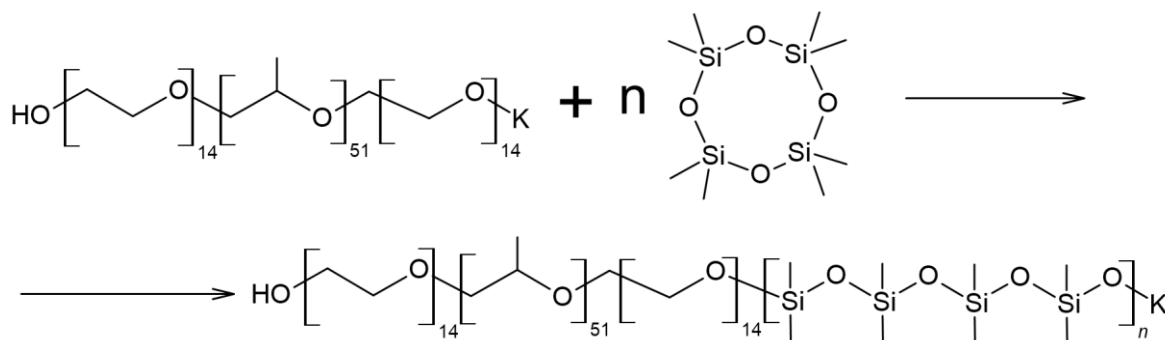


Рисунок 3.79 – Схема синтеза SiБС с использованием Л4230

Схема последующей сшивки SiБС и формирования структуры ИСБС представлена на рисунке 3.80. Образование активных центров, инициирующих раскрытие изоцианатных групп 2,4-ТДИ по анионному механизму, и образование полиизоциануратов становится возможным благодаря миграции ионов калия от концевых силанольных групп к гидроксильным (см. рис. 3.79). В свою очередь,

полиизоцианураты оказываются центром макромолекулярного формирования, создающего своеобразное «ядро» (жёсткую внутреннюю структуру) с ответвлениями, состоящими из гибкоцепного SiBC. Как будет показано в последующих исследованиях структура «ядро-оболочка» приводит к образованию свободного пространства в полимерной матрице согласно схеме, приведённой на рисунке 3.80. При модификации ИСБС с использованием PSiO₂C протекает реакция переэтерификации в итоге которой свободное пространство заполняется полидиметилсилоксановыми макроцепями.

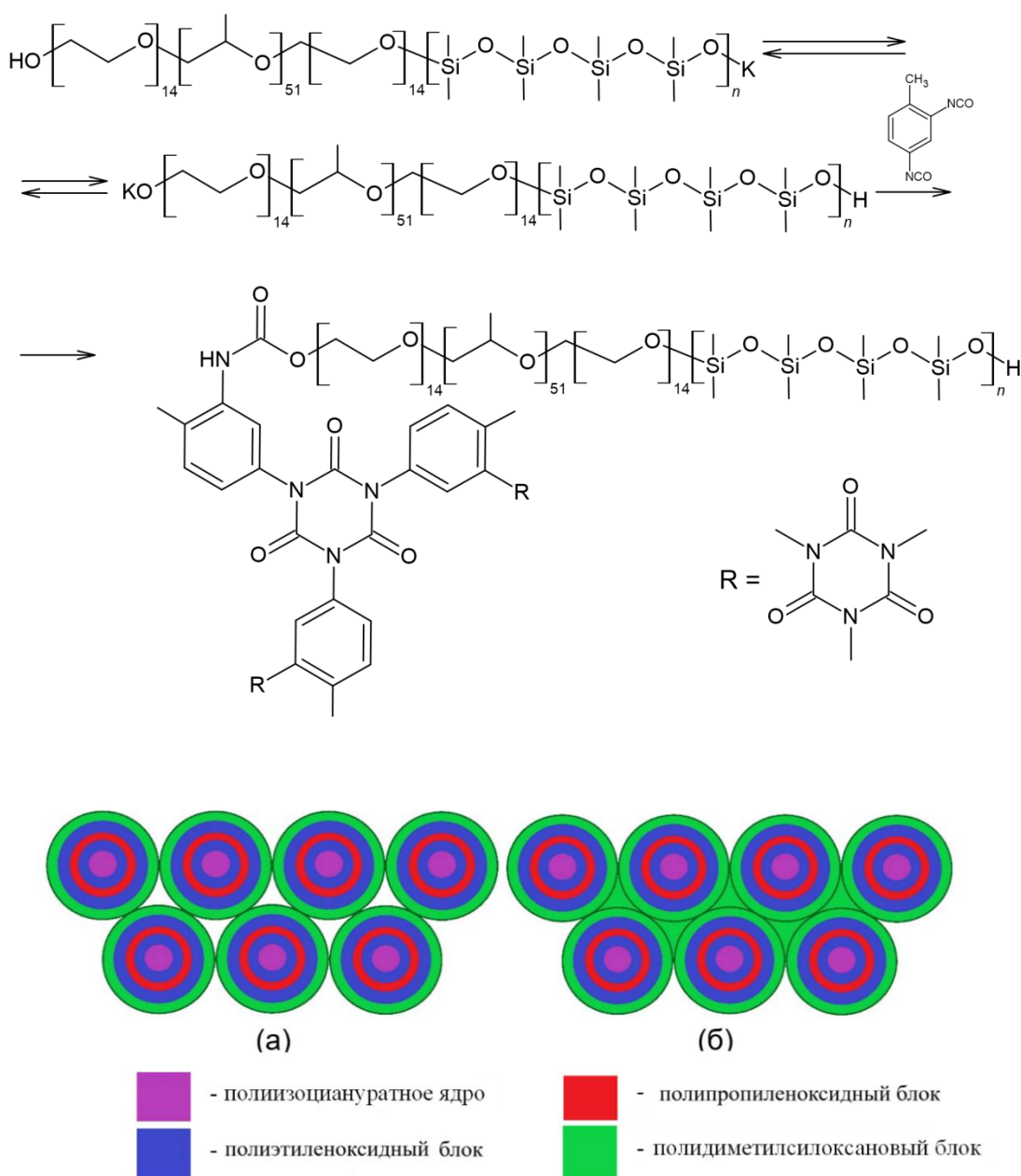


Рисунок 3.80 – Схема взаимодействия 2,4-ТДИ с SiBC, полученных с использованием Л4230

Деактивация центра анионной полимеризации происходит благодаря тому, что ионы калия захватываются в полость крауна, формируемого полиэтиленоксидными блоками, входящими в состав макроинициатора (4230/Л6030).

3.4.3.2 Исследование ИСБС

Было установлено, что содержание золь-фракции для ИСБС, полученных при $[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:(0\div15):8$ (1) и $1:(0\div15):15$ (2) изменяются от 1 до 3 мас.%, подтверждая полноту протекания реакции согласно предложенной схеме.

Так как характерной чертой полиизоциануратов является их высокая термостабильность ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$), полученные ИСБС были исследованы с использованием термогравиметрического анализа. На кривых ТГА начало 5% потери массы приходится на $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.81-3.83). После потери массы до 20% следующая область термического разложения находится при $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$. При повышении относительного содержания 2,4-толуилендиизоцианата и Д4 при синтезе ИСБС температура термического разложения образцов практически не изменяется.

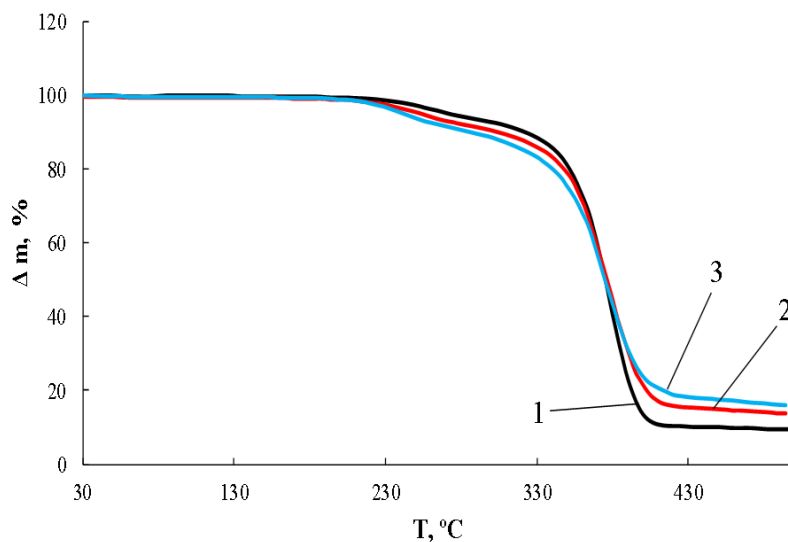


Рисунок 3.81 — Кривые ТГА для ИСБС, полученных при мольном соотношении $[Л6030]:[2,4-ТДИ]=1:5$ (1), $1:12$ (2), $1:15$ (3)

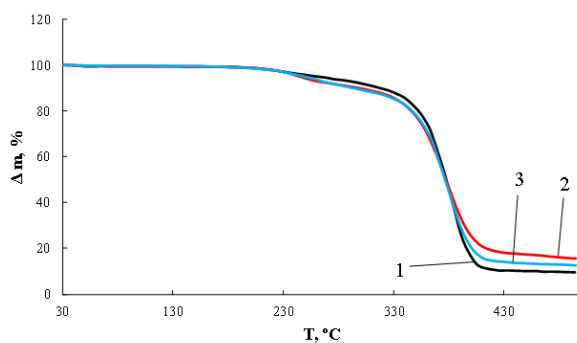


Рисунок 3.82 – Кривые ТГА для ИСБС, полученных при [Л6030]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:2:5 (1), 1:2:11 (2), 1:2:12 (3)

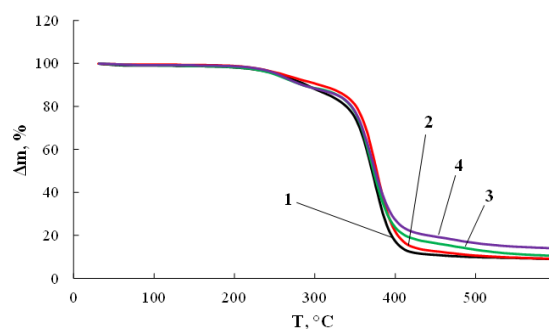


Рисунок 3.83 – Кривые ТГА для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:8 (1), 1:15:10 (2), 1:15:12 (3), 1:15:15 (4)

О том, что структурирование SiBC с использованием PSiO₂C не оказывает воздействия на реакцию тримеризации 2,4-толуилنديизоцианата, судили по тому обстоятельству, что термостабильность модифицированных образцов ИСБС не изменяется в сравнении с не модифицированными ИСБС (рис. 3.84-3.86).

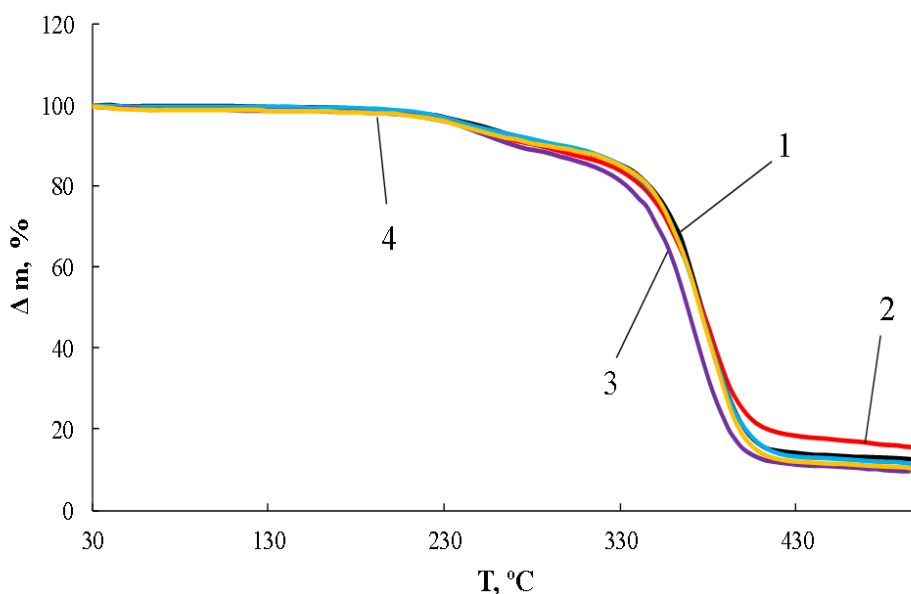


Рисунок 3.84 – Кривые ТГА для ИСБС, полученных при [Л6030]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:2:12 и [PSiO₂C] = 0,2 (1), 0,4 (2), 0,7 (3), 0,8 (4) мас.%

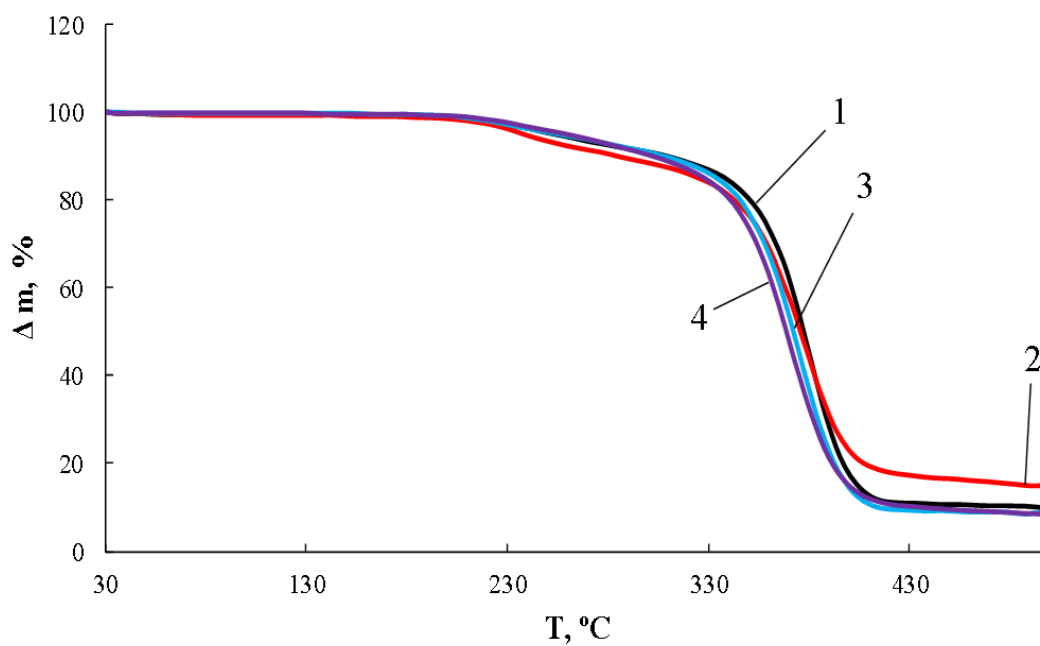


Рисунок 3.85 – Кривые ТГА для ИСБС, полученных при [Л6000]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:2:8, [PSiO₂C] = 0,2 (1), 0,4 (2), 0,7 (3), 0,8 (4) мас.%

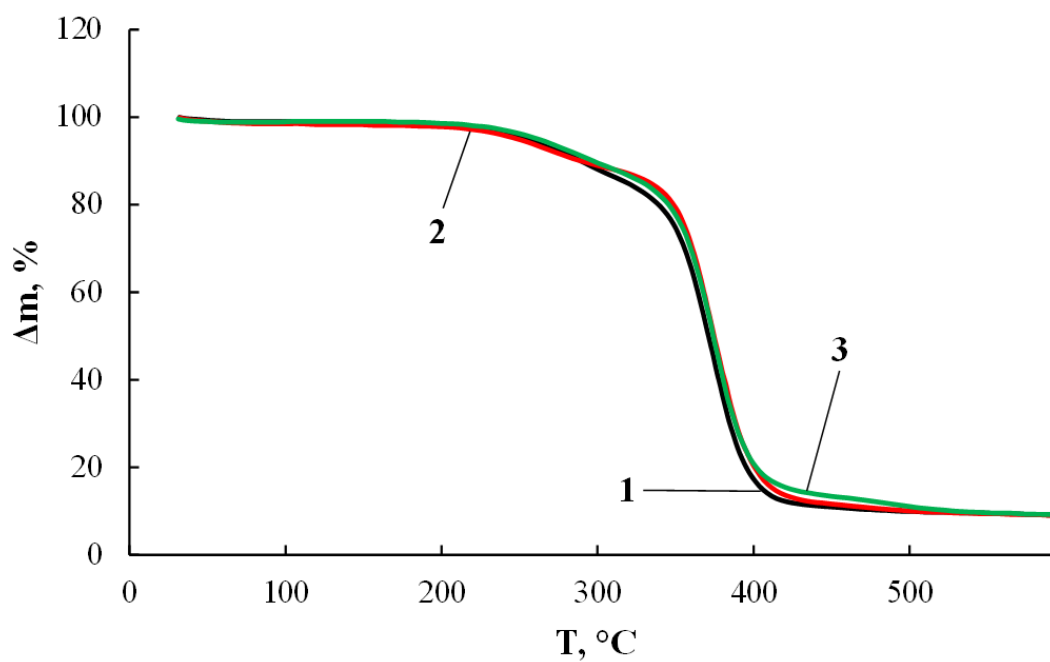
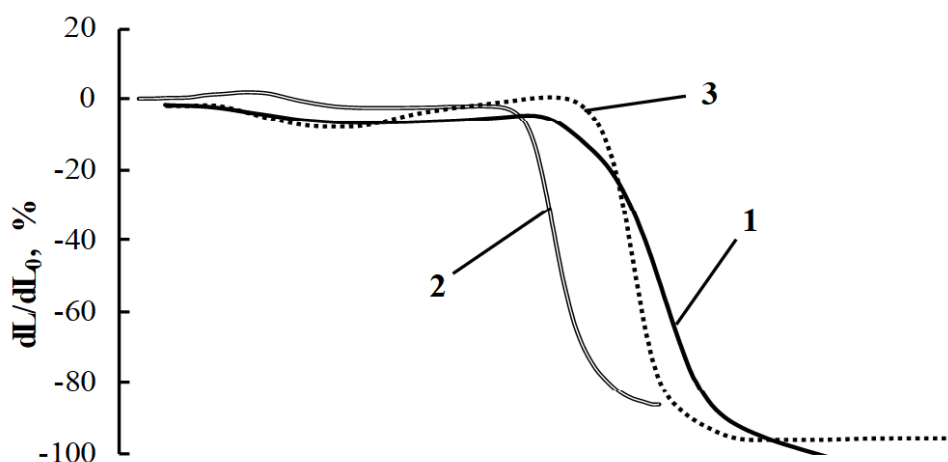
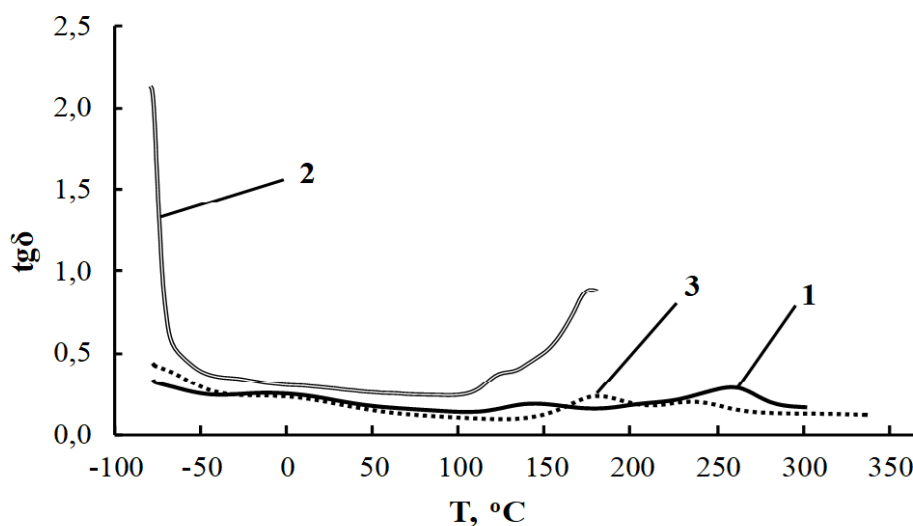


Рисунок 3.86 – Кривые ТГА для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 (1), [PSiO₂C] = 0,2 (2), 1 (3) мас.%

С использованием термомеханического анализа (рис. 3.87 и 3.88) было установлено, что для ИСБС, полученных при $[Л4230/Л6030]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$ температура начала термодеструктивного течения (T_T), понижается в сравнении с полимером, полученным на основе макроинициатора и 2,4-ТДИ при $[Л4230/Л6030]:[2,4-ТДИ]=1:8$. Использование $PSiO_2C$ приводит к заметному структурированию SiБС и получаемых на их основе ИСБС. В результате T_T для ИСБС, структурированного с применением $PSiO_2C$ возрастает со $114\text{ }^{\circ}C$ до $153\text{ }^{\circ}C$.



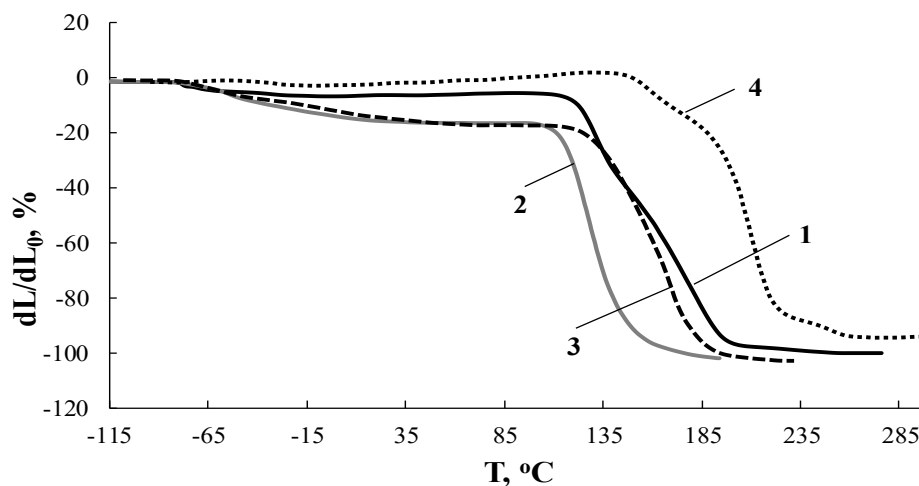
(a)



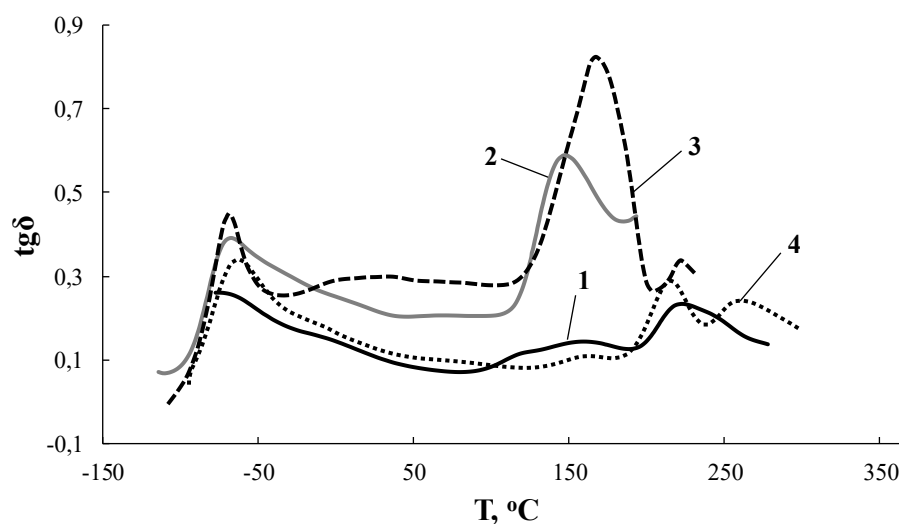
(б)

Рисунок 3.87 – Кривые ТМА (а) и ДМА (б) для ИСБС, полученных при $[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:8$ (1) и $[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]= 1:15:8$ с использованием $[PSiO_2C] = 0$ (2), 0,2 (3) мас.%

Наблюдаемая низкая температура T_g , ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) для ИСБС, синтезированных с использованием Л6030, обусловлена низким содержанием полиизоциануратов так как молекулярная масса Л6030 составляет 6000 (рис. 3.88).



(а)



(б)

Рисунок 3.88 – Кривые ТМА (а) и ДМА (б) для ИСБС, полученных при $[\text{Л6030}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:8$ (1) и $[\text{Л6030}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$ с использованием $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (2), 0,4 (3), 1,0 (4) мас. %

Далее для полученных ИСБС были проведены измерения кривых напряжение – деформация согласно которым в случае большого содержания 2,4-ТДИ ($[\text{Л4230}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:10$), количество использованного Д4 практически не влияет на ход кривых напряжение – деформация (рис. 3.89а). То есть полиизоциануратное ядро создает достаточную плотность узлов химической сетки,

которая способна нивелировать вклад полидиметилсилоксановой составляющей в физико-механические свойства ИСБС.

При уменьшении же содержания 2,4-ТДИ относительно Л4230 до соотношения [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:8, наблюдается двукратное падение прочности ИСБС. Относительное удлинение при разрыве при этом не изменяется (рис. 3.89б). Так как изменение содержания 2,4-ТДИ в этих условиях можно считать не столь значительным, причину следует искать в изменении надмолекулярной организации ИСБС. При мольном соотношении [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:8 происходит наиболее эффективное микрофазовое разделение полиэтиленоксидного, полипропиленоксидного и полидиметилсилоксанового блоков и соответственно наиболее благоприятные условия для формирования структуры по типу ядро-оболочка. В этом случае контакт полиизоциануратов в составе ядра становится наиболее затруднительным.

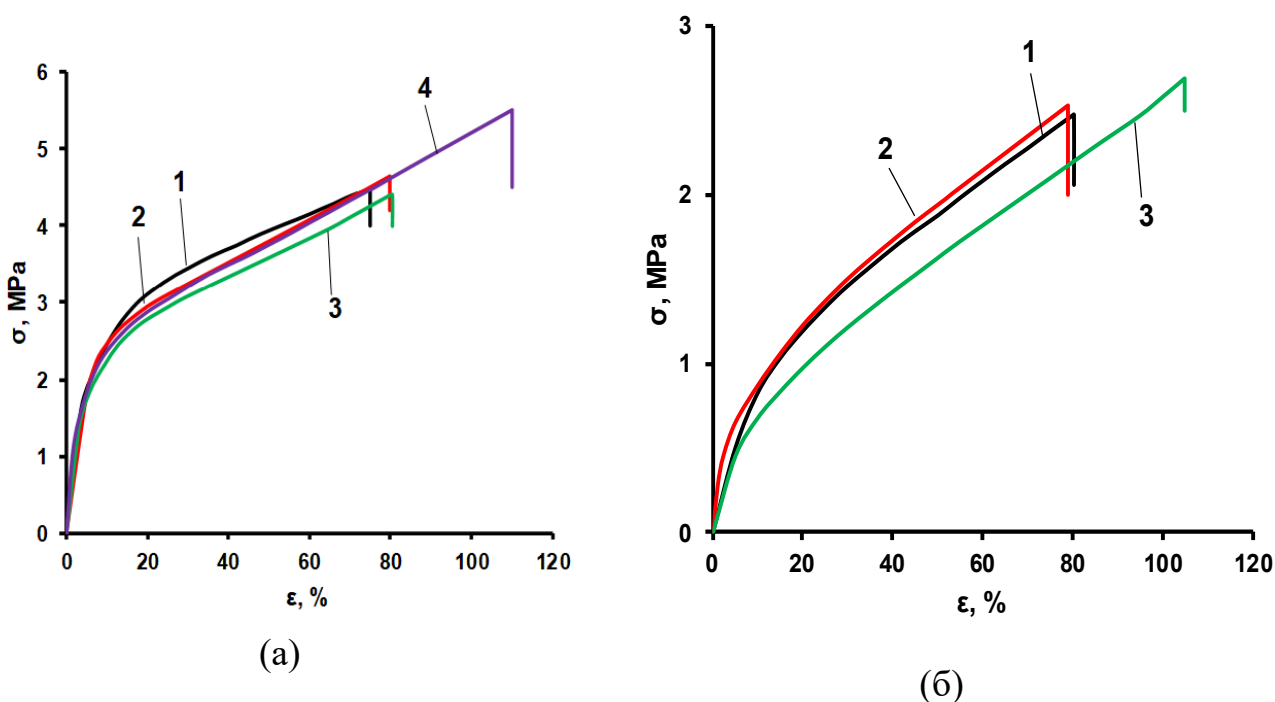


Рисунок 3.89 – Кривые напряжение – деформация для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:0:10 (1), 1:5:10 (2), 1:10:10 (3), 1:15:10 (4) (а); [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:0:8 (1), 1:2:8 (2), 1:15:8 (3) (б)

Использование PSiO_2C в случае ИСБС, полученных при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$ ведет к дальнейшему ухудшению прочности при разрыве (рис. 3.90) в результате того, что полидиметилсилоксановая составляющая проникает в пустоты (не даёт им сформироваться) и ещё больше препятствует контактированию полиизоциануратных структур.

При использовании же PSiO_2C для модификации ИСБС, полученных при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:10$, практически не влияет на форму кривых напряжение - деформация (рис. 3.90), приводя только к небольшому увеличению удлинения при разрыве.

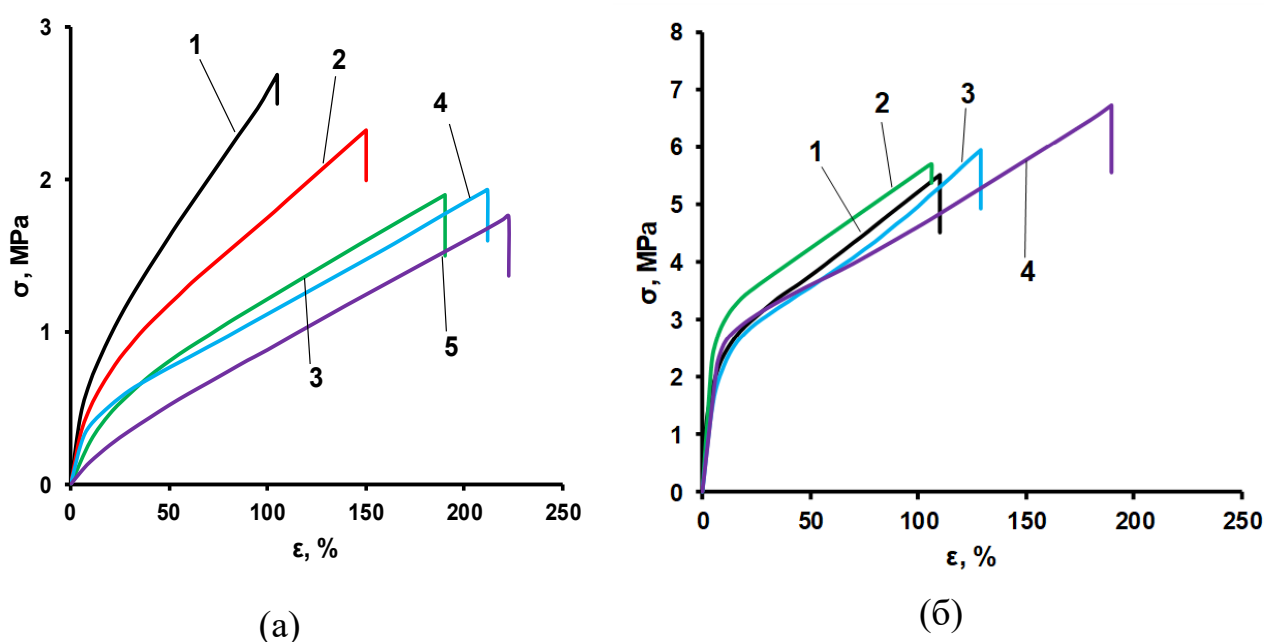
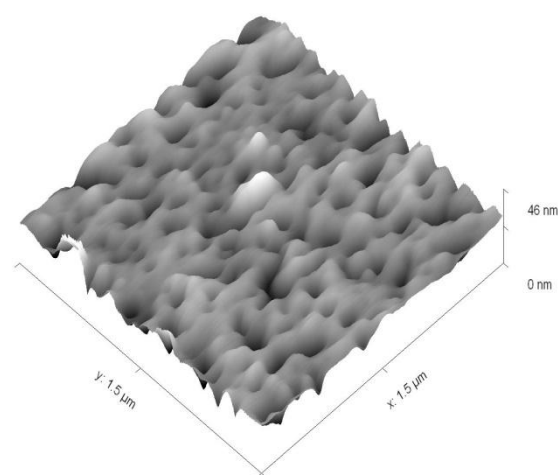
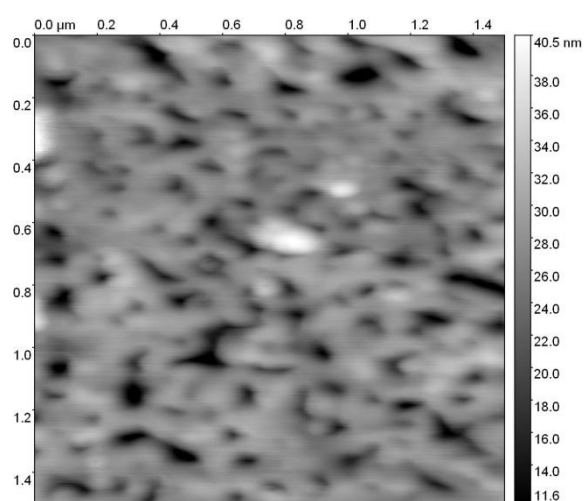


Рисунок 3.90 – Кривые напряжение – деформация для ИСБС, полученных при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$ (а) и $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:10$ (б) с использованием $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1,0 (5) мас.%

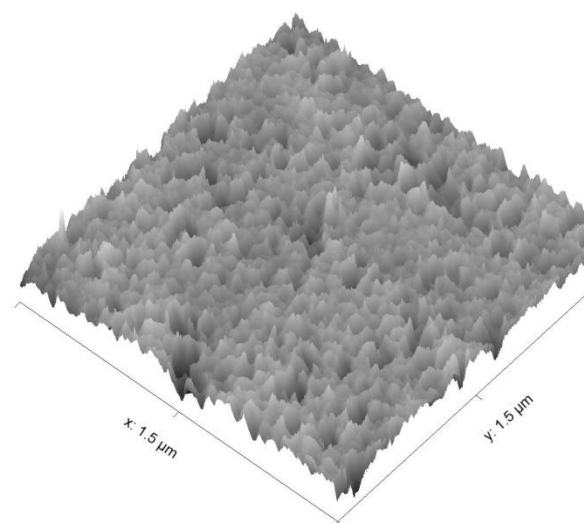
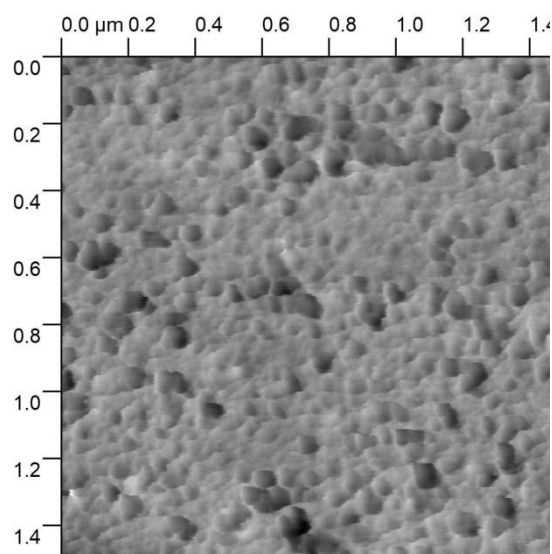
Проведённые исследования позволили определить, что наиболее выраженное построение надмолекулярной структуры по типу ядро-оболочка происходит для ИСБС, полученных при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$. Именно надмолекулярная структура ИСБС, полученных при этом мольном соотношении наиболее подвержена структурирующему воздействию PSiO_2C . В связи с этим, для исследования газотранспортных свойств и сорбционной активности были использованы ИСБС, синтезированные при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$.

3.4.3.3 Исследование морфологии поверхности ИСБС

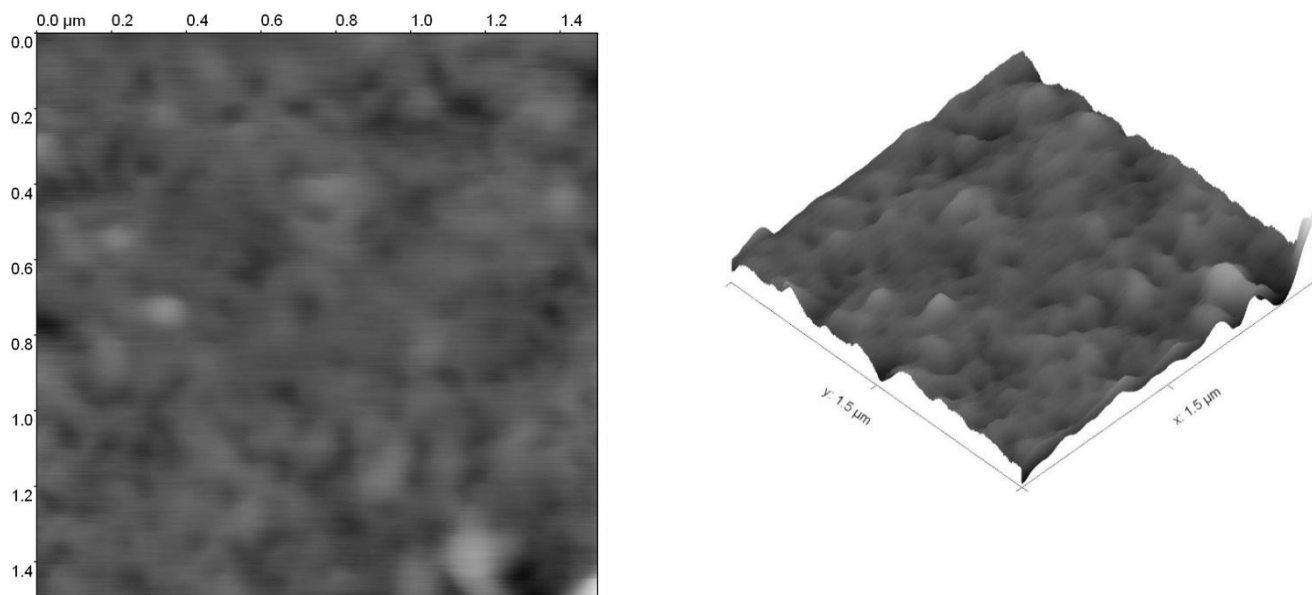
Для исследования морфологии поверхности ИСБС была использована атомно-силовая микроскопия (АСМ). На изображении АСМ для ИСБС, синтезированных при соотношении $[L4230]:[D4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$, можно выделить пустоты на фоне глобулярной морфологии (рис. 3.91). Для ИСБС, полученных при $[L4230]:[D4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$ и модифицированных $PSiO_2C$ при сохранении глобулярной морфологии поверхности ИСБС наблюдается исчезновение пустот.



(a)



(б)



(с)

Рисунок 3.91 – Изображения АСМ для ИСБС, полученных при $[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$ (а) и с использованием $[PSiO_2C] = 0,2$ (б), (с) 1,0 мас.%

3.4.3.4 Исследование сорбционной активности ИСБС

Полученные ИСБС были исследованы в качестве сорбентов для органических реагентов (ОР). Для определения свободного объёма полимеров применяют метод, который заключается в измерении водопоглощения образцов (В, %). В отличие от набухания, когда растворитель внедряется в межмакромолекулярное пространство и происходит увеличение размеров образцов, при водопоглощении не изменяются геометрические размеры образцов так как вода заполняет объём сообщающихся между собой пустот. Предварительно было установлено, что для синтезированных в представленной работе образцов ИСБС процесс поглощения воды не сопровождается изменением их размеров.

Закономерности изменения значений водопоглощения для ИСБС, приведенные в таблицах 3.16-3.18 согласуются с проведёнными выше исследованиями. Так, понижение водопоглощения ИСБС происходит вследствие уменьшения протяжённости полидиметилсилоксанового блока, повышения доли полиизоциануратов, использования и увеличения количества $PSiO_2C$.

Таблица 3.16 – Водопоглощение (В, %) для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:Х

Содержание реагента	[2,4-ТДИ] (Х)				
	8	9	10	12	15
В, %	26	23	21	17	14

Таблица 3.17 – Водопоглощение (В, %) для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:Х:8 и 1:Х:10

Содержание реагента		[2,4-ТДИ]	
		8	10
[Д4] (Х)	0	21	17
	5	23	20
	10	24	21
	15	26	22

Таблица 3.18 – Водопоглощение (В,%) для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 и 1:15:10 от содержания PSiO₂C

Состав SiБС	[PSiO ₂ C], мас.%			
	0,2	0,4	0,7	1,0
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8	26	25	23	22
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:10	22	21	20	10

Так как представленные полимерные плёночные образцы проявляют оптическую прозрачность, представляло интерес исследовать их сорбционную активность в отношении функциональных хромофорных органических реагентов (ОР). Для установления закономерностей изменения сорбционной активности ИСБС в качестве ОР был использован известный окрашивающий и функциональный реагент R6G. Повышение содержания Д4 (соответственно

повышение протяжённости ПДМС блока) при синтезе ИСБС (рис. 3.92а) ведёт к увеличению эффективности иммобилизации R6G на образцы ИСБС и подтверждает установленные выше закономерности формирования их надмолекулярной структуры.

Модификация ИСБС с использованием PSiO₂C приводит к понижению интенсивности поглощения иммобилизованного R6G, которое усиливается с увеличением его содержания (рис. 3.92б). Полученные результаты подтверждают, что модификация ИСБС в результате структурирования ведёт к уменьшению его свободного объёма.

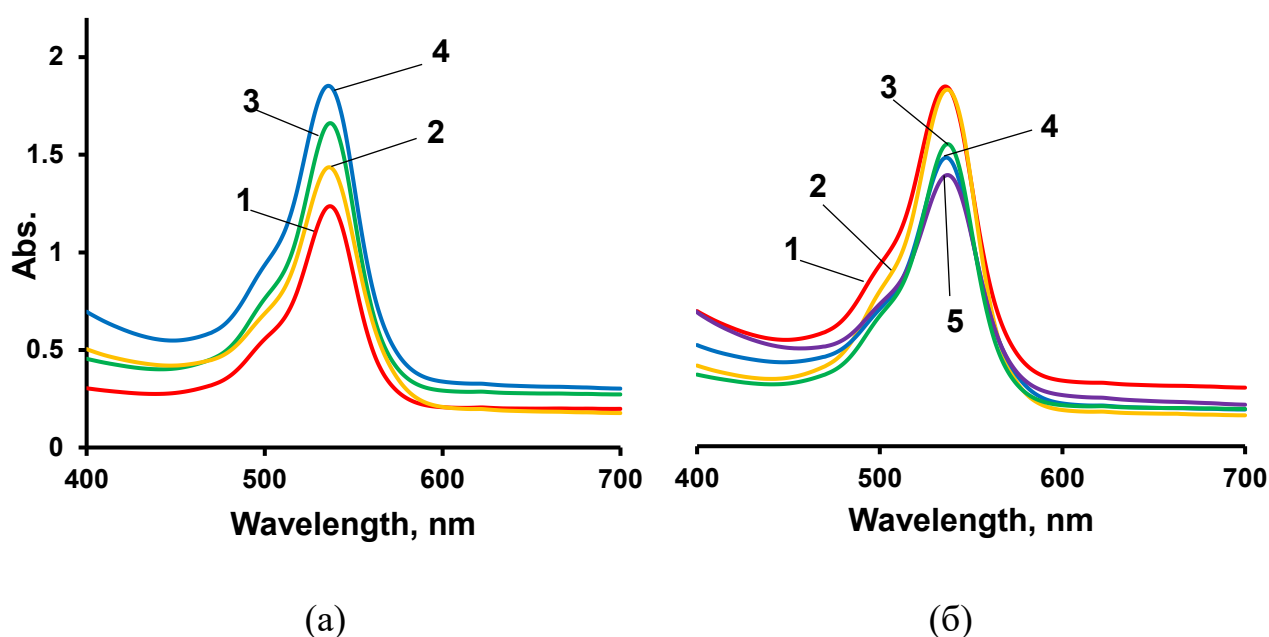


Рисунок 3.92 – Электронные спектры иммобилизованного на ИСБС органического красителя R6G. ИСБС синтезированы при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]= 1:0:8 (1), 1:5:8 (2), 1:10:8 (3), 1:15:8 (4) (а) и [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]= 1:15:8 с использованием PSiO₂C: 0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,7 (4), 1,0 (5) мас.%

Способность ИСБС сорбировать ОР явилось предпосылкой их использования в качестве подложки для органических реагентов, используемых в качестве аналитических сенсоров в экспресс-методах определения ионов переходных и редкоземельных металлов в полевых условиях. Химическое взаимодействие, в основном комплексообразующее, может протекать в пустотах

ИСБС. Так как пустоты заполнены гибкой макромолекулярной средой возникает также перспектива концентрирования в них ионов металлов, создавая таким образом возможность значительного повышения чувствительности создаваемого тест-метода. Полимерные подложки для иммобилизации сложных органических соединений в настоящее время известны и широко применяются, но не всегда являются пористыми. [506]. Однако, даже если полимер является микропористым, может наблюдаться его низкая сорбционная эффективность в отношении ионов металлов и аналитических реагентов из-за особенностей химического строения поверхности пор.

Принцип действия аналитических органических реагентов основан на их способности вступать в реакцию комплексообразования с ионами переходных и редкоземельных металлов. На интенсивность окрашивания в водной среде образующихся комплексных соединений кроме природы аналитов и ОР оказывает влияние также pH среды.

В данной работе в качестве аналитического органического реагента использовали AS III, а в качестве аналита водорастворимые соли лантана (LaCl_3). В водном растворе при pH 3.0-3.8 максимальная интенсивность оптического поглощения в водной среде для комплексных соединений La(III) с AS III при длине волны 650 нм.

На рисунках 3.93 и 3.93б электронные спектры и калибровочные кривые для комплексов La(III) с AS III, предварительно полученных для сравнения непосредственно в водной среде.

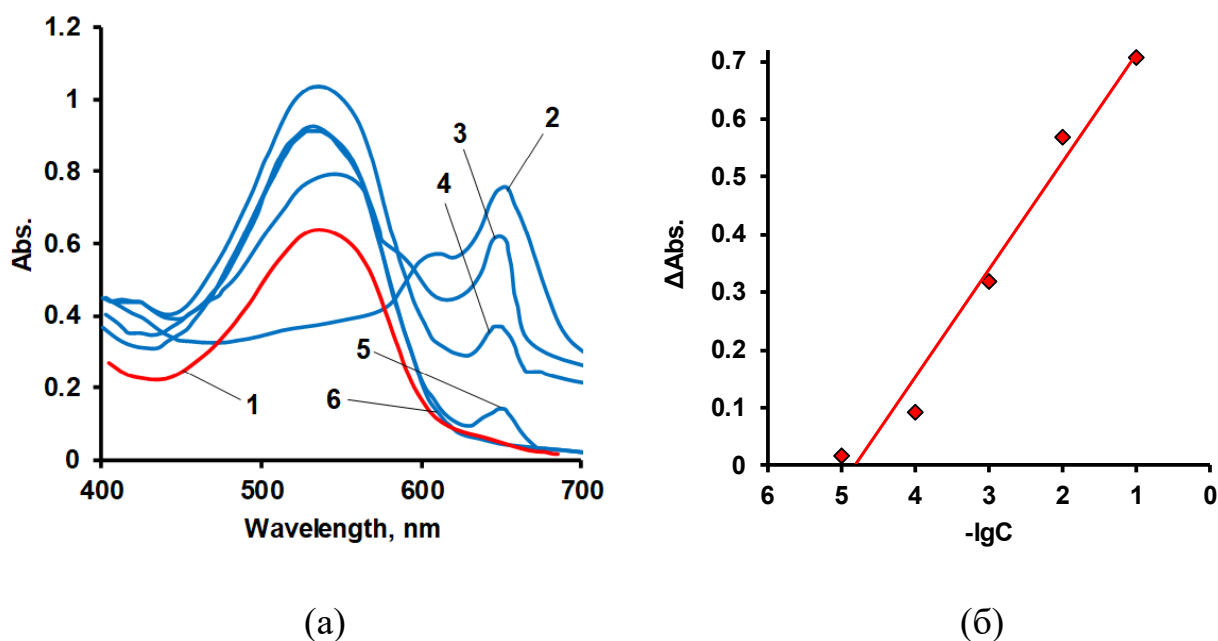


Рисунок 3.93 – Электронные спектры AS III (1) и комплексов AS III с La(III), где $[LaCl_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $1 \cdot 10^{-3}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), $1 \cdot 10^{-5}$ (6), г/дм³ (а); калибровочные зависимости для комплексов AS III с La(III), полученные при рН=7 и $\lambda=650$ нм (б)

В качестве полимерной подложки для иммобилизации AS III и последующего определения ионов La(III) использовали ИСБС, полученные при $[Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:8$ и $[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$. Использовались также ИСБС, полученные при $[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$ и модифицированные 0,2 мас.% PSiO₂C. Для получения полимерной подложки иммобилизацию AS III на ИСБС проводили из его раствора в этиловом спирте. Последующую аналитическую реакцию с применением ИСБС в качестве подложки проводили в водном растворе La(III).

Согласно анализу спектров поглощения и градуировочных графиков (рис. 3.94-3.97), комплексообразование AS III с La(III) протекает эффективнее при рН=3.

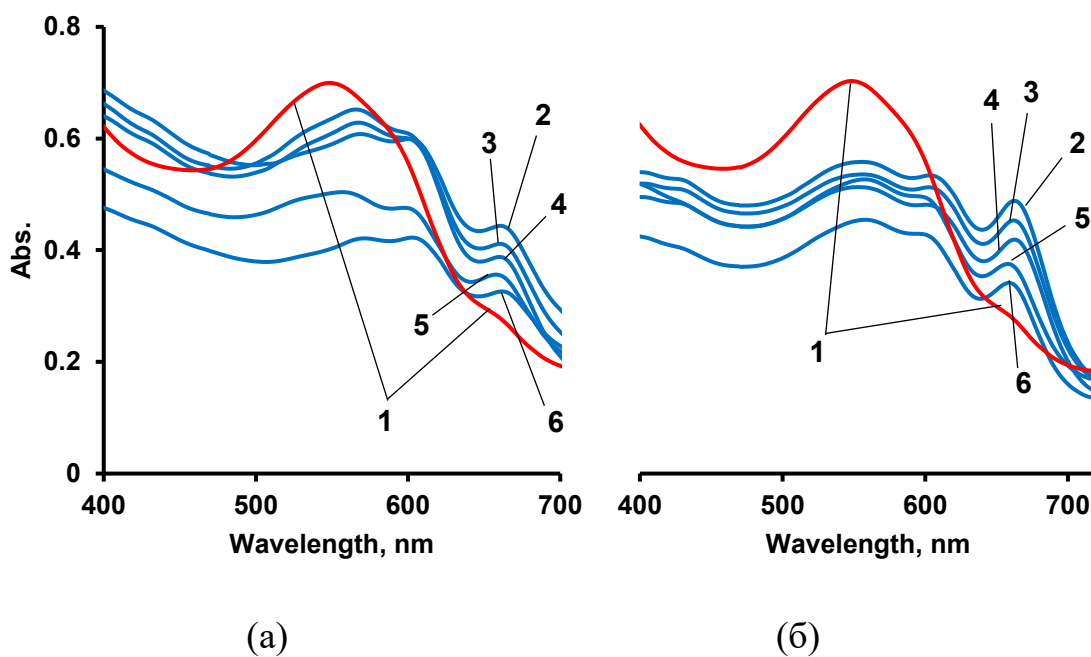


Рисунок 3.94 – Спектры AS III (1) и комплексов AS III с La(III) при pH=7 (a) и pH=3 (б), сорбированных на ИСБС состава [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8. $[LaCl_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $1 \cdot 10^{-3}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), $1 \cdot 10^{-5}$ (6) г/дм³

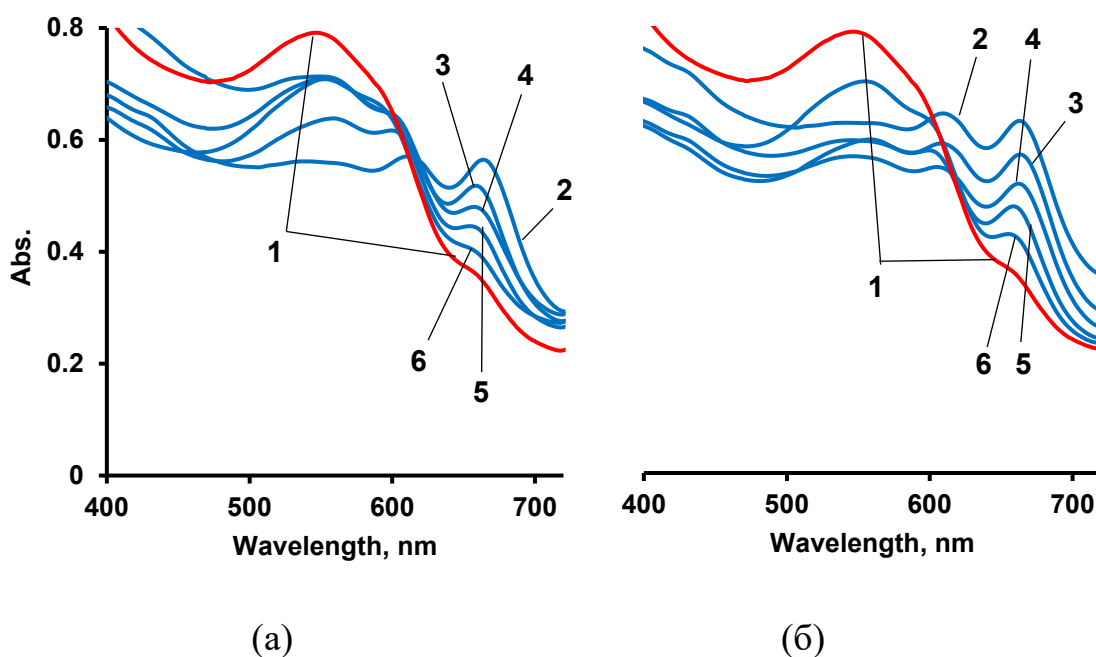


Рисунок 3.95 – Спектры AS III (1) и комплекса AS III с La(III) при pH=7 (a) и pH=3 (б), сорбированных на ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 с использованием 0,2 мас.% PSiO₂C. $[LaCl_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $1 \cdot 10^{-3}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), $1 \cdot 10^{-5}$ (6) г/дм³

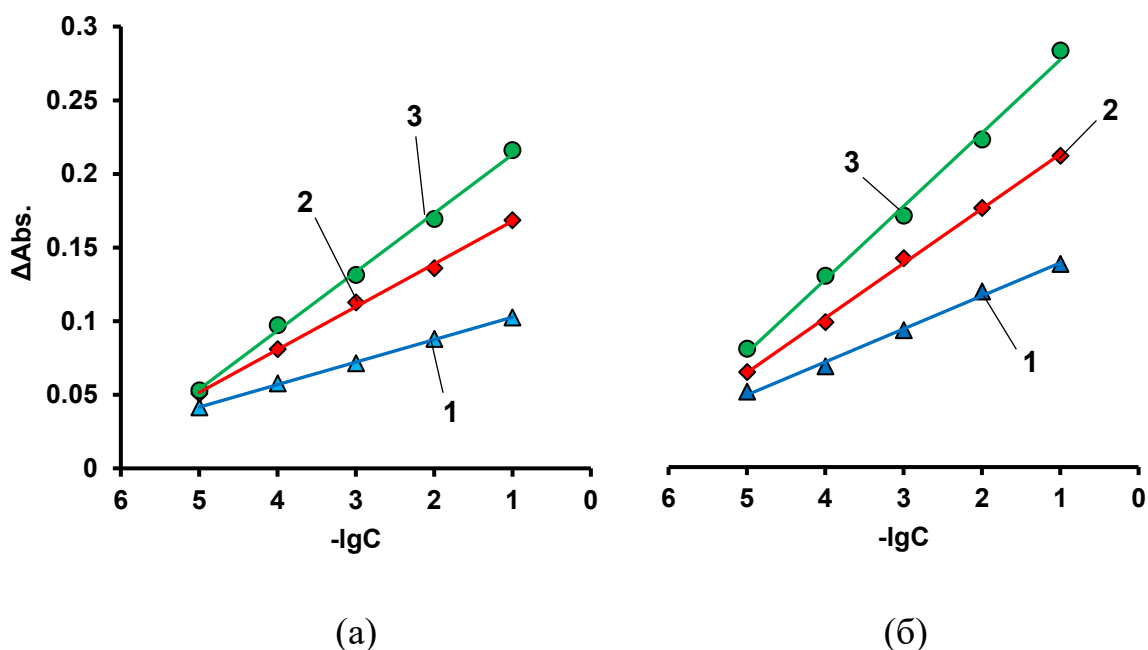


Рисунок 3.96 – Градуировочные зависимости значений сорбции на ИСБС комплексов AS III с La(III), измеренных при pH=7 (а) и pH=3 (б) ($\lambda=650$ нм). ИСБС получены при [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:8 (1), [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 (2), [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 с использованием 0,2 мас.% PSiO₂C (3)

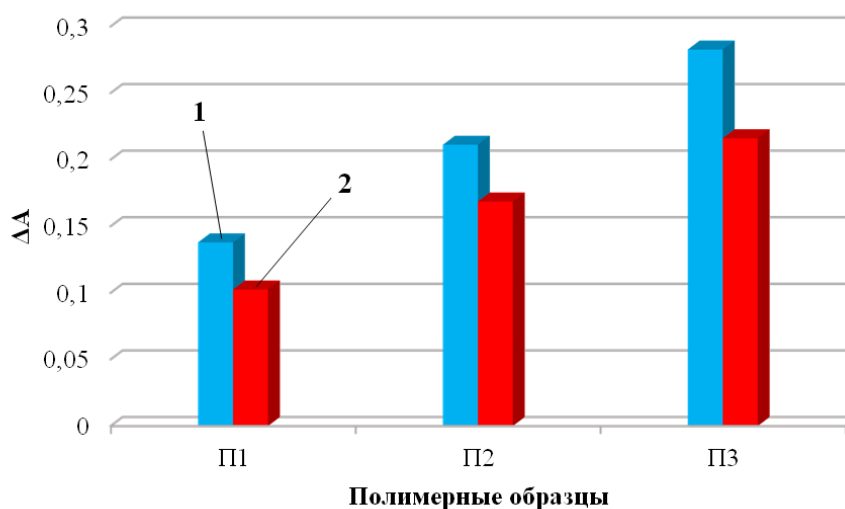


Рисунок 3.97 – Эффективность сорбции комплекса AS III с La(III) при pH=3 (1) и pH=7 (2) на ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]=1:8 (П1), [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 (П2), [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 (П3) с использованием [PSiO₂C]=0,2 мас.%, [LaCl₃]=1·10⁻¹ г/дм³

Оказалось, что ИСБС состава [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8, полученный в присутствии [PSiO₂C]=0,2 мас.% проявляет наиболее высокую эффективность при определении ионов лантана в сравнении с другими исследуемыми образцами. Полимер, полученный на основе [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:8, то есть без Д4, проявляет значительно меньшую эффективность в сравнении с ИСБС. Для возможности количественного определения ионов металлов важное значение приобретает тот факт, что градуировочные зависимости проявляют линейный характер для использованного диапазона концентраций ионов La(III).

3.4.3.4 Газотранспортные свойства ИСБС, полученных на основе Л4230, D4 и 2,4-ТДИ

Один из методов как тестирования, так и определения практически значимых областей применения получаемых полимеров заключается в исследовании особенностей массопереноса при транспорте газовых потоков. В ряду ИСБС, рассматриваемых в данном разделе для установления газотранспортных характеристик были выбраны ИСБС, синтезированные при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10. Полученные при таком мольном соотношении реагентов ИСБС характеризуются относительно высокими прочностными показателями и большой протяжённостью ПДМС ответвлений. Полученные в таком составе ИСБС были кроме того, подвергнуты структурированию с использованием PSiO₂C, которое является причиной заполнения пустот макроцепями ПДМС. В результате становится возможным добиться газотранспортных свойств, присущих полидиметилсилоксанам в сочетании с высокой селективностью, обусловленной надмолекулярной организацией ИСБС.

В таблицах 3.15-3.18 приведены такие важные параметры, как коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции (растворимости) для мембранных материалов, полученных на основе ИСБС. Для исследуемых газов их кинетические диаметры расположены следующим образом: CO₂ < N₂ < CH₄. Соответственно увеличению значения диаметров этих молекул, понижаются значения

коэффициента их диффузии (D) через используемые мембраны (табл. 3.17). Коэффициенты сорбции (S) для исследуемых полимеров не связаны с кинетическими диаметрами молекул исследуемых газов. Так, для углекислого газа значения S в два раза превышают значения S , полученные для метана, и практически в три раза выше в сравнении с азотом. Более высокие значения S для CO_2 обусловлены его сродством к изучаемым полимерам.

Для сравнения в таблицах 3.19-3.22 приведены также транспортные характеристики для исследуемых в данном разделе газов, где в качестве мембранного материала был использован ОБС, полученный с использованием Л4230 и изученный выше в разделе 3.1.4. Для ОБС была установлена микропористая надмолекулярная структура ячеистого типа. Согласно схеме, приведённой на рисунке 3.25б, при использовании Л4230 для синтеза ОБС внутренняя поверхность микропор в этом случае состоит из блоков полиизоцианатов ацетальной природы (ПИО блоки), которые имеют минимальное сродство к проникающим в создаваемую ими полость молекулярных объектов.

При синтезе ИСБС раскрытие $-\text{NCO}$ групп, инициируемое терминальными калий-алкоголятными групп SiБС происходит по связи $\text{N}=\text{C}$. В результате образующиеся полиизоцианураты формируют ядро надмолекулярной структуры типа ядро-оболочка, а внешний периметр оболочки состоит полидиметилсилоксановых макроцепей. В свою очередь, структурирующее воздействие PSiO_2C приводит к разветвлению полидиметилсилоксановых сегментов и заполнению ими пустот.

В результате, ОБС, полученные с использованием Л4230 проявляют меньшие значения проницаемости по CO_2 в сравнении с ИСБС, надмолекулярная структура которых построена по типу ядро-оболочка. Причём, с увеличением протяжённости полидиметилсилоксановых сегментов путём увеличения мольной доли Д4 при синтезе ИСБС. Дополнительное присоединение на поверхность оболочки ПДМС сегментов и увеличение их размеров ведет к последовательному росту коэффициента проницаемости углекислого газа.

Было проведено сравнение газотранспортных характеристик по углекислому газу мембранных материалов, полученных с использованием ИСБС и известных из литературы полимерными мембранами, наиболее близкими к ним по химическому строению.

Результаты исследования газотранспортных свойств полиуретановых мембранных материалов присутствуют в литературных источниках и приведены в работах [507]. Так в [507] исследованы сегментированные полиэтиленоксидные блок-сополимеры в качестве газоразделительных мембран. Установленные авторами этих работ коэффициенты проницаемости для углекислого газа достигают 197 Баррер, а для метана составляют 32 Баррер. В работе [508], также установлены коэффициенты проницаемости для углекислого газа и метана, которые имеют значения 130 Баррер для CO_2 и 15 Баррер для CH_4 . Для полиуретанов на основе 2,4-ТДИ, полидиметилсилоксана и политетраметилэтиленгликоля с полиамидом наиболее высокий коэффициент проницаемости составляет 134 Баррер по CO_2 и 8.5 Баррер по CH_4 .

В исследовании [509], с использованием лестничных силсесквиоксидов получены органо-неорганические полимерные мембраны. В этом случае коэффициенты проницаемости составляют 48 Баррер для CO_2 и 36 Баррер для CH_4 . В работе [510], в которой исследованы аналогичные органо-неорганические полимеры значения проницаемости находятся в пределах 100 Баррер для CO_2 и 9 Баррер для CH_4 .

Таким образом, полученные ИСБС перспективны для использования в качестве высокоселективного и производительного слоя для мембранных материалов при разделении таких пар газов как CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 .

Таблица 3.19 – Коэффициенты проницаемости (Р) для полимерных мембран

Условия синтеза полимерных мембран	Р, Баррер		
	CO ₂	N ₂	CH ₄
[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:10	167,4	8,8	16,6
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10	221,5	9,0	28,5
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10 [PSiO ₂] = 0.2 мас. %	251,4	8,8	30,7
*[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:15 В присутствии сокатализаторов [430]	101,8	30,1	11,3

Таблица 3.20 – Идеальная селективность для систем CO₂/газ

Условия синтеза полимерных мембран	Газовая система	
	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:10	10,1	19,0
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10	7,8	14,6
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10 [PSiO ₂ C] = 0.2 мас. %	8,2	28,6
*[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:15 В присутствии сокатализаторов [430]	9,01	3,38

Таблица 3.21 – Коэффициенты диффузии (D) для полимерных мембран

Условия синтеза полимерных мембран	D × 10 ¹⁰ , м ² ·с ⁻¹		
	CO ₂	N ₂	CH ₄
[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:10	4,00	2,63	1,01
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10	4,10	2,70	1,20
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10 [PSiO ₂ C] = 0.2 мас. %	4,40	2,64	1,28
*[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:15 В присутствии сокатализаторов [430]	3,70	3,20	0,90

Таблица 3.22 – Коэффициенты сорбции (S) для полимерных мембран

Условия синтеза полимерных мембран	S × 10 ⁵ , моль·м ⁻³ Па ⁻¹		
	CO ₂	N ₂	CH ₄
[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:10	14,01	1,12	5,50
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10	18,09	1,12	7,95
[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10 [PSiO ₂ C] = 0.2 мас. %	19,13	1,12	8,03
*[Л4230]:[2,4-ТДИ] = 1:15 В присутствии сокатализаторов [430]	9,21	3,15	4,20

Выводы по разделу 3.4

1. Путём полиприсоединения Д4, инициированного терминальными калий-алкоголятными группами, входящими в состав Л4230/Л6030, получены реакционноспособные олигомеры - амфифильные блок-сополимеры (SiBC). В результате реакции переэтерификации с участием SiOH групп SiBC и полиэтиленоксидных ответвлений PSiO₂C происходит структурирование SiBC.

2. Установлено, что надмолекулярная структура ИСБС формируется по типу «ядро-оболочка», в которой полиизоцианураты оказываются центром макромолекулярного формирования, создающего своеобразное «ядро» (жёсткую внутреннюю структуру) с ответвлениями, состоящими из гибкоцепного SiBC. Структура ядро-оболочка приводит к образованию свободного пространства в полимерной матрице. При модификации ИСБС с использованием PSiO₂C протекает реакция переэтерификации в итоге которой свободное пространство заполняется полидиметисилоксановыми макроцепями.

3. Согласно исследованиям закономерностей сорбции органических реагентов на ИСБС было установлено, что эффективность сорбции возрастает по мере повышения протяжённости полидиметисилоксановой составляющей и понижения вклада полиизоциануратов в структуру ИСБС. На полученные полимеры был иммобилизован аналитический реагент AS III для исследования ИСБС в качестве подложки в экспресс-методах определения ионов La(III). Установленная высокая эффективность определения ионов La(III) обусловлена концентрированием ионов металла в пустотах ИСБС.

4. Проведены исследования ИСБС в качестве газоразделительных мембран. Показано, что в том случае, когда свободное пространство в надмолекулярной структуре ИСБС заполняется полидиметисилоксановыми макроцепями происходит повышение проницаемости и идеальной селективности пар газов CO₂/CH₄ и CO₂/N₂.

3.5 Синтез полидиметилсилоксана путём анионной полимеризации Д4 с использованием PSiO_2 в качестве модификатора [445]

Полидиметилсилоксаны являются широко востребованным видом синтетического каучука благодаря широкому температурному диапазону их рабочей температуры, высоким диэлектрическим показателям, биологической инертности, возможностью изготовления с их использованием герметических композиций. Для синтеза ПДМС в качестве мономера используют либо октаметилциклосилоксан (Д4) либо его органозамещённые производные. Полимеризацию Д4 осуществляют по анионному или катионному механизму. В настоящее время используется в основном анионное инициирование. На основном промышленном производстве ПДМС (АО «Казанский завод синтетического каучука») для синтеза низкомолекулярных ПДМС (СКТН) используется в качестве катализатора 50%-ный водный раствор гидроксида калия. Основная область применения СКТН – это изготовление силиконовых герметиков. Для синтеза высокомолекулярных ПДМС (СКТВ) используют силоксаноляты калия. В обоих случаях проблема производства заключается в низкой скорости полимеризации Д4 и необходимости использования на конечной стадии процесса дезактиваторов активных центров. Дезактивацию проводят путём введения на конечной стадии полимеризации аэросила либо *орто*-фосфорной кислоты. В случае малоэффективной дезактивации терминальных калий-силоксанолятных групп происходит их объединение как результата ассоциативных взаимодействий. Такой ПДМС приобретает жёсткость и не может в последующем подвергаться переработке. Полученные в настоящей работе устойчивые к самоконденсации органозамещённые кремнезёмы – PSiO_2C , PSiO_2 , SiOS-10 и SiOS-50 благодаря своему химическому строению и способности структурировать ПДМС были исследованы в процессе синтеза ПДМС с использованием в качестве катализатора 50%-ный раствор КОН.

3.5.1 Исследование влияния PSiO₂C на скорость полимеризации октаметилциклотетрасилоксана

Как было показано в разделе 3.3 в структурах PSiO₂C, PSiO₂, SiOS-10 и SiOS-50 присутствует в качестве ответвлений полиэтиленоксид, особенностью которого является способность к сворачиванию в краун-конформацию. Краун-эфир или открыто-цепные аналоги краун-эфиров, к которым относится ПЭО проявляют способность к эффективному захвату ионов калия. В случае терминальных калий-силоксанолятных групп захват ионов калия ведёт к оголению аниона $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}^-$ и препятствует образованию ассоциатов. В результате этого скорость полиприсоединения Д4 по анионному механизму максимально повышается (рис. 3.98).

Скорость полимеризации октаметилциклотетрасилоксана определялась визуально по нарастанию вязкости реакционной системы (рис. 3.99, табл. 3.23). Результаты исследований, направленных на визуализацию времени начала нарастания вязкости, представленных графически на рисунке 3.99 и в виде значений в таблице 3.19, позволяют заключить, что PSiO₂C, PSiO₂, SiOS-10 и SiOS-50 ускоряют полимеризацию Д4 в значительной степени.

Важным является то обстоятельство, что для многократного понижения времени начала нарастания вязкости достаточно использовать всего 0,1 мас.% модификаторов. Было также проведено исследование, в котором в качестве сокатализатора был использован в чистом виде полиэтиленоксид с ММ=400. В этом случае время начала повышения вязкости ПДМС составило 10 минут.

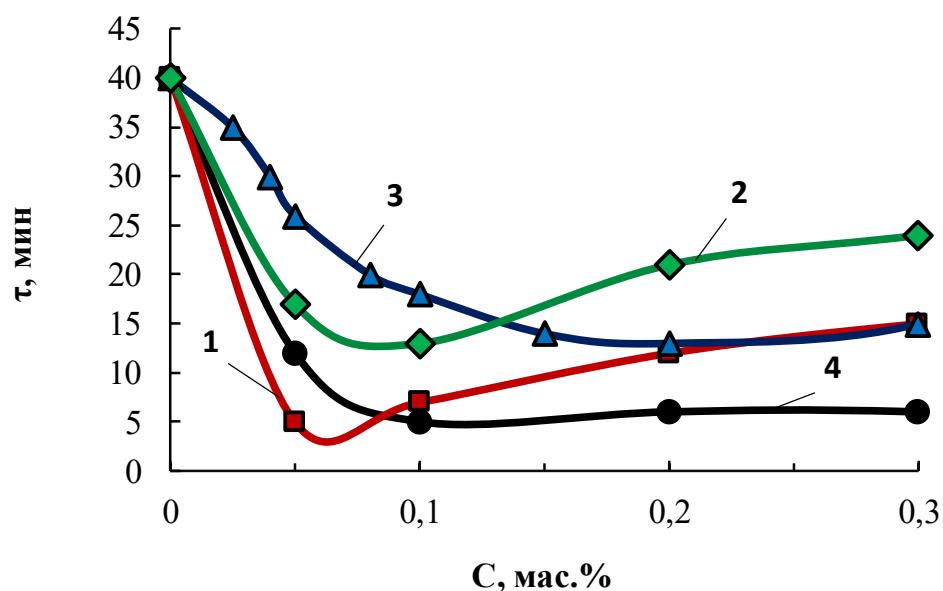


Рисунок 3.99 – Зависимости начала нарастания вязкости (τ , мин.) в процессе полимеризации Д4 от количества использованного для модификации PSiO2C (1), PSiO2 (2), SiOS-10 (3) и SiOS-50 (4)

Таблица 3.23 – Время начала нарастания вязкости при полимеризации Д4

Содержание модификатора, мас.%	PSiO2C	PSiO2	SiOS-10	SiOS-50
	τ , мин			
0	40	40	40	40
0,1	7	13	18	5
0,2	12	21	13	6
0,3	15	24	15	6

3.5.2. Реологические исследования ПДМС, полученных с использованием PSiO2C

Особенность строения макроцепей полидиметилсилоксана заключается в их очень высокой подвижности и склонности к сворачиванию в спираль, приводя к затруднениям в возникновении различных межмолекулярных контактов и их

переплетении. Как результат прочностные характеристики оказываются заметно более слабыми в сравнении с известными видами эластомерных материалов. Поэтому усиление когезионных взаимодействий является важной задачей для практического применения силоксановых каучуков. Для исследования молекулярно-массовых характеристик ПДМС и возникновения когезионных взаимодействий наиболее используемой и информативной является капиллярная вискозиметрия. С использованием вискозиметра Убеллоде устанавливают зависимость приведённой вязкости от концентрации ПДМС. Характеристическая вязкость является основным показателем для расчёта молекулярной массы ПДМС, а приведённая вязкость является способом оценки изменения когезионных взаимодействий. На приведённую вязкость значительное влияние оказывают также ионные взаимодействия с участием терминальных калий-силоксанолятных групп.

Приведенная вязкость модифицированного с использованием PSiO_2C полидиметилсилоксана (рис. 3.101), полученного в присутствии PSiO_2 в отличие от вязкости не модифицированного ПДМС (рис. 3.100), практически не изменяется во времени. Предложенный выше механизм, согласно которому полиэтиленоксидные ответвления, сворачиваясь в конформацию крауна захватывает ионы K^+ , переводят терминальные калий-алкоголятные группы в силанольные, является основной причиной исчезновения ассоциативных взаимодействий.

Согласно зависимостям вязкостных характеристик ПДМС наблюдается значительное увеличение приведённой вязкости по мере повышения содержания PSiO_2C , использованного при его синтезе (рис. 3.102 и 3.103).

Здесь следует подчеркнуть, что при синтезе PSiO_2C в качестве ответвлений органозамещённого кремнезёма наряду с полиэтиленоксидом был использован, кроме того, низкомолекулярный ПДМС. Причина его применения была обоснована проблемой совместности ПДМС и PSiO_2C . Предполагалось, что полидиметилсилоксановая составляющая вследствие её идентичности состава с получаемым ПДМС будет внедряться в объём полимерной матрицы.

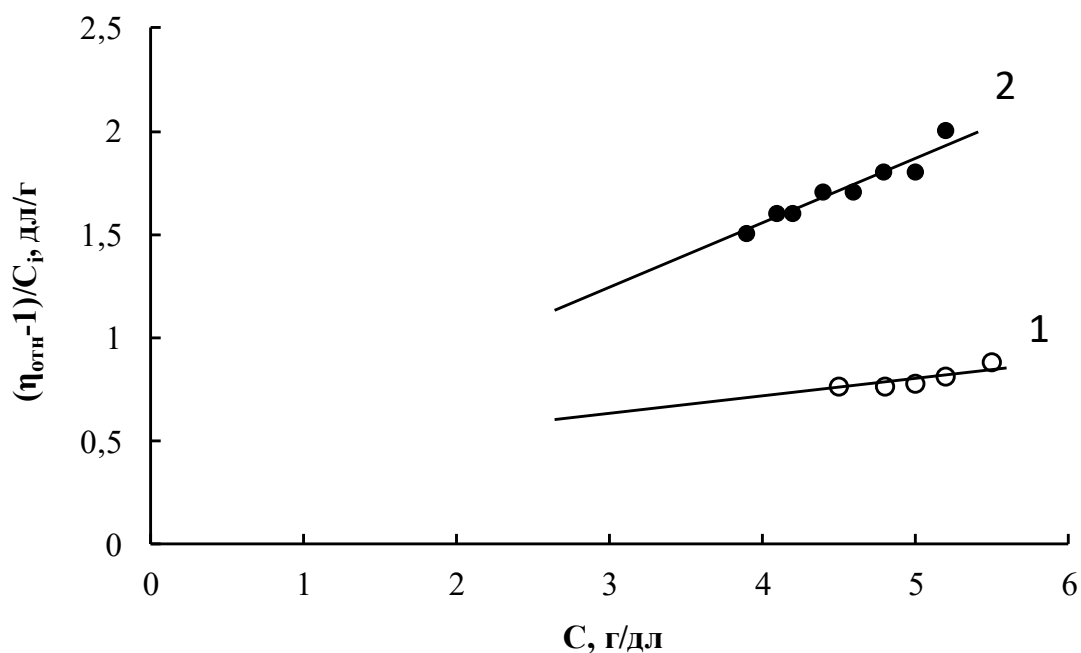


Рисунок 3.100 – Зависимости приведенной вязкости от содержания ПДМС, измеренные в толуоле при $T=20^{\circ}\text{C}$ по истечении 0,3 (1) и 24 (2) часа после завершения синтеза

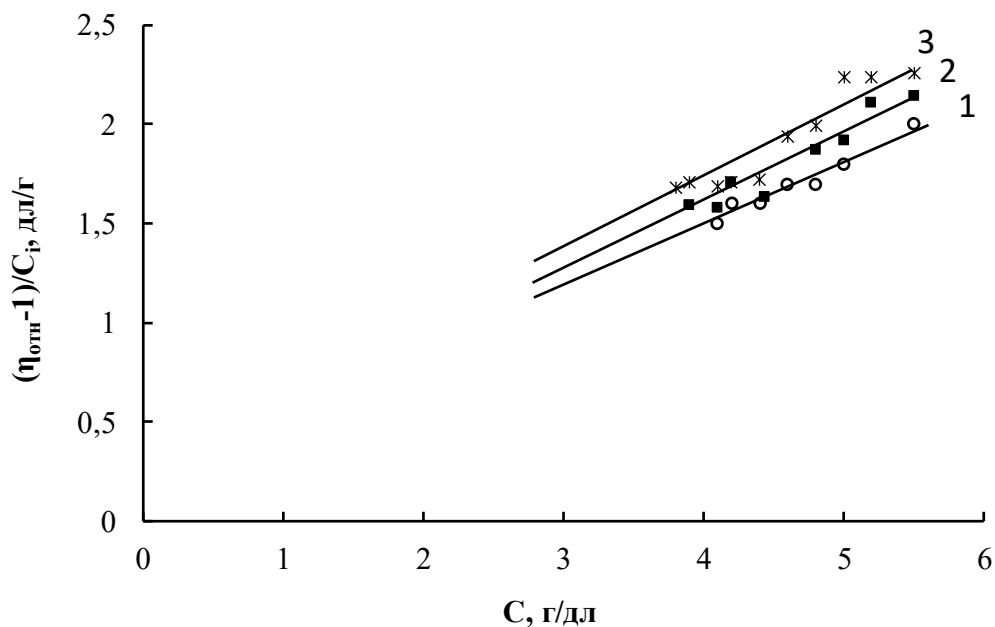


Рисунок 3.101 – Зависимости приведенной вязкости от содержания ПДМС, синтезированного с использованием $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0,1$ мас.%, измеренные в толуоле при $T=20^{\circ}\text{C}$ по истечении 0,3 (1), 24 (2) и 168 (3) часов после завершения синтеза

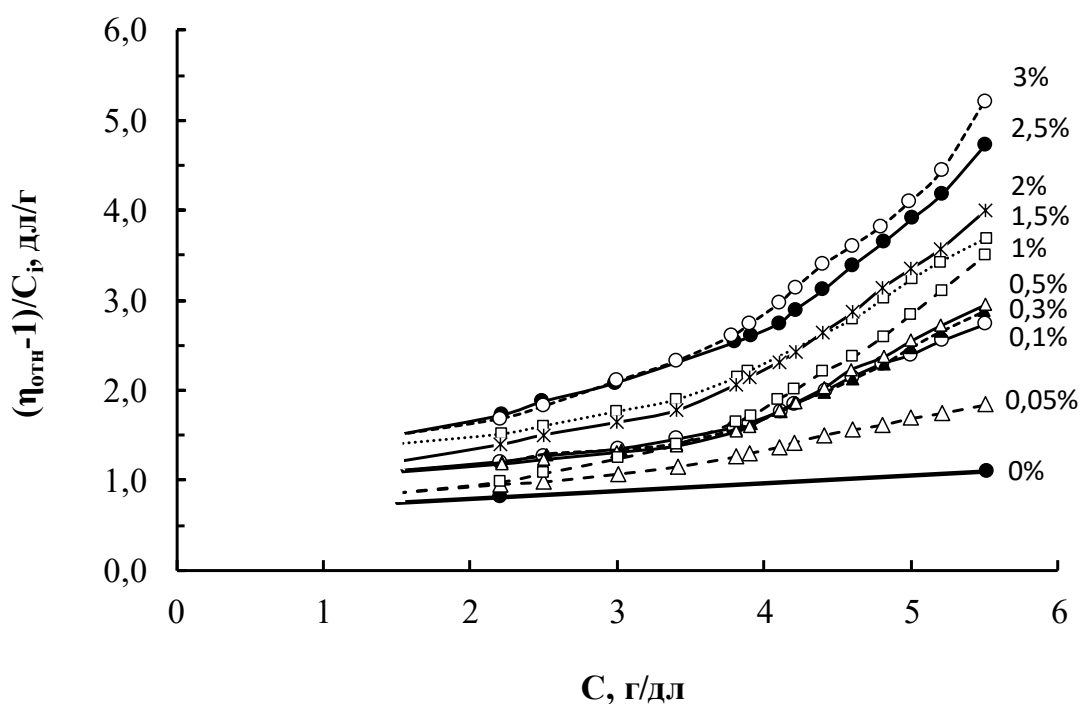


Рисунок 3.102 – Зависимости приведенной вязкости от содержания ПДМС, синтезированного с использованием PSiO₂C, измеренные в толуоле при T=20°C . При синтезе PSiO₂C был использован 22 мас.% ПДМС

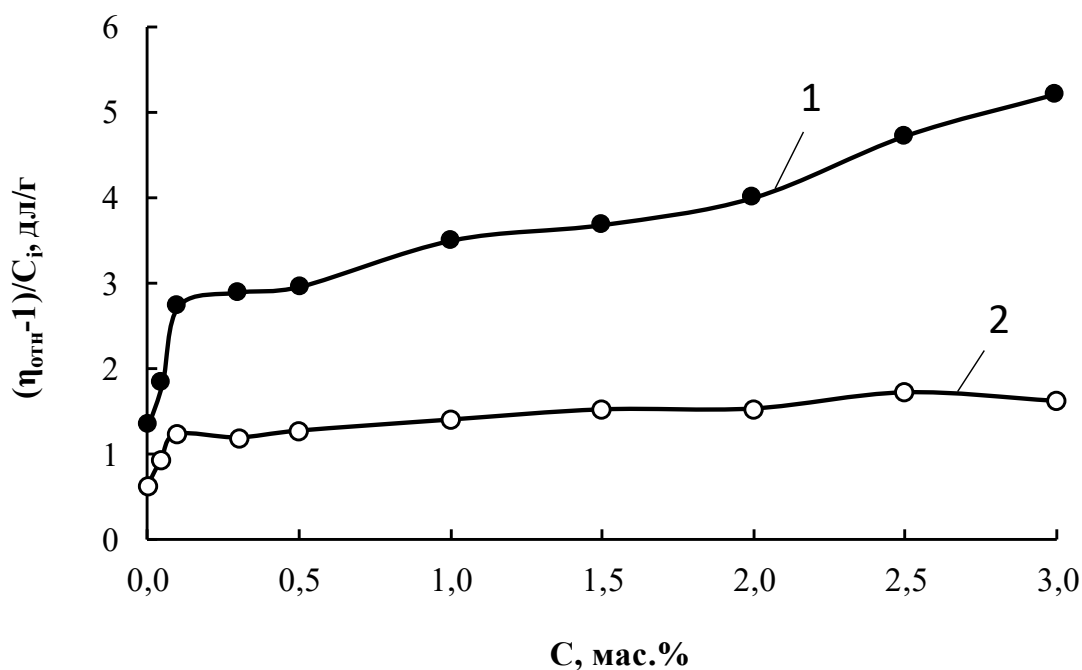


Рисунок 3.103 – Зависимости приведенной вязкости от содержания PSiO₂C, измеренные в толуоле при T=20°C. Содержание ПДМС, составляет 5,5 г/дл (1) и составляет 2.2 г/дл (2)

Предполагалась также возможность протекания реакции переэтерификации с участием силанольных терминальных групп ПДМС и полиэтиленоксидных ответвлений PSiO₂C. О возможности структурирующего воздействия PSiO₂C отчётливо свидетельствуют зависимости приведённой вязкости, представленные на рисунке 3.102. С повышением содержания PSiO₂C наблюдается не только рост значений приведённой и характеристической вязкости, но и отклонение от прямолинейности самой концентрационной зависимости, свидетельствующее о сложности протекающих процессов структурирования.

Исследование влияния содержания полидиметилсилоксановых ответвлений в составе PSiO₂C на закономерности изменения концентрационных зависимостей приведённой вязкости проводили при низком содержании PSiO₂C (рис. 3.104).

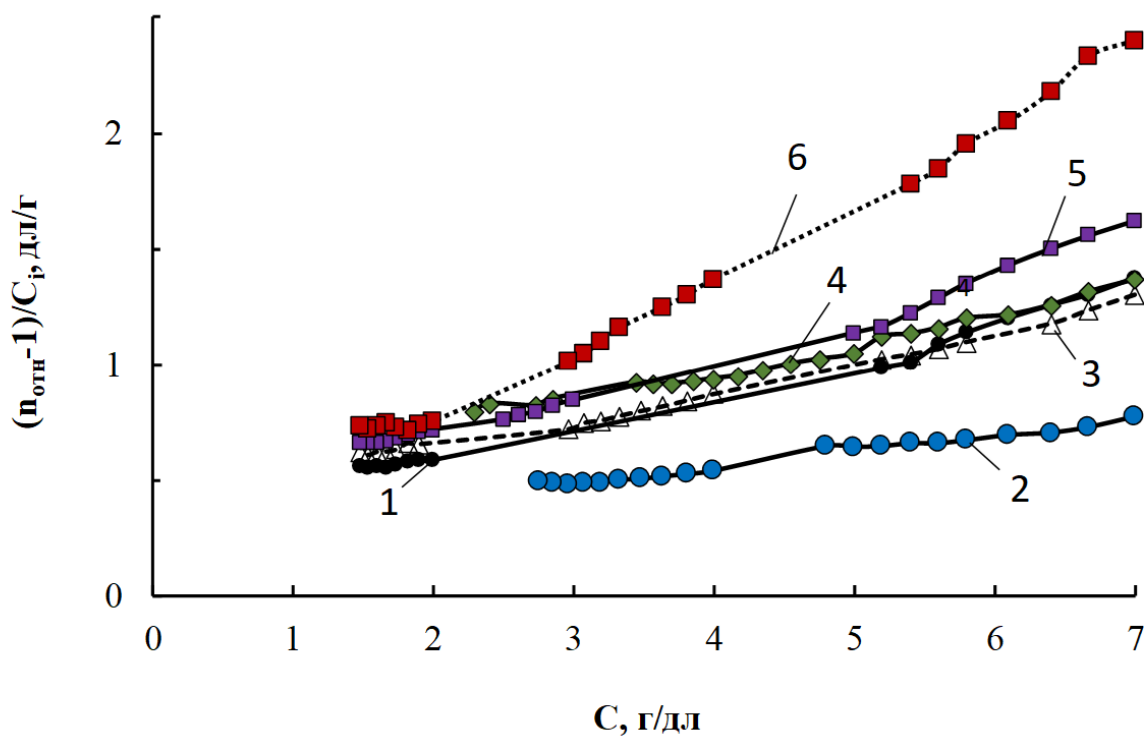


Рисунок 3.104 — Измеренные в толуоле при T=20°C зависимости приведенной вязкости от содержания ПДМС для полидиметилсилоксана, синтезированного без использования модификаторов (1), с использованием в качестве модификатора ПЭО (2) и модификатора PSiO₂C (0,1 мас.%), полученного при [ПДМС] = 0 (3); 6 (4); 10 (5); 22 (6) мас.%

На этом же рисунке можно рассмотреть и результаты воздействия на реологическое поведение ПДМС, полученного с использованием чистого ПЭО. Как было показано на рисунке 3.99 и в таблице 3.19 полиэтиленоксид, проявляя его способность в краун-конформации захватывать ионы K^+ приводит к значительному повышению скорости полимеризации Д4 аналогично $PSiO_2C$. Однако, как оказалось, использование ПЭО в качестве сокатализатора не усиливает межмолекулярные взаимодействия получаемого полидиметилсилоксана.

Оказалось, что при повышении содержания полидиметилсилоксановых ответвлений в структуре $PSiO_2C$ до 22 мас.% наблюдаются наиболее высокие значения приведённой вязкости. В связи с этим обстоятельством для модификации ПДМС, синтезируемых для создания герметизирующих композиций с их использованием был выбран именно этот состав $PSiO_2C$.

3.5.3. Герметизирующие композиции на основе ПДМС, модифицированных с использованием $PSiO_2C$

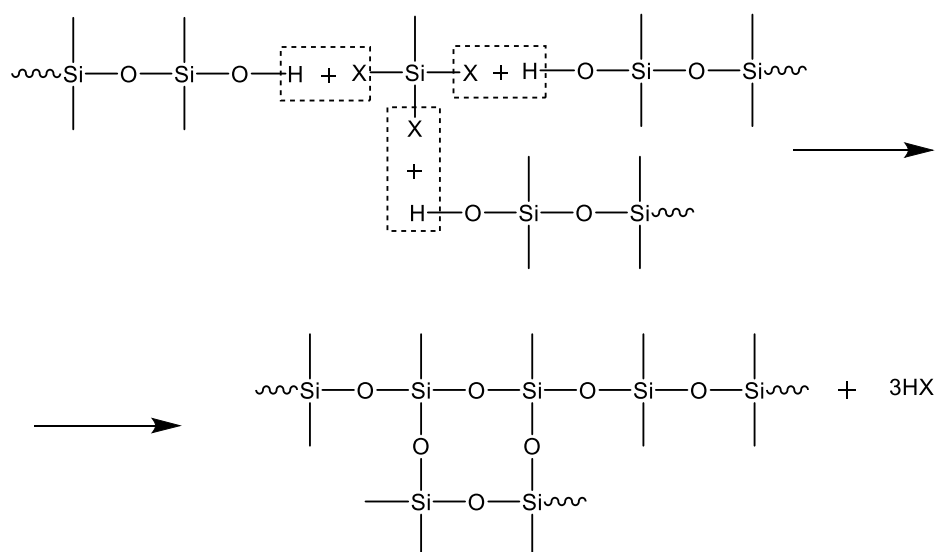
Как уже было отмечено, по причине слабых когезионных взаимодействий, присущих полидиметилсилоксановым каучукам, их вулканизаты проявляют относительно низкие прочностные характеристики. В связи с этим представляло интерес рассмотреть закономерности изменения основных технических характеристик герметизирующих композитов, получаемых с использованием модифицированных и исследованных в данной работе ПДМС.

В таблице 3.24 приведён состав, использованный для приготовления герметизирующей композиции по аналогу промышленно производимого ВГО-1. Используемый в данной композиции ZnO интересен тем, что приводит к повышению механической прочности, понижению остаточной деформации после механического воздействия и, кроме того, проявляет себя в качестве термостабилизатора.

Таблица 3.24 – Состав герметизирующей композиции, приближённый к промышленному аналогу ВГО-1

Ингредиенты	Ингредиенты в мас.ч., введенных на 100 мас.ч. ПДМС
ПДМС	100,0
ТЭОС	4,5
ZnO	150,0
АДЭ-3	4,0

Отверждение герметизирующей композиции осуществлялось путём переэтерификации с участием терминальных силанольных групп ПДМС с ТЭОС и диэтиламинометилтриэтоксисилана согласно следующей схеме:



Особенностью герметизирующих силиконовых композиций является эксплуатация их в воде или при высокой влажности. Поэтому для полученных вулканизатов было исследовано влияние содержания PSiO_2C на стойкость в водной среде (рис. 3.105). Оказалось, что даже небольшое количество использованного модификатора приводит к уменьшению водопоглощения герметика.

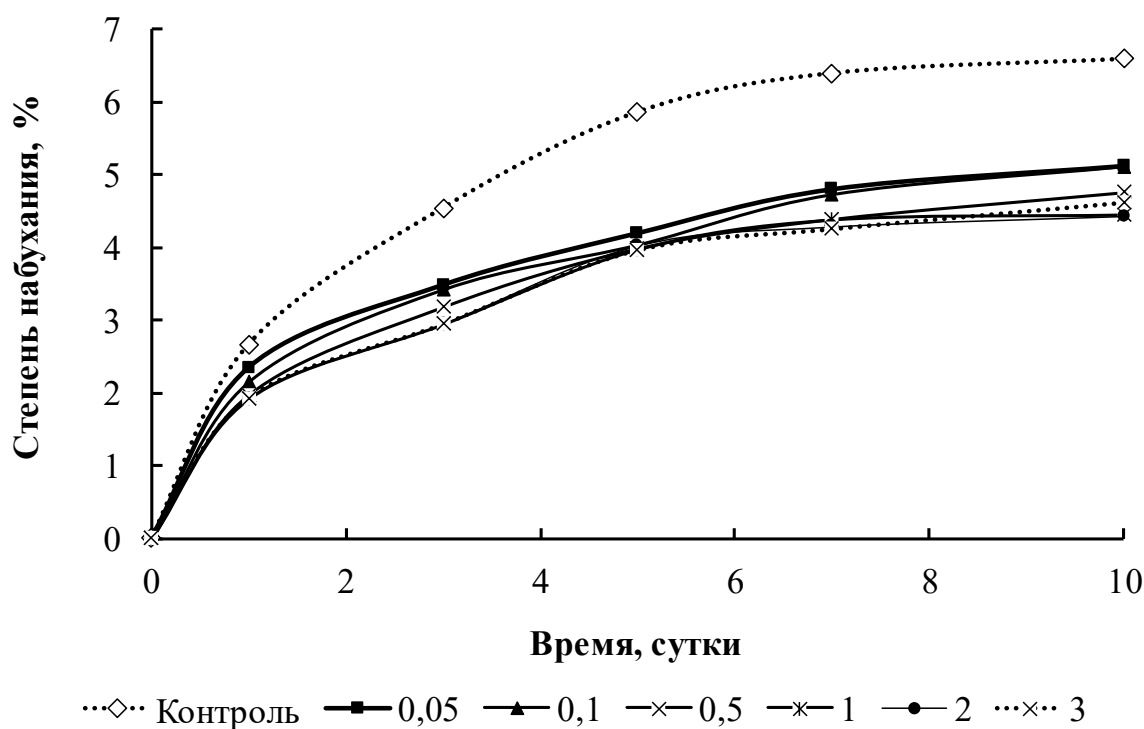


Рисунок 3.105 – Зависимость водопоглощения герметизирующих композиций на основе ПДМС, полученных с использованием различного количества PSiO₂C от времени проведения испытаний

В таблице 3.25 приведены основные технические характеристики вулканизированных герметизирующих композиций, полученных на основе ПДМС, структурированного PSiO₂C. Согласно полученным результатам с повышением содержания PSiO₂ возрастают твердость по Шору А, прочность при разрыве и прочности связи при отслаивании от дюралюминия. При этом происходит понижение таких показателей как время жизнеспособности отверждаемой композиции и удлинение при разрыве вулканизатов.

Таблица 3.25 – Физико-механические характеристики вулканизованных герметизирующих композиций, полученных по аналогу ВГО-1

PSiO ₂ C, мас.%	Время жизни мин	Условная прочность при разрыве, МПа,	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.	Прочность связи при отслаивании от алюминиевого сплава, кН/м
0	120	2,1	380	36	2,0
0,05	110	2,2	370	42	2,4
0,1	108	2,3	350	42	2,8
0,3	90	2,6	340	44	3,2
0,5	80	3,1	315	44	3,5
1,0	66	3,3	300	50	4,0
1,5	55	3,5	290	52	4,5
2,0	38	3,5	290	55	4,5
2,5	33	3,7	280	58	4,8
3,0	18	4,1	260	65	5,3
Свойства герметика ВГО-1 по ТУ 38.303-04-04-90					
-	не менее 10	не менее 2	не менее 250	не менее 28	не менее 1,7

Выводы по разделу 3.5

Установлено, что PSiO_2C проявляют свойства промоутеров анионной полимеризации Д4. Предложен механизм, согласно которому ПЭО составляющие, сворачиваясь в конформацию краун-эфиров захватывает ионы K^+ , усиливая разделение в пространстве силоксанолят анионов и ионов калия, разрушение их ассоциатов и повышая в итоге скорость полимеризации Д4. Показано, что PSiO_2C , оставаясь в составе получаемых с их использованием полидиметилсилоксанов, оказываются причиной значительного повышения когезионных взаимодействий в ПДМС. Использование модифицированных ПДМС позволяет оказывать эффективное воздействие на физико-механические свойства герметизирующих композиций на их основе.

3.6 Ароматические полиуретаны каркасной структуры на основе Л4230, МДИ и БФА [423,427,428,440]

Полиуретаны известны как полимеры, на основе которых можно создавать материалы с широким спектром технических свойств. Изменяя химическую природу исходных компонентов, можно получать ударопрочные пластики, а также эластомеры. Один из способов химического строения и морфологии полиуретанов, основан на использовании для их синтеза комплексообразующих систем, основным элементом которых являются переходные металлы.

Известно, что полимеры и ионы переходных металлов, а также их расположение и уровень взаимодействия определяют изменение свойств координационно-связанных по природе полимеров. В случае использования металлокомплексов для модификации или структурирования линейных полиуретанов возможно приобретение полимерных электролитов, приводов, датчиков и других устройств. Использование для синтеза ПУ гибкой цепной волны, проявляющей первую сегментальную подвижность, приводит к высокой мобильности растворенных ионов металла и, как следствие, эффекту ионной

проводимости. Вклад в механическую прочность полиуретанов, получаемых с использованием простых олигоэфирдиолов, носит домены жестких блоков, которые действуют как армирующие наполнители.

В обозначенном развитии соединения по синтезу металлокоординированных полиуретанов представляют интерес открыто-цепные аналоги краун-эфиров (поданды), содержащие концевые гидроксильные группы. Частичная замена гидроксильных групп на калий-алкоголятные приводит к их каталитической активности, которую можно применять к таким соединениям в рамках концепции макроинициаторов. В результате становится возможным инициирование открытия изоцианатных групп по анионному механизму и каталитическое воздействие в ответ на образование уретана. В свою очередь, поданды могут занимать гидрофобные полиоксипропиленгликоли, гидрофильные полиоксиэтиленгликоли или же амфифильные блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена. В результате этого обстоятельства расширяются возможности целенаправленного управления традиционным применением алкоголятов и надмолекулярной структуры получаемых на их основе полимеров. Другая важная часть подандов заключается в выполнении ими функций краун-эфиров. В этом случае ионы переходных металлов вступают в координационное взаимодействие с эфирными соединениями, а сами молекулы олигомеров приобретают конфигурацию крауна. При комплексообразовании с использованием ионов переходных металлов переменной валентности с повышением температуры могут протекать окислительно-восстановительные процессы, в результате чего часть ионов металлов способна снижать степень своего окисления. Так как базовым элементом комплексообразующей системы являются поданды, то их термодинамическая гибкость с гибкой цепной структурой полимеров, образующихся на основе макроинициаторов, делает возможным вовлечение их в структуры надмолекулярной структурированной сегментированной полимеров.

Были исследованы полиуретаны, полученные на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (бисфенол-А, БФА), дифенилметандиизоцианат (МДИ) и макроинициатора анионной природы (МИ), в качестве которого в данной работе

был использован Л4230. Было показано, что концевые калий-алкоголятные группы Л4230 оказывают лучший каталитический эффект при взаимодействии гидроксильных групп 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана с изоцианатными группами МДИ. Изменение мольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп в полимеробразующей системе позволяет регулировать протяженность жесткого сегмента. Путем замены МДИ на его полифункциональные производные (ПИЦ) удалось получить ароматические полиуретаны (АПУ) каркасной структуры. Л4230 был изучен в качестве инициаторов полиприсоединения ароматических изоцианатов по анионному механизму. Каркасная структура ароматических полиуретанов, слабо выраженные межмолекулярные водородные связи с участием уретановых групп, относительно низкая удельная плотность АПУ, свидетельствующая о существовании некоторого свободного объема, явились предпосылкой для использования металлокомплексных систем для их модификации. Предполагалось, что металлокомплексная система займет свободный объем АПУ, внося вклад в усиление межмакромолекулярных взаимодействий.

Ожидалось также привнесение в АПУ свойств, присущих самой металлокомплексной системе. Вследствие высокой каталитической активности Л4230 взаимодействие ароматических изоцианатов с БФА в среде растворителя (при общей концентрации реагентов, не превышающей 20%) сопровождается практически мгновенным гелеобразованием. Для понижения скорости реакции и возможности получения пленочных образцов полимеров экспериментальным путем был подобран Акрол С.

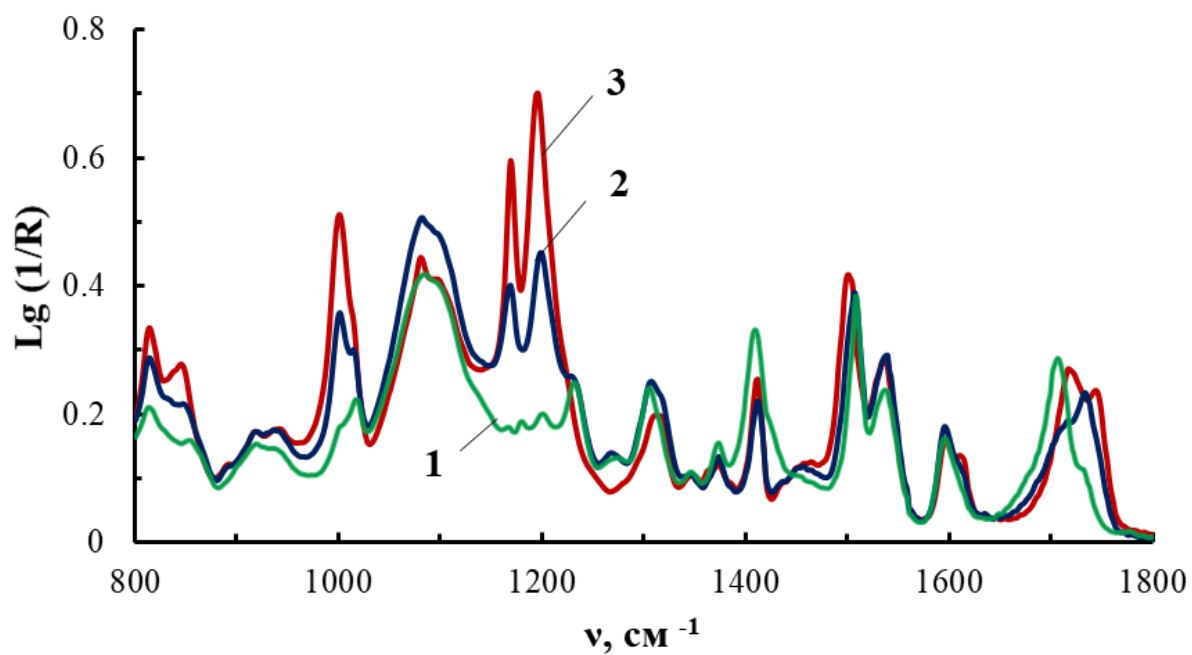
3.6.1 Синтез и исследование ароматических полиуретанов каркасной структуры

Полиуретаны, синтезированные на основе Л4230, БФА и ПИЦ / МДИ были исследованы с использованием ИК-спектроскопии (рис. 3.106). Мольный избыток ПИЦ относительно Л4230 при получении ряда пленочных полимерных образцов

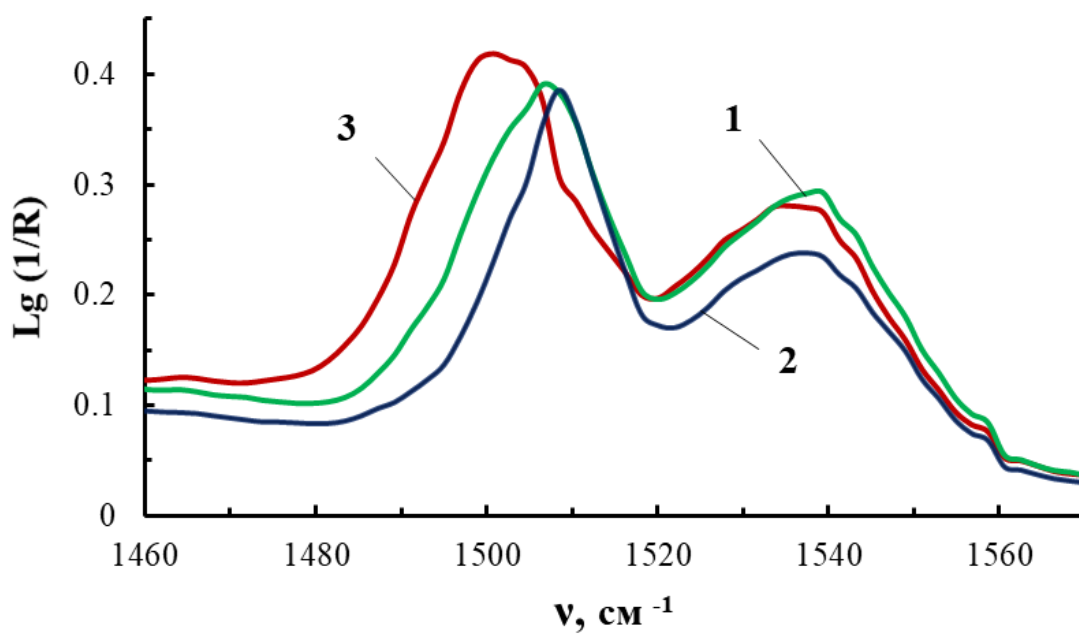
оставался постоянным ($[\text{ПИЦ}]:[\text{ППЭГ}] = 18$), а соотношение $[\text{БФА}]:[\text{Л4230}]$ увеличивалось с 1 до 14.

Для установления химического строения продуктов взаимодействия Л4230, ПИЦ и БФА (АПУ-ПИЦ) и особенностей формирующегося при этом макромолекулярного каркаса представлялось необходимым сравнить ИК-спектры полиуретанов, полученных с использованием как МДИ, так и ПИЦ (рис. 3.106-3.107). В обоих случаях с повышением мольного избытка БФА происходят значительные изменения ИК-спектров. С увеличением содержания БФА наблюдается появление и рост интенсивности полосы при 1750 см^{-1} , отражающей валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в составе уретановой группы, окруженной ароматическими кольцами. На протекание здесь реакции уретанообразования показывает также появление и рост интенсивности полосы при 1200 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ при ароматическом кольце.

Вместе с тем, обнаружена и заметная разница в закономерностях изменения ИК-спектров. Так, при использовании в качестве изоцианатной компоненты МДИ происходит смещение полосы 1510 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$ ароматической составляющей БФА в низкочастотную область (рис. 16). Такое смещение полосы 1510 см^{-1} обусловлено последующим вовлечением уретановых групп в межмакромолекулярные водородные взаимодействия. Водородные связи, возникающие с участием уретановых групп в составе жестких ароматических блоков на основе симметричных молекул МДИ и БФА, также являются наиболее вероятной причиной изменения формы спектра в области 1750 см^{-1} при увеличении мольной доли БФА в уретанобразующей системе на основе Л4230, МДИ и БФА (рис. 3.106а). В этом случае наряду с увеличением интенсивности полосы 1750 см^{-1} наблюдается появление и рост полосы 1720 см^{-1} , обусловленной возникновением интенсивных межмолекулярных взаимодействий с участием уретановых групп в составе образующихся здесь жестких ароматических блоков на основе симметричных молекул МДИ и БФА.



(a)



(б)

Рисунок 3.106 - ИК-спектры (R – коэффициент отражения) для полиуретанов, полученных на основе [Л4230]:[МДИ]:[БФА] = 1:20:1 (1), 1:20:9 (2) и 1:20:19 (3)

При использовании же ПИЦ полоса 1510 см^{-1} не изменяет своего положения с увеличением относительного мольного содержания БФА (рис. 3.107). Кроме того, рост интенсивности полосы 1750 см^{-1} с увеличением мольной доли БФА не сопровождается появлением новых полос при 1720 см^{-1} .

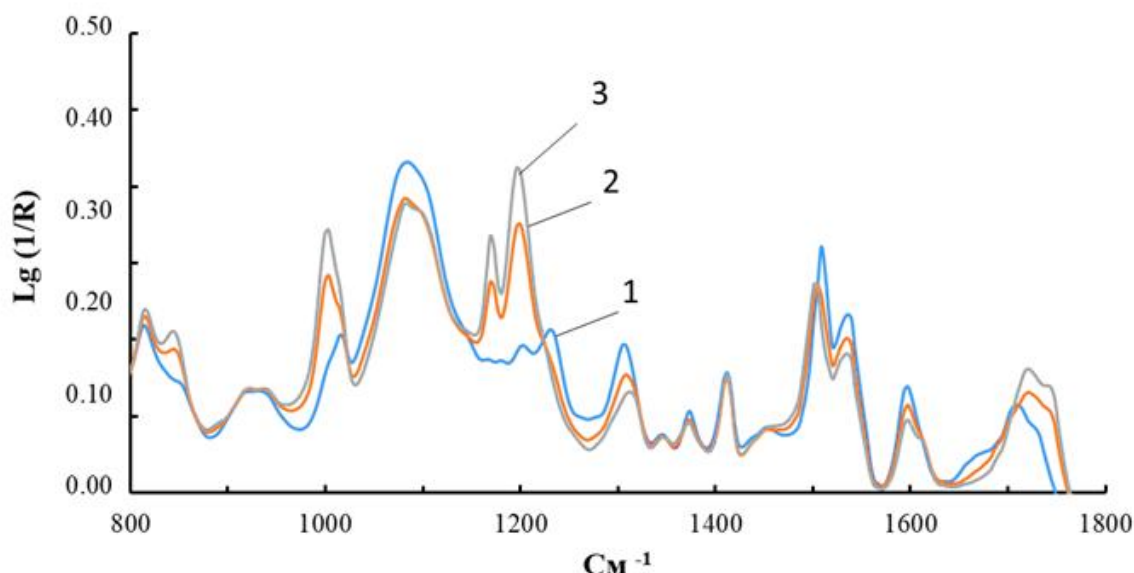
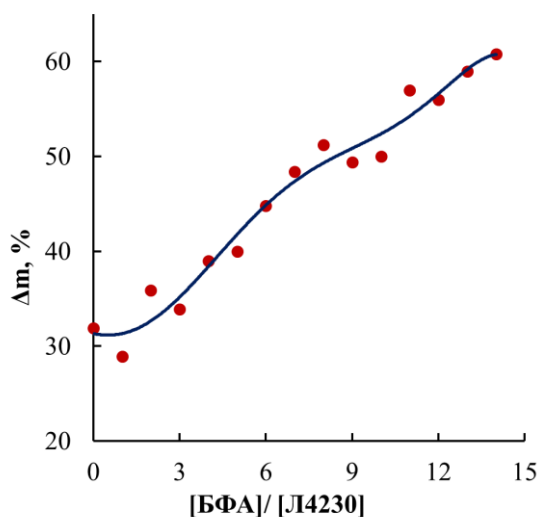
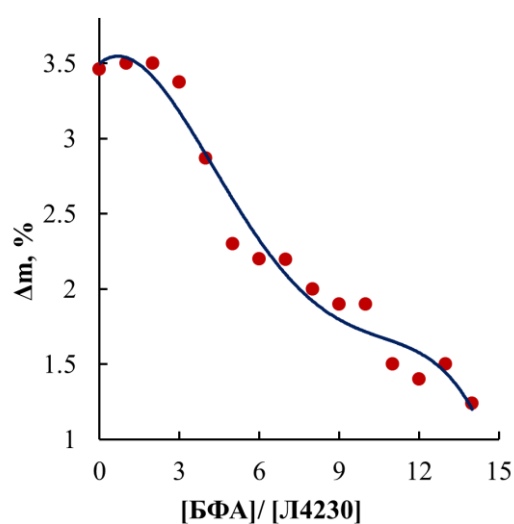


Рисунок 3.107 - ИК-спектры (R – коэффициент отражения) для полиуретанов, полученных на основе $[L4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:1$ (1), $1:18:8$ (2) и $1:18:14$ (3)

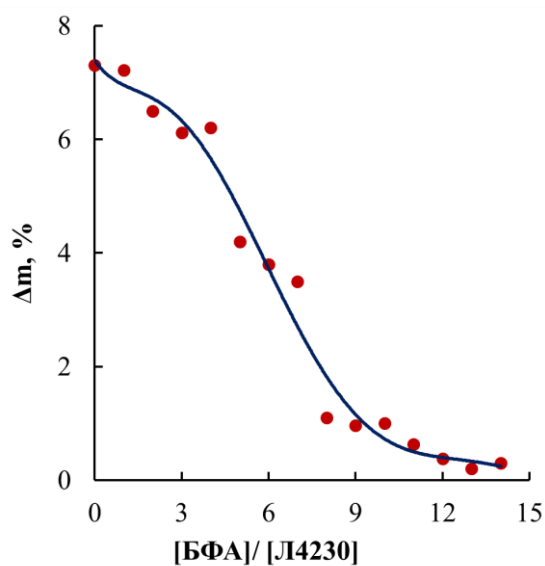
Таким образом, использование ПИЦ, содержащего наряду с МДИ его разветвленные производные, препятствует возникновению водородных связей между уретановыми группами. Тем ни менее, даже в отсутствии межмолекулярных водородных связей с участием уретановых групп АПУ-ПИЦ проявляют высокую стойкость к воздействию углеводородных сред (рис. 3.108). Согласно проведенным исследованиям, стойкость к воздействию углеводородных сред увеличивается с ростом относительного мольного содержания БФА вплоть до соотношения $[ОН]:[NCO]=1$. По-видимому, из-за понижения вклада межмолекулярных водородных связей с участием уретановых групп в формирование физических узлов пространственной полимерной сетки степень набухания образцов АПУ-ПИЦ возрастает с увеличением мольного избытка БФА.



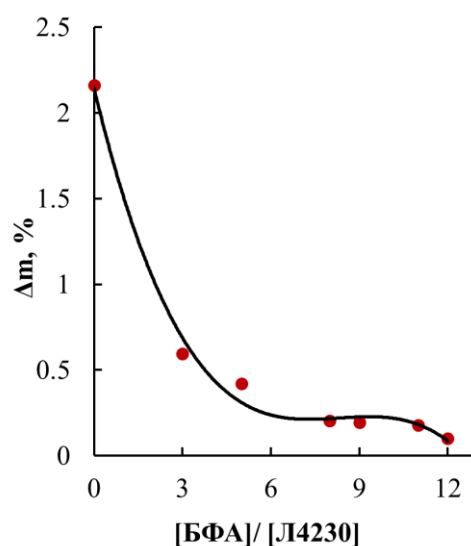
(а)



(б)



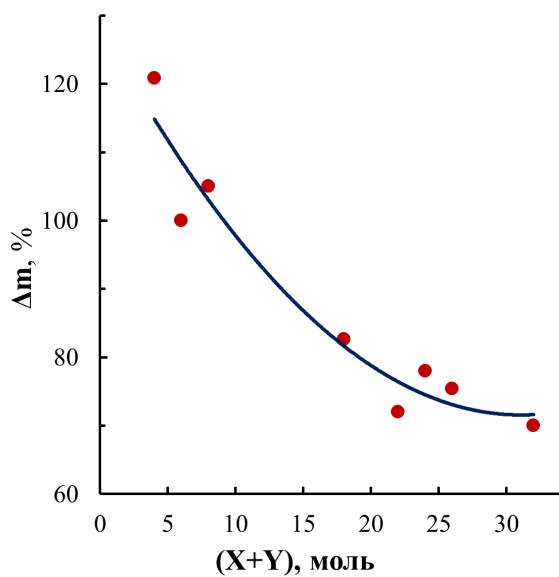
(в)



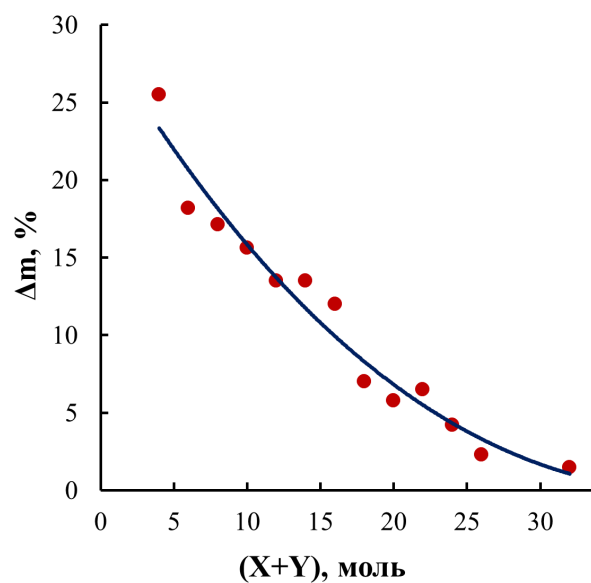
(г)

Рисунок 3.108 - Зависимости предельной степени набухания полиуретанов, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:Х от мольного избытка БФА в среде ацетона (а) воды (б) уайт-спирита (в), трансформаторного масла (г)

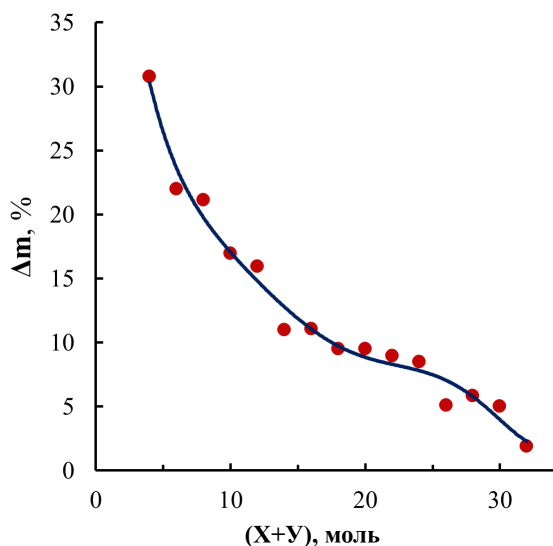
Стойкость к воздействию углеводородных сред растет с увеличением суммарного мольного избытка БФА и ПИЦ относительно Л4230 (рис. 3.109). Исследование полученных полиуретанов путем их набухания в полярных и неполярных органических средах явилось обоснованием для выбора оптимального соотношения [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14.



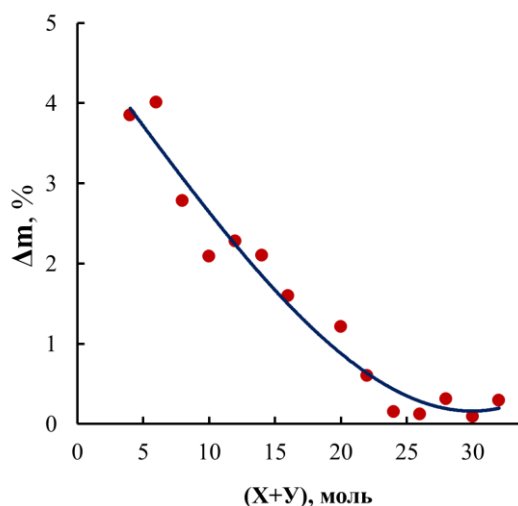
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.109 - Зависимости предельной степени набухания полиуретанов, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:Х:У от суммарного мольного избытка БФА и ПИЦ в среде ацетона (а) воды (б) уайт-спирита (в), трансформаторного масла (г)

Были проведены сравнительные исследования особенностей термомеханического поведения таких ароматических полиуретанов. Согласно кривым термомеханического и динамического механического анализа (рис. 3.110),

не только линейная структура сегментированных полиуретанов, полученных с использованием МИ, БФ и МДИ (АПУ-МДИ), но и слабые межмолекулярные взаимодействия, обусловленные водородными связями уретановых групп, находящихся в окружении ароматических колец, являются причиной значительной деформации в области относительно низких температур.

Для АПУ-ПИЦ начало термодеструктивного течения лежит в области 180°C, соответствующей разрушению уретановых групп.

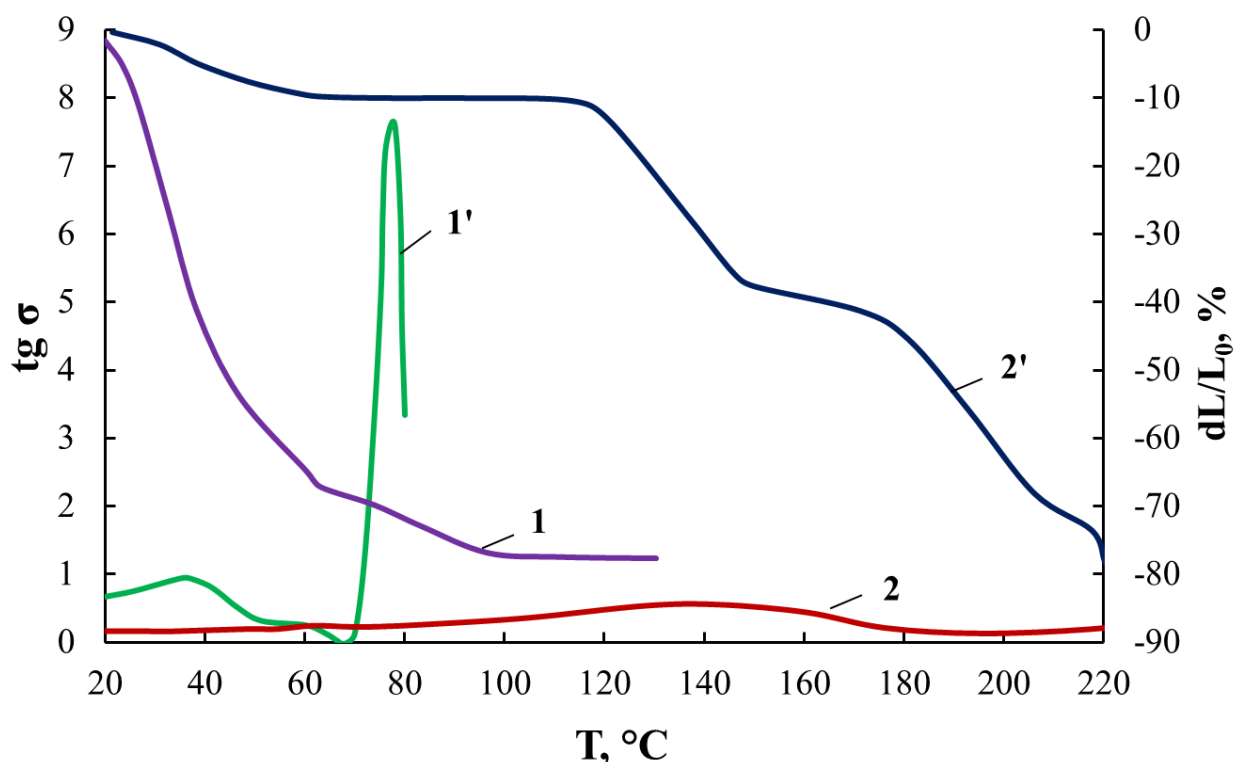


Рисунок 3.110 - Кривые термомеханического анализа (1', 2') и температурные зависимости тангенса угла механических потерь (tg σ) (1, 2) для полиуретанов, полученных на основе [Л4230]:[МДИ]:[БФА]=1:20:14 (1, 1') и [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА]=1:18:14 (2, 2')

Полиуретаны, полученные на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 и [Л4230]:[МДИ]:[БФА] = 1:20:18 имеют заметные различия в проявлении физико-механических свойств (рис. 3.111). Если АПУ-МДИ проявляет высокое удлинение при приложенном напряжении, то для АПУ-ПИЦ характерными являются более

высокие (в два раза) значения прочности при разрыве, практически не сопровождающиеся удлинением.

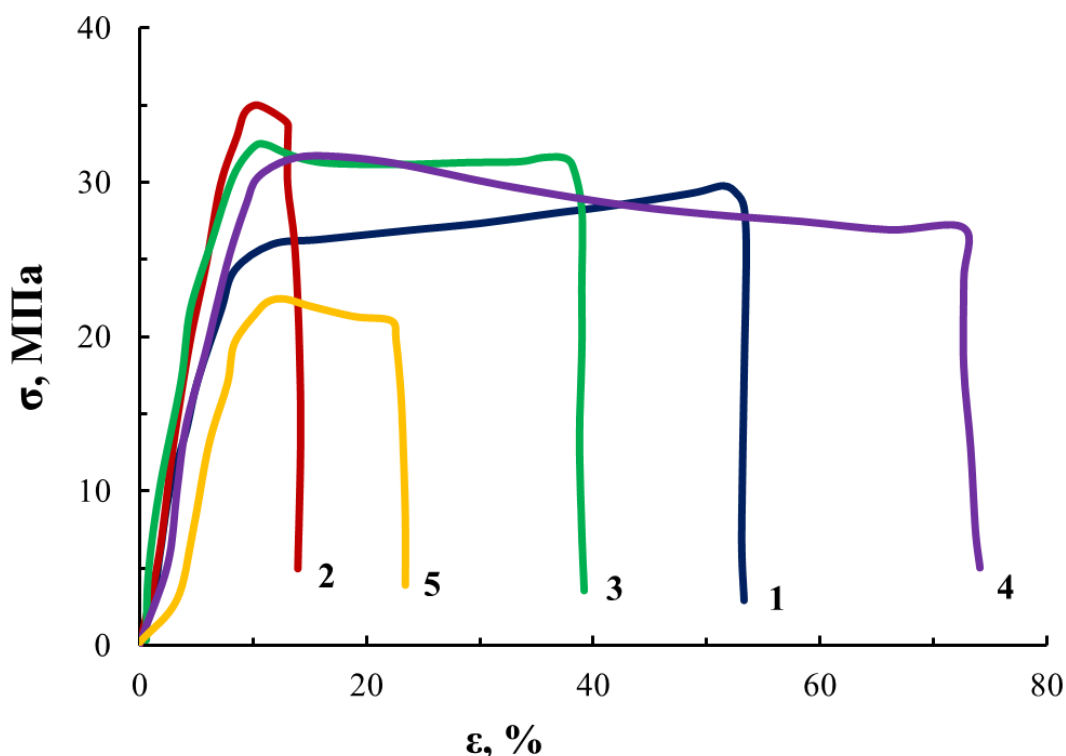


Рисунок 3.111 - Зависимости напряжение (σ , МПа) – деформация (ϵ , %) для полиуретанов, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:0 (1), 1:18:14 (2), [Л4230]:[МДИ]:[БФА] = 1:20:1 (3), 1:20:14 (4) и [Л6030]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 (5)

Симметричность жесткого блока, predetermined химическим строением МДИ и БФА, и высокая доля уретановых групп в составе этого сегмента, задаваемая молярным соотношением исходных реагентов, создает благоприятные условия для эффективных межмакромолекулярных взаимодействий в АПУ-МДИ, основными участниками которых являются уретановые связи (рис. 3.112). В результате, большие энергии когезионных взаимодействий создают условия для одноосного сдвига жестких блоков относительно друг друга при приложенном напряжении растяжения и возникновению значительной пластической деформации.

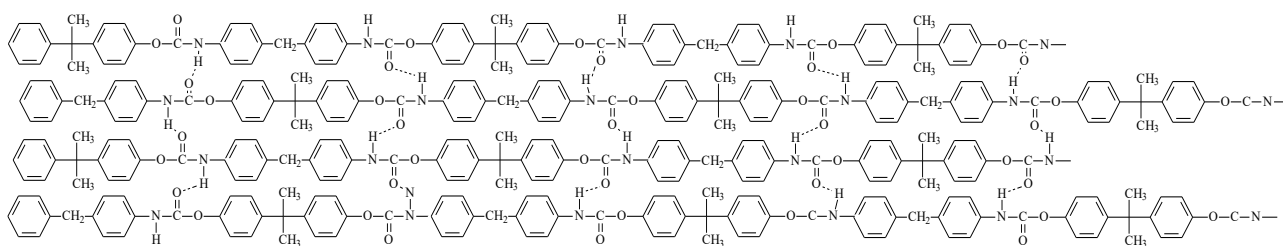


Рисунок 3.112 - Схема формирования межмакромолекулярных взаимодействий в АПУ-МДИ

Напротив, в АПУ-ПИЦ создаются условия для формирования жесткого ароматического каркаса, предопределяющего прочность полиуретана и практическое отсутствие деформации при приложенном одноосном напряжении (рис. 3.113).

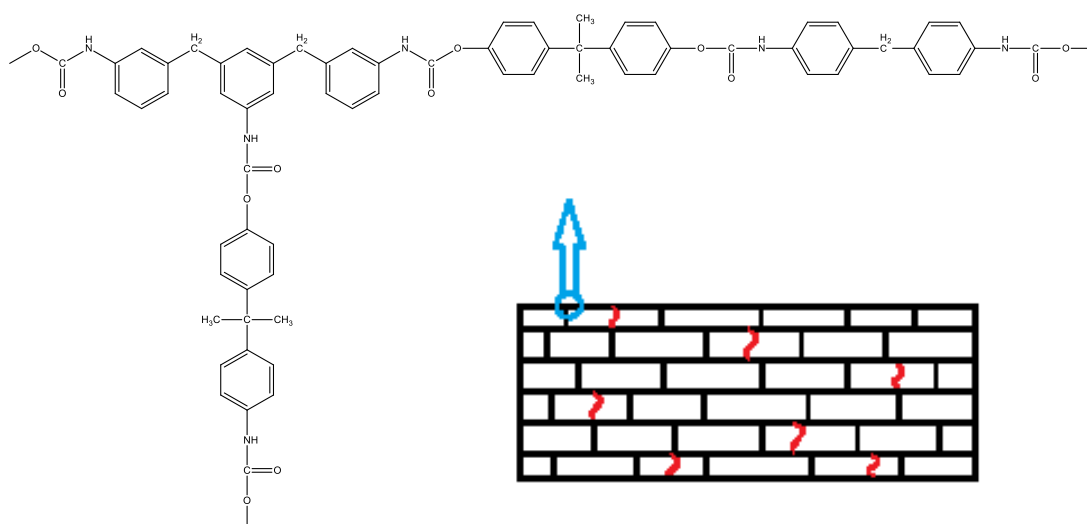


Рисунок 3.113 - Схема формирования каркасной макромолекулярной структуры в АПУ-ПИЦ

Каркасная макромолекулярная структура АПУ-ПИЦ и практическое отсутствие межмакромолекулярных взаимодействий явились причиной понижения его удельной плотности (ρ , г/см³) в сравнении с АПУ-МДИ, измеренной с использованием метода вытеснения воды.

Для АПУ-МДИ $\rho = 1,230 \text{ г/см}^3 \pm 0,005$; для АПУ-ПИЦ $\rho = 1,185 \text{ г/см}^3 \pm 0,005$.

Понижение удельной плотности АПУ-ПИЦ в сравнении с сегментированным АПУ-МДИ, согласуется с результатами ИК-спектроскопических, физико-механических исследований и набухания АПУ-ПИЦ в углеводородных средах и ацетоне.

Для установления влияния природы изоцианатной составляющей на возможность взаимодействия с БФА в условиях каталитического воздействия калий-алкоголятных групп, входящих в состав Л4230 взамен ароматических изоцианатов был использован изоцианурат 1,6-гексаметилендиизоцианата (*u*-ГМДИ).

Продукт взаимодействия 1 моль Л4230 с 18 моль *u*-ГМДИ представляет собой бесцветный, прозрачный, эластичный и непрочный полимерный материал. При дополнительном использовании БФА полимер начинает приобретать хрупкость, а при мольном соотношении [Л4230]:[*u*-ГМДИ]:[БФА] = 1:18:14 продукт взаимодействия представляет собой белый порошок. На ИК-спектрах белого порошка, полученного при [Л4230]:[*u*-ГМДИ]:[БФА] = 1:18:14, присутствуют полосы при 1750 см^{-1} и 1200 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей -C=O и -C-O- в составе уретановой группы, сформированной с участием гидроксильных групп БФА (рис. 3.114).

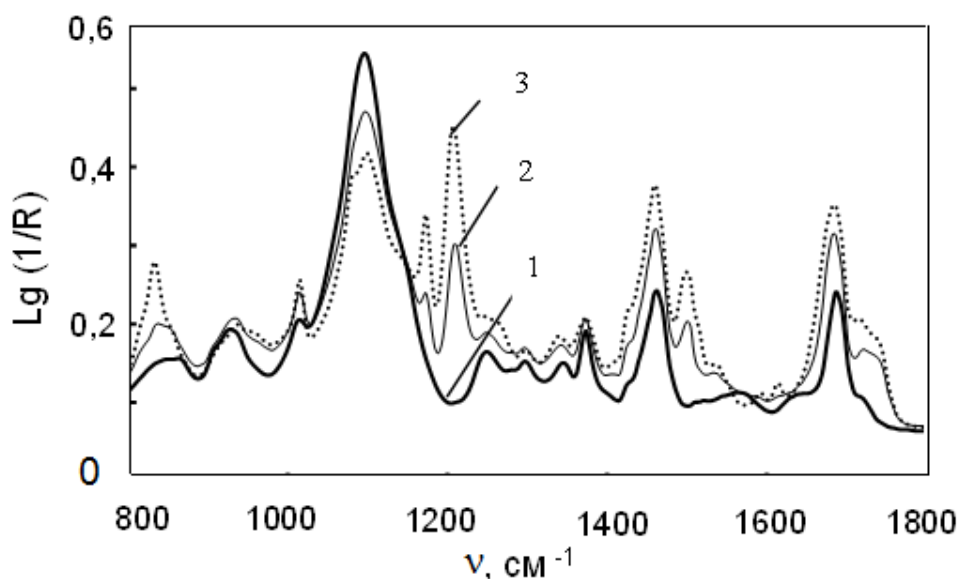


Рисунок 3.114 - ИК-спектры (R – коэффициент отражения) для полиуретанов, полученных на основе [Л4230]:[*u*-ГМДИ]:[БФА] = 1:8 (1), 1:8:3 (2) и 1:18:14 (3)

В связи с полученными результатами представлялось необходимым определить место макроинициатора в макромолекулярной организации АПУ-ПИЦ. Для этих целей были синтезированы АПУ-ПИЦ с использованием в качестве макроинициатора ППЭГ с $MM=4200$ (Л4230) и $MM=6000$ (Л6030).

Полученные результаты дают основание полагать, что при формировании каркасной структуры ароматического полиуретана гибкоцепная составляющая не имеет возможности участвовать в процессах микрофазного разделения. То есть, полиэфирная компонента, занимающая около 30-35 % от общей массы полиуретана, располагается во внутреннем пространстве каркаса, не имея возможности оказывать заметного влияния на проявление присущих ей эластических свойств. Для подтверждения этого взамен Л4230 в качестве катализатора реакции уретанообразования с участием БФА и ПИЦ был использован диэтиленгликолят калия (ДЭГ-К) при мольном избытке ПИЦ и БФА 18 и 14 соответственно.

Согласно ИК-спектрам, при использовании ДЭГ-К в качестве катализатора взаимодействия ПИЦ и БФА ($[ДЭГ-К]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14$) реакция также сопровождается полным расходом изоцианатных и гидроксильных групп с последующим формированием ароматических полиуретанов. При этом образуются прозрачные пленочные полимеры, не проявляющие хрупкости, а их набухание в ацетоне не превышает 34%. Полученные таким образом АПУ-ПИЦ не набирают массы при длительном (в течение месяца) выдерживании их в среде уайт-спирита и трансформаторного масла.

Выводы о том, что гибкоцепная составляющая в АПУ-ПИЦ не вовлекается в процессы микрофазного разделения подтверждают также измерения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3.115). Для полимера, полученного на основе $[Л4230]:[МДИ]:[БФА] = 1:20:1$ присутствует маловыраженный α -переход, начало которого лежит в области -45°C . С увеличением мольной доли БФА до $[Л4230]:[МДИ]:[БФА] = 1:20:10$ α -переход становится еще менее заметным, а его начало смещается до -25°C . При соотношении $[NCO]:[OH]$, близком к эквимольному ($[Л4230]:[МДИ]:[БФА] =$

1:20:15), α -переход уже не проявляется. То есть, в полиуретанах, полученных на основе ([Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14, не происходит объединения гибкоцепной составляющей и выделения ее в отдельную микрофазу.

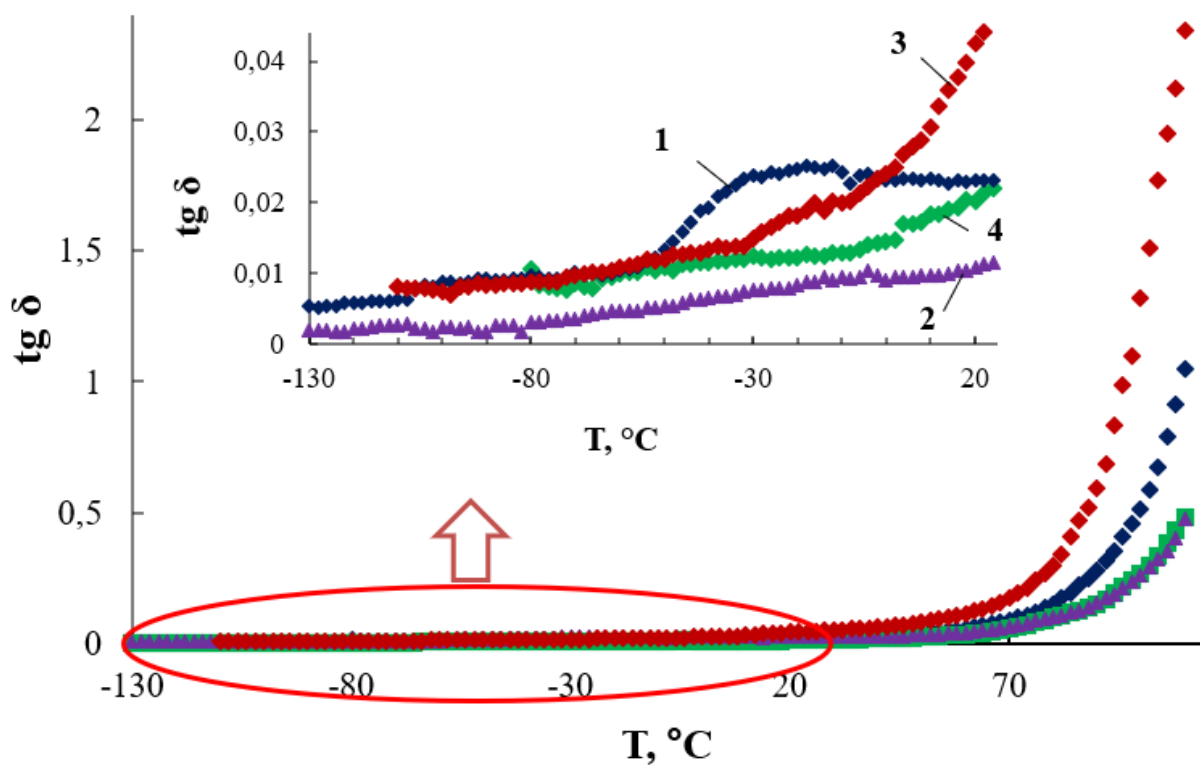


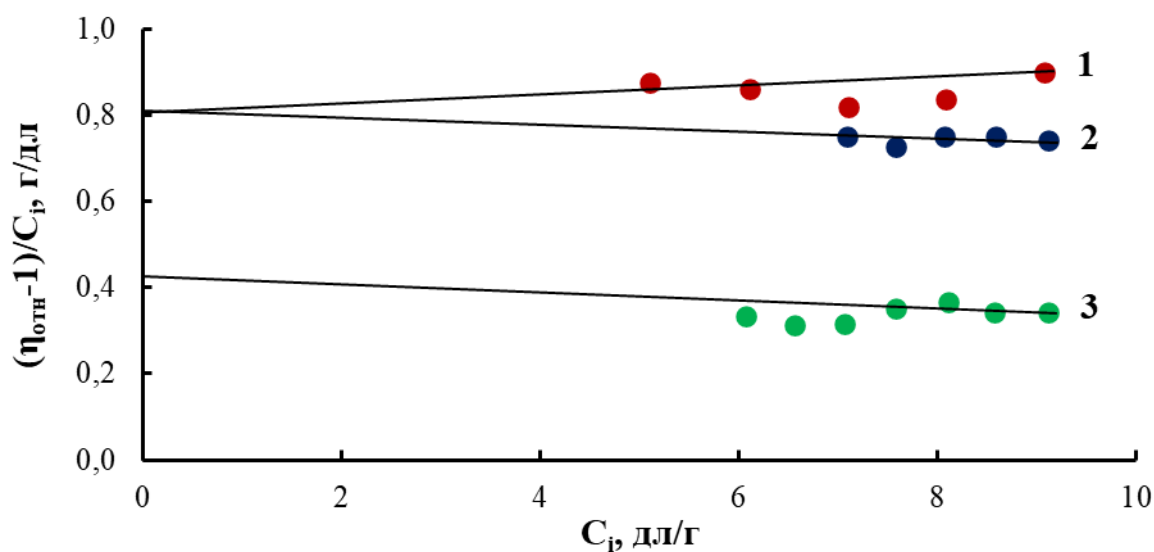
Рисунок 3.115 - Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) для полиуретанов, полученных при [Л4230]:[МДИ]:[БФА] = 1:20:1 (1), 1:20:10 (2), 1:20:18 (4) и [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 (2)

3.6.2 Металлокомплексная модификация ароматических полиуретанов каркасной структуры

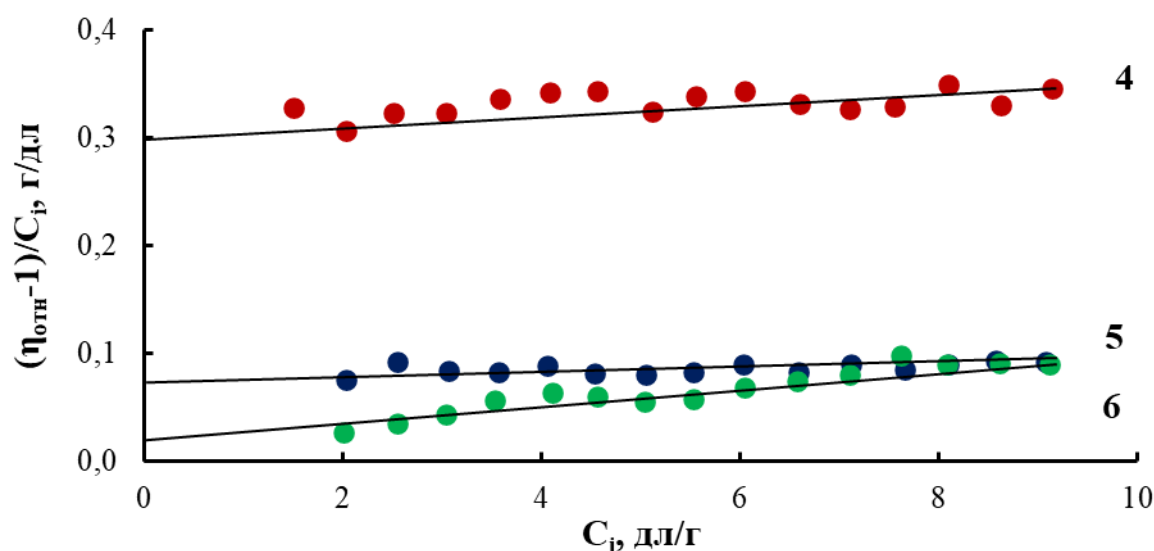
Особенности взаимодействия хлорида железа (III) с полиэтиленоксидом исследовали с использованием методов вискозиметрии, ИК-спектроскопии и электрохимии.

Согласно вискозиметрическим измерениям, при взаимодействии ПЭО-35 (ММ=1500) с хлоридом железа (III) протекают значительные деструктивные процессы (рис. 3.116). Об этом свидетельствует более чем двукратное падение

приведенной и характеристической вязкости продуктов взаимодействия ПЭО-35 и FeCl_3 .



(а)



(б)

Рисунок 3.116 - Зависимости приведенной вязкости $(\eta_{\text{отн}}-1)/C_i$ для ПЭО-35 (1), продуктов взаимодействия ПЭО-35 с LiCl (2) и FeCl_3 (3), ПЭО-140 (4) и продукта его взаимодействия с FeCl_3 через 1 (5); и 4 (6) дня от их концентрации ($C_i, \%$) в ацетоне ($T=20^\circ\text{C}$)

Так как полиэтиленоксид представляет собой открыто-цепной аналог краун-эфиров, то уменьшение значений приведенной вязкости может быть обусловлено закручиванием молекулы ПЭО вокруг иона металла. В этом случае весь скелет

лиганда может удерживаться в краун-конформации лишь за счет взаимодействий с катионом донорных атомов кислорода. Конформация полиоксиэтиленгликолей оказывает заметное влияние на их реологические характеристики. При этом, полиэтиленоксиды в краун-конформации проявляют значительно меньшие значения вязкости в органических средах.

В связи с изложенным, были измерены концентрационные зависимости приведенной вязкости продуктов взаимодействия ПЭО-35 с LiCl (рис. 3.116 а). Как и ожидалось, использование LiCl явилось причиной некоторого уменьшения значений приведенной вязкости, но характеристическая вязкость ПЭО-35 при этом не уменьшилась. Напротив, при использовании FeCl₃ наблюдается падение не только приведенной, но и характеристической вязкости практически в три раза.

Для того, чтобы подтвердить протекание деструктивных процессов с участием ПЭО и хлорида железа (III) для вискозиметрических измерений был использован, кроме того, полиоксиэтиленгликоль с молекулярной массой 6000 (ПЭО-140). Как видно из рис. 3.116 б взаимодействие ПЭО-140 с хлоридом железа (III) приводит к падению приведенной и характеристической вязкости более, чем в 10 раз. При этом, основные изменения и, соответственно, деструкция ПЭО происходит в первые часы после начала взаимодействия. Измерения ИК-спектров (рис. 3.117) также позволили судить о реакционных процессах, протекающих при взаимодействии ПЭО-35 с FeCl₃. Значимые изменения произошли в области 1050-1100 см⁻¹, обусловленной валентными колебаниями связи С-О- в составе простых эфирных групп ПЭО-35. Так, если для ПЭО-35 наблюдается две полосы 1065 и 1100 см⁻¹, то у продуктов комплексообразующего взаимодействия полоса в области 1100 см⁻¹ исчезает, а полоса 1065 см⁻¹ смещается в высокочастотную область до 1070 см⁻¹. Принимая во внимание то, что простые эфирные группы даже в процессе окислительно-восстановительных превращений сохраняются, исчезновение аналитической полосы в области 1100 см⁻¹ и смещение полосы 1065 см⁻¹, с наибольшей вероятностью соответствующей валентным колебаниям связи С-О-, вовлеченной в донорно-акцепторные взаимодействия с участием атомов кислорода и железа.

Обращает на себя внимание практическое исчезновение полосы в области 3450 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями гидроксильных групп. Это обстоятельство может быть следствием того, что гидроксильные группы являются основными участниками окислительно-восстановительных процессов и претерпевают превращения вплоть до формирования оксанионов, вступающих затем в комплексообразующие взаимодействия.

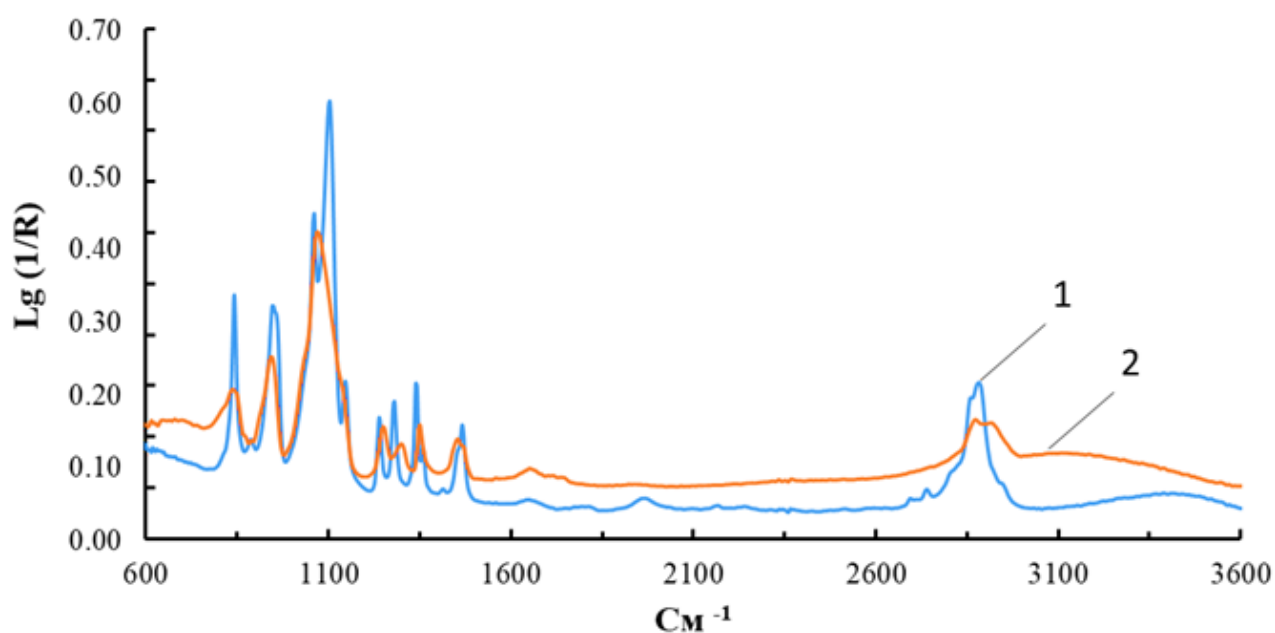


Рисунок 3.117 - ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭО-35 (1) и продукта его взаимодействия с FeCl_3 (2)

Таким образом, можно заключить, что при взаимодействии ПЭО с FeCl_3 протекают реакции деструкции открыто-цепных аналогов краун-эфиров, обусловленные вовлечением металлов переменной валентности в окислительно-восстановительные процессы, и последующего их комплексообразования.

Выводы, сделанные с использованием ИК-спектроскопических и вискозиметрических исследований, согласуются с результатами электрохимического изучения комплексообразующего взаимодействия ПЭО-35 с безводным FeCl_3 в ацетоне. Электрохимические данные изученных систем приведены в таблице 3.22. Как видно из таблицы 3.26, хлорид Fe(III)

восстанавливается в две стадии при $E_{1/2} = -0.20$ и -0.36 В, соответствующие переходам $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}$. При добавлении ПЭО-35 к раствору FeCl_3 в ацетоне при мольных отношениях $[\text{ПЭО-35}]:[\text{FeCl}_3] = 1:0.5$ и $1:1.0$ на вольтамперограммах смесей с течением времени наблюдаются три волны восстановления. При мольном отношении $[\text{ПЭО-35}]:[\text{FeCl}_3] = 1:2$ волны восстановления FeCl_3 полностью исчезают и появляются две волны восстановления при $E_{1/2} = -0.72$ и -0.94 В.

Наличие этих волн восстановления при более отрицательных значениях потенциалов по сравнению с $E_{1/2}$ восстановления FeCl_3 свидетельствует об образовании комплексных соединений Fe(II) , Fe(III) с продуктами окислительной деструкции ПЭО-35. Близкие значения потенциалов третьих волн восстановления комплексов, образующихся в системе ПЭО-35 - FeCl_3 , с $E_{1/2}$ восстановления ацетилацетоната железа (III) (табл. 3.26) могут являться следствием того, что координационная связь железа с продуктами окислительной деструкции ПЭО-35 осуществляется через оксанионы.

Таблица 3.26 - Значения потенциалов полуволн восстановления хлорида Fe(III) , продуктов взаимодействия FeCl_3 с ПЭО-35 и ацетилацетоната Fe(III) в ацетоне (фоновый электролит $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, относительно Ag/Ag^+)

Система	$E_{1/2}$, В		
FeCl_3	-0.20	-0.36	-
$[\text{ПЭО-35}]:[\text{FeCl}_3] = 1:0.5$	-0.20	-0.72	-0.95
$[\text{ПЭО-35}]:[\text{FeCl}_3] = 1:1.0$	-0.18	-0.64	-0.82
$[\text{ПЭО-35}]:[\text{FeCl}_3] = 1:2.0$	-	-0.72	-0.94
Fe (acac)_3	-	-	-0.95

Металлокомплексы (МК), полученные на основе ПЭГ-35 и FeCl_3 при их массовом соотношении 1:1 были использованы для модификации ароматических полиуретанов каркасной структуры (МКАПУ).

Для оценки завершенности реакции, прочности связывания МК с полимерной матрицей и относительной силы когезионных взаимодействий, были проведены испытания МКАПУ на набухание в различных растворителях. Для этих целей были использованы МКАПУ, полученные на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 в которых содержание МК изменялось от 0 до 20% (соответственно МКАПУ-0, МКАПУ-1.....МКАПУ-20).

Оказалось, что металлокомплексное связывание заметно усиливает когезионные взаимодействия ароматических полиуретанов. Набухание МКАПУ заметно уменьшается в среде уайт-спирита при содержании МК в области 3-8%. Так, для МКАПУ-0 предельная степень набухания составляет 2%, а для МКАПУ-3....МКАПУ-8 не превышает 0.5%. В воде набухание МКАПУ-0 ÷ МКАПУ-10 колеблется в пределах 0.5-1.5%.

В среде ацетона набухание МКАПУ-0 составляет 45%, при значениях МК до 5% понижается до 35%, а для МКАПУ-6 ÷ МКАПУ-15 вновь достигает 45% и далее повышается до 60% для МКАПУ-20.

Кроме того, в среде ацетона были измерены значения золь-фракции для МКАПУ. Малые значения золь-фракции, не превышающие 0.5-2% для МКАПУ-0 ÷ МКАПУ-10, являются следствием того, что МК прочно связывается с каркасной структурой АПУ.

Повышение устойчивости к воздействию различных растворителей по сравнению с контрольными образцами может являться следствием того, что МК, находясь во внутренней полости решетки, «уплотняет» макромолекулярную структуру за счет хорошей совместимости Л4230 и ПЭО.

На ИК спектрах МКАПУ наблюдаются некоторые изменения в соотношениях интенсивности полос в низкочастотной области, обусловленные металлокомплексной модификацией (рис. 3.118). Металлокомплексная модификация не оказала какого-либо влияния на область 1710-1730 см⁻¹, связанную с колебаниями связи С=О в составе уретановой группы. Анализ ИК спектров позволяет заключить, что МК не оказывает влияния на механизм формирования и строение АПУ.

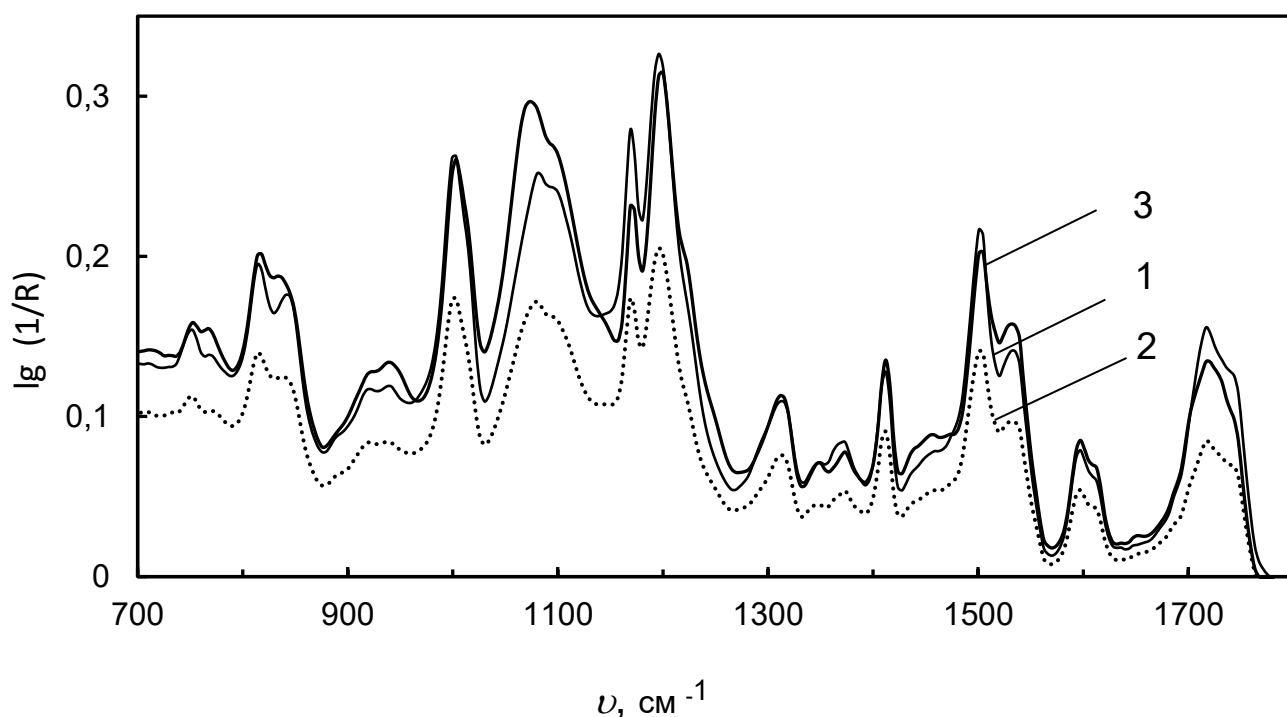


Рисунок 3.118 - ИК спектры МКАПУ, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 при содержании МК (% масс.): 0 (1), 4 (2) и 20 (3)

Согласно измерениям температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3.119), металлокомплексная модификация не приводит к проявлению α -перехода в области $-40 \div -50^\circ\text{C}$, обусловленному выделением блок-сополимера оксидов пропилена и этилена (Л4230) в отдельную микрофазу. То есть, как в АПУ, так и в МКАПУ гибкоцепная составляющая распределяется в пространстве каркасной структуры, не имея возможности к сегрегации вне области формирования жесткоцепной составляющей.

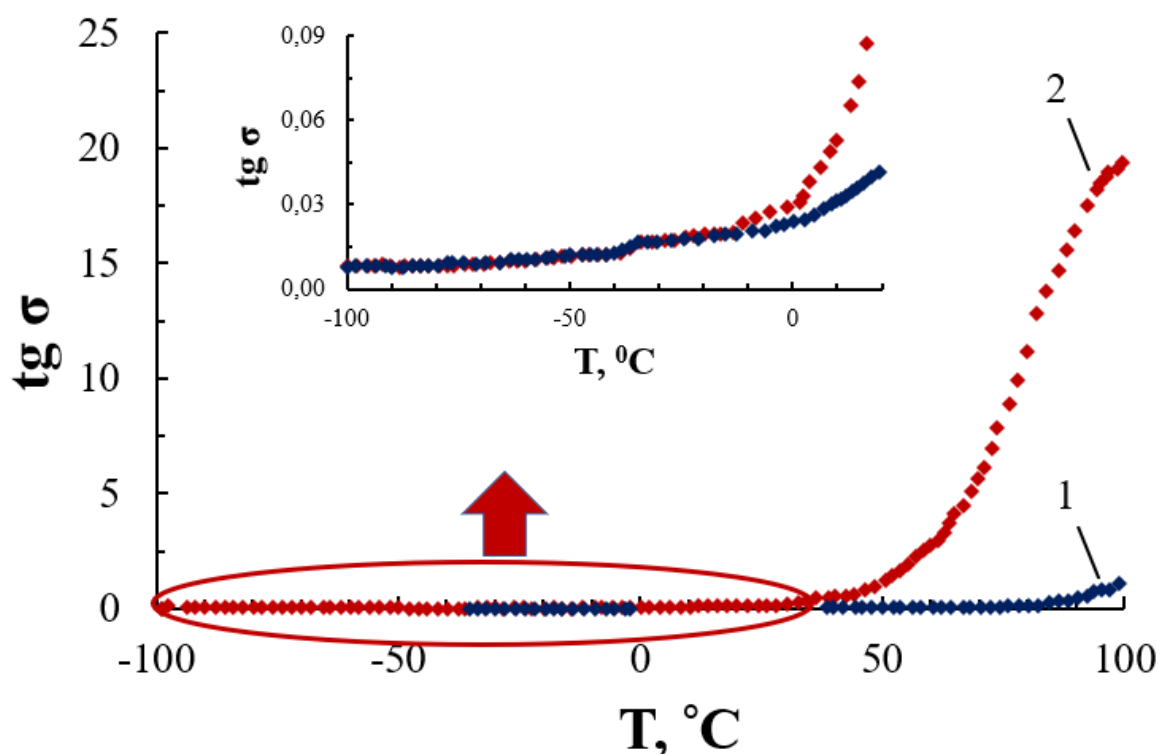
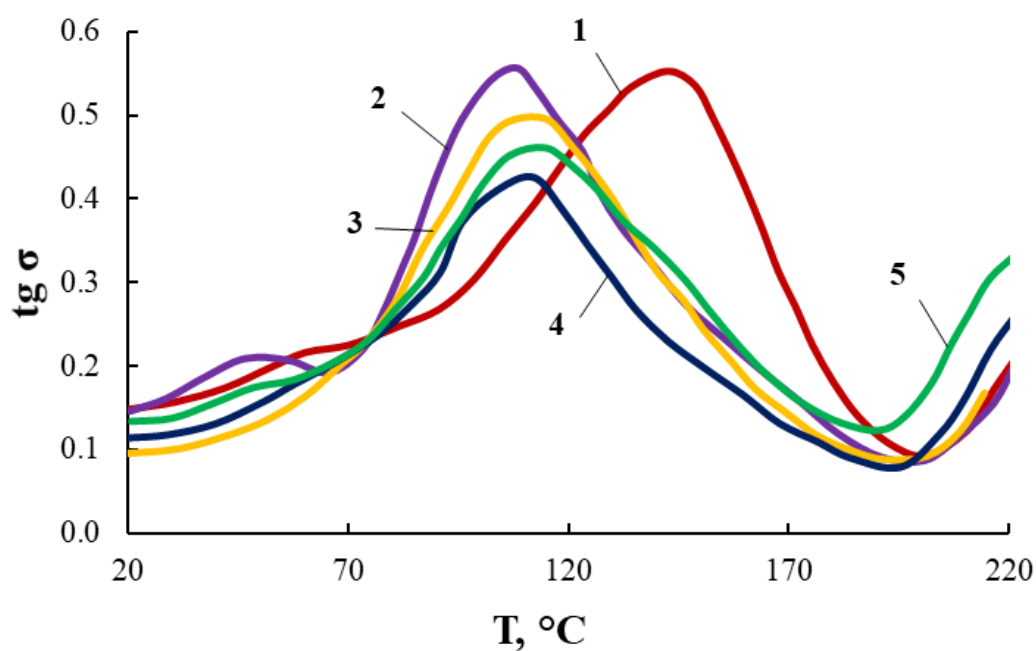
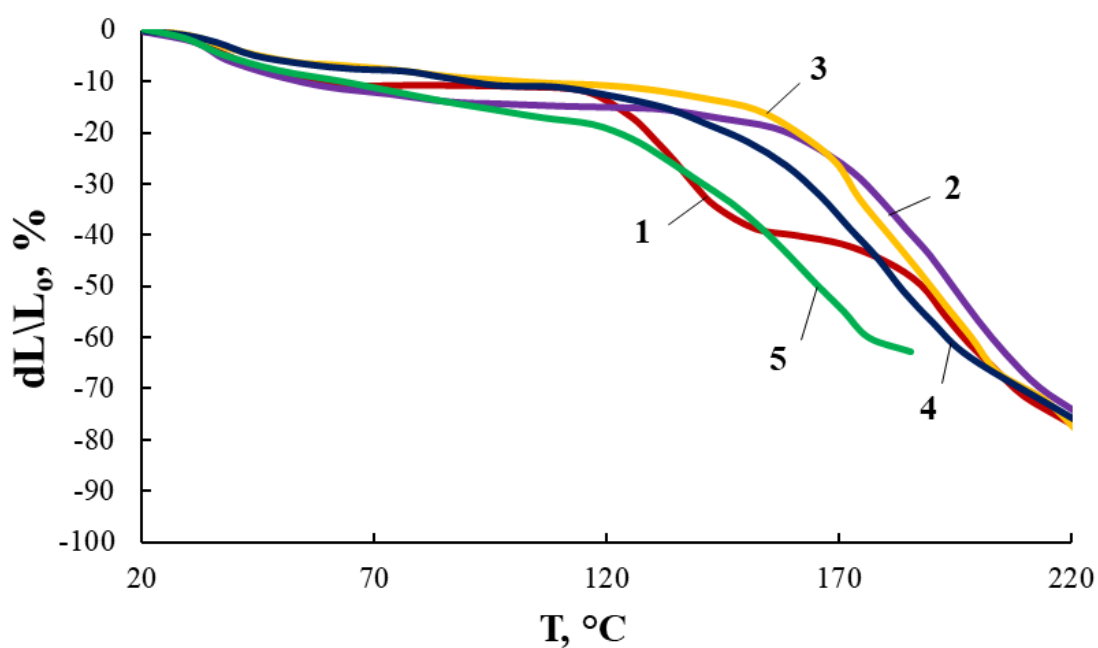


Рисунок 3.119 - Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) для МКАПУ на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 при содержании МК (% , масс.): 0 (1) и 20 (2)

Заметные изменения наблюдаются на температурных зависимостях тангенсов угла механических потерь (рис. 3.120). Так, с введением МК в АПУ температура α -перехода, обусловленная началом сегментальной подвижности жестких блоков, с увеличением содержания МК понижается на 40-59°C. Наибольшие изменения в термомеханическом поведении АПУ наблюдаются уже при содержании МК=1.2%. Относительно невысокое содержание МК в МКАПУ приводит к тому, что деформация образцов МКАПУ (в отличие от АПУ) под приложенной нагрузкой остается неизменной вплоть до 150-160°C и является причиной улучшения механического поведения ароматических полиуретанов до температуры начала термодеструктивного течения. В зависимости от концентрации МК температура начала термодеструктивного течения МКАПУ располагается в области 170-200°C.



(a)



(б)

Рисунок 3.120 - Температурные зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \sigma$) (a) и кривые термомеханического анализа (2) для МКАПУ, полученных на основе $[\text{Л4230}]:[\text{ПИЦ}]:[\text{БФА}]=1:18:14$ при содержании МК (% масс.): 0 (1), 1.2 (2), 2.5 (3), 7 (4), 15 (5)

Измерения зависимостей напряжение – деформация были проведены для полиуретанов, полученных с использованием макроинициаторов с ММ=4200 (Л4230) (рис. 6) и 6000 (Л6030) (рис. 3.121). В обоих случаях металлокомплексная модификация оказывает значительное влияние на механические свойства МКАПУ.

В области низкого содержания МК (рис. 3.121) в МКАПУ на основе Л4230 происходит наибольшее увеличение прочности, сопровождающееся малыми значениями удлинения при разрыве. После достижения содержания МК 6-7% высокие значения модуля сохраняются, но при этом возрастают значения деформация растяжения. Здесь следует отметить, что в условиях отсутствия эластической деформации, после разрыва образцов остаточное удлинение не было обнаружено. При возрастании содержания МК в МКАПУ до 20% прочность достигает уровня АПУ.

При использовании Л6030 для синтеза МКАПУ наблюдаются те же закономерности в проявлении зависимостей напряжение – деформация (рис. 3.122). Несмотря на рост ММ гибкоцепной составляющей и, соответственно, ее содержания в МКАПУ, деформация растяжения не растет и не приобретает характера эластической деформации. Это обстоятельство с наибольшей вероятностью является следствием того, что гибкоцепная составляющая располагается во внутреннем пространстве полимерного каркаса. Заполнение внутренней полости ароматического каркаса металлокомплексом создает дополнительные межмолекулярные взаимодействия и делает каркас менее хрупким.

Полученные результаты исследований находят свое подтверждение в измерениях удельной плотности полимеров, проведенных с использованием метода вытеснения воды. Так, удельная плотность АПУ, полученного с использованием ПИЦ составляет $1.185 \text{ г/см}^3 \pm 0.005$; для АПУ, полученного на основе МДИ – $1.23 \text{ г/см}^3 \pm 0.005$; а для МКАПУ, где содержание МК составляет 20%, значения удельной плотности достигают $1.25 \text{ г/см}^3 \pm 0.005$.

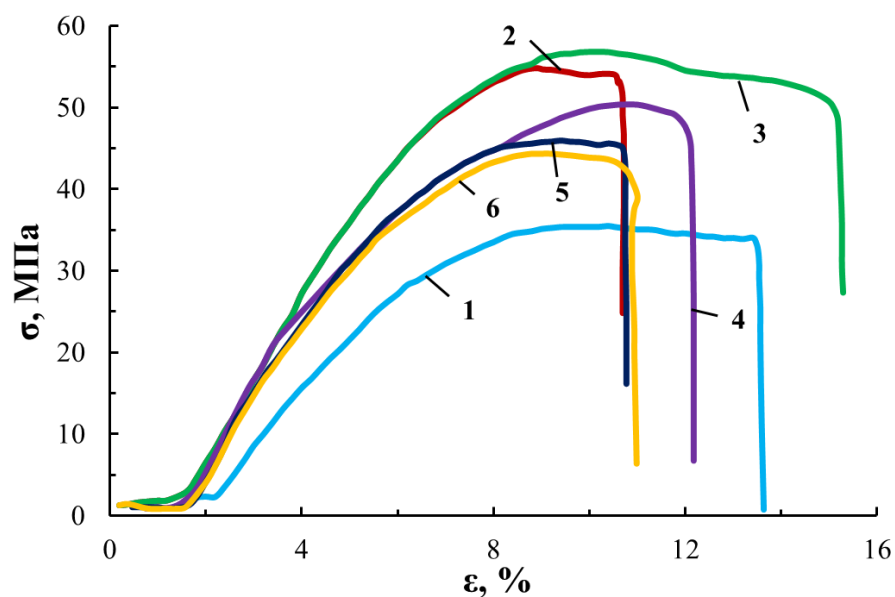


Рисунок 3.121 - Кривые напряжение (σ , МПа) – деформация (ϵ ,%) для МКАПУ, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 при содержании МК (% , масс.): 0 (1), 2 (2), 4 (3), 7 (4), 11 (5), 18 (6)

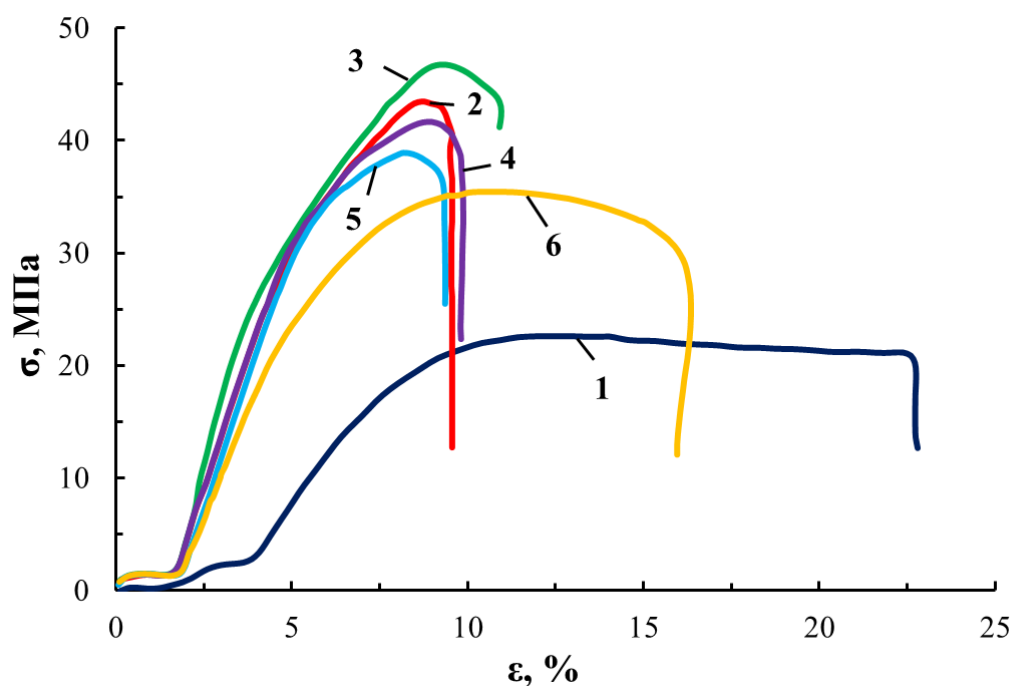
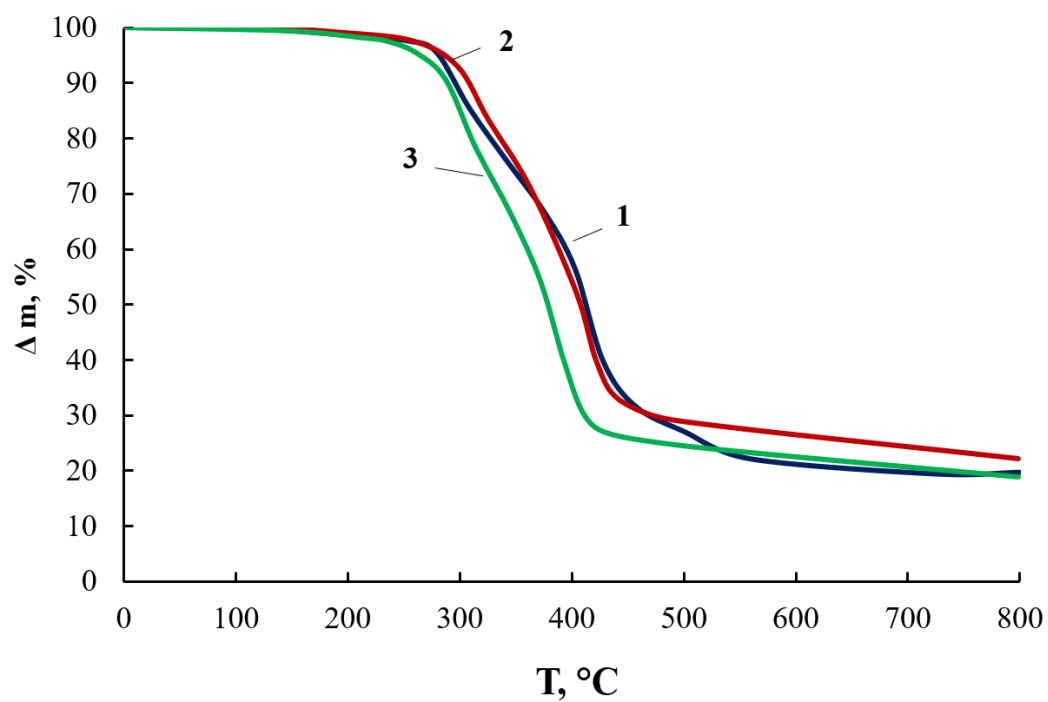
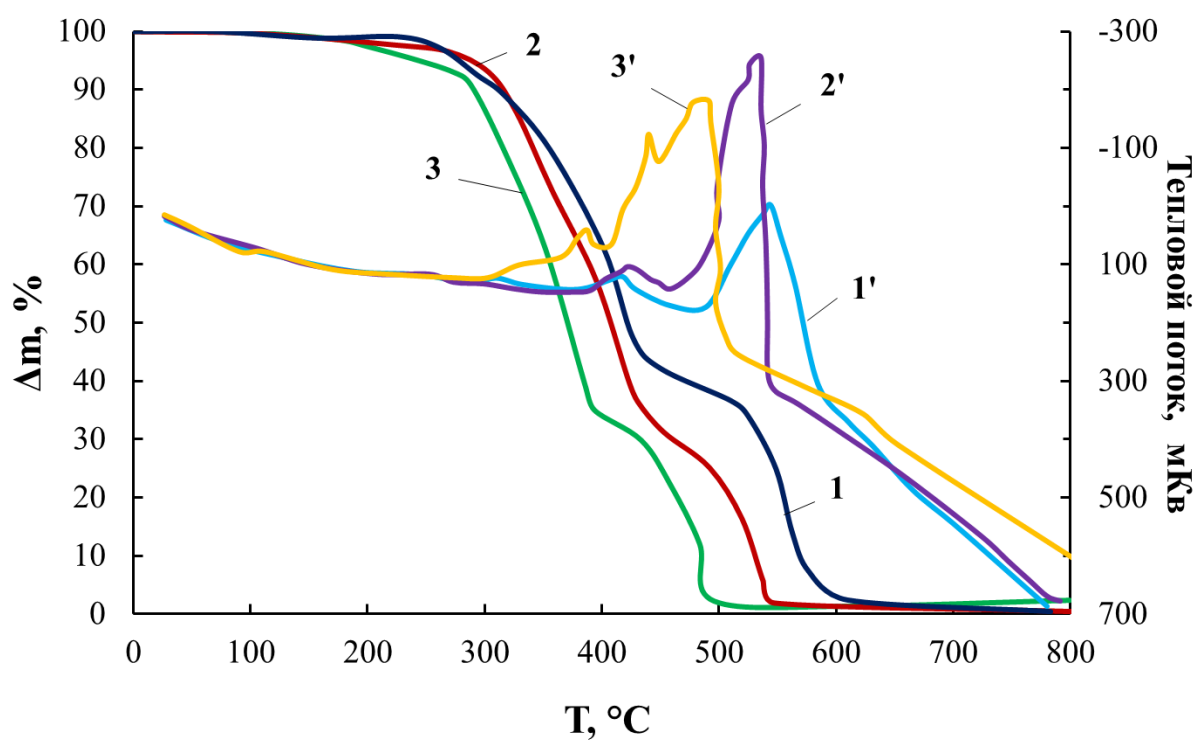


Рисунок 3.122 - Кривые напряжение (σ , МПа)– деформация (ϵ ,%) для МКАПУ на основе [Л6030]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 при содержании МК (% , масс.): 0 (1), 1 (2), 5 (3), 7 (4), 13 (5), 20 (6)



(a)



(б)

Рисунок 3.123 - Кривые ТГА (1-3) и ДТА (1'-3') для МКАПУ на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14, при содержании МК (% масс.): 0 (1), 4 (2), 20 (3) в токе азота (а) и в токе кислорода (б)

Исследования термостабильности МКАПУ проводили как в инертной среде, так и в токе кислорода (Рис. 3.123). Известной проблемой использования БФА для синтеза полиуретанов является их низкая термостабильность. В связи с этим исследователи избегают использования БФА для создания жестких блочных структур в полиуретанах. Такие полиуретаны проявляют температуру начала термодеструкции в области 220 °С и температуру термоокислительной деструкции 217 °С. В этих работах для полиприсоединения используется традиционный катализ органическими соединениями олова и третичных аминов. При таком подходе реакция идет длительно, при повышенных температурах и не дает возможности получать протяженные сегментальные структуры. В данной работе использовался анионный макроинициатор, содержащий концевые калий-алкоголятные группы.

Каталитическая активность алкоголятов позволяет получать ароматические сегменты с протяженностью, задаваемой мольным соотношением [МДИ]:[БФА] / ([ПИЦ]:[БФА]). В случае использования ПИЦ, в котором до 50 % содержится разветвленных производных МДИ, формируются ароматические каркасные полиуретаны. То есть, полиуретановая матрица представляет собой ароматический сетчатый каркас, в котором, не выделяясь в собственную микрофазу и мало влияя на механические свойства, распределена гибкоцепная составляющая.

В результате подобного построения макромолекулярной структуры термостабильность ароматических полиуретанов изменяется. Начало термодеструкции и термоокислительной деструкции возрастает более чем на 50°С (таблицы 3.27-3.28). Начало максимального тепловыделения при термическом разложении в токе кислорода приходится на 500 °С, а его максимум на 550 °С. Наблюдаемый характер термоокислительной деструкции можно объяснить тем, что ароматический каркас берет на себя основную тепловую нагрузку, замедляя таким образом термоокислительное разрушение гибкоцепной составляющей. По-видимому, этим обстоятельством объясняется высокий коксовый остаток, достигающий 23% при термической деструкции в токе азота.

Образцы, полученные с использованием МК в области относительно небольшого его содержания, не ухудшают термической стабильности МКАПУ и даже несколько повышают массу коксового остатка. Увеличение же содержания МК до 20% приводит к ожидаемому понижению термической стабильности. Однако, такое понижение не является критичным с точки зрения возможности эксплуатации такого полимерного материала.

Таблица 3.27 - Характеристики термической стабильности МКАПУ на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 в токе азота

Образец	T _{Δm5%}	T _{Δm 10%}	T _{Δm 50%}	Коксовый остаток, % масс. при 500 °С	Коксовый остаток, % масс. при 700 °С
МКАПУ-0	283	297	410	27	19
МКАПУ-4	283	303	403	29	23
МКАПУ-20	263	289	375	24	23

Таблица 3.28- Характеристики термической стабильности МКАПУ на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 в токе кислорода

Образец	T _{Δm5%}	T _{Δm 10%}	T _{Δm 50%}	Коксовый остаток, % масс. при 500 °С	Коксовый остаток, % масс. при 700 °С
МКАПУ-0	272	312	432	38	0.9
МКАПУ-4	285	322	414	23	1.1
МКАПУ-20	267	296	365	3	2.5

Представлялось целесообразным исследовать закономерности влияния МК на удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) МКАПУ. Согласно рисунку 3.124 значения ρ_v понижаются с ростом содержания МК в составе МКАПУ, но с течением времени ρ_v возрастает вплоть до содержания МК = 20%. Для МКАПУ-20 удельное объемное электрическое сопротивления в процессе хранения практически не изменяется и составляет $7 \cdot 10^7$ Ом*м.

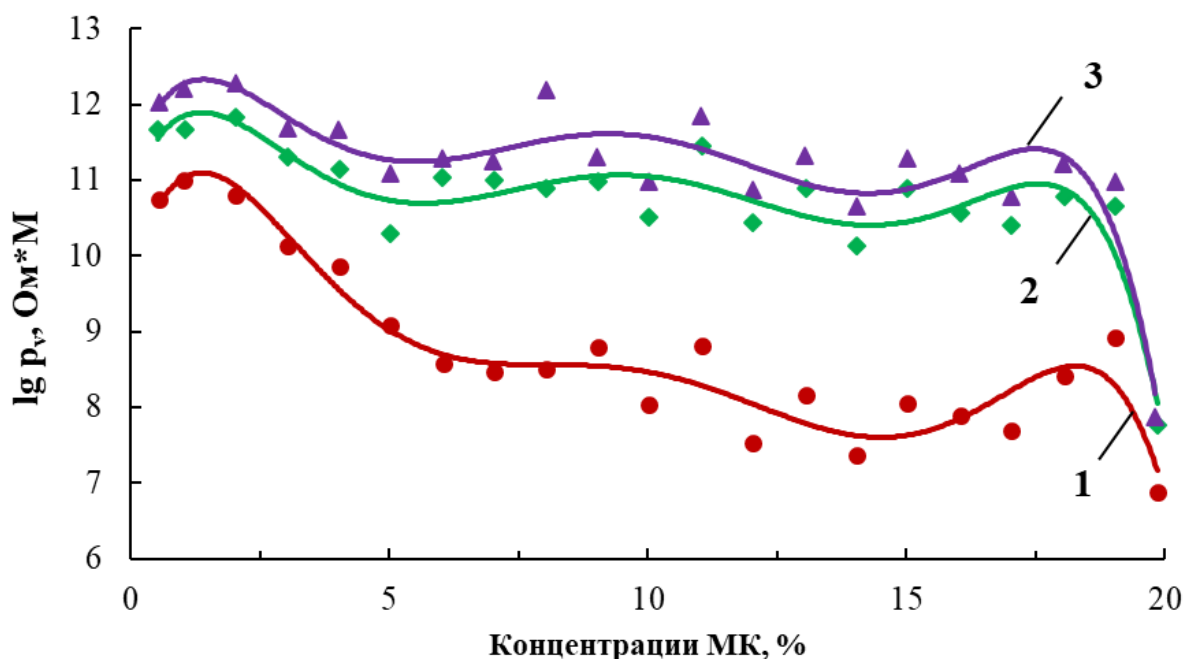


Рисунок 3.124 - Зависимости $\lg \rho_v$ для МКАПУ на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14 от содержания МК, измеренные через 2 дня (1), 3 недели (2), 5 месяцев (3) после их синтеза

Были получены также полимеры на основе Л4230 и ПИЦ без использования БФА (МКПУ), где [Л4230]:[ПИЦ]=1:18. В этом случае создается 16-ти кратный избыток изоцианатных групп относительно гидроксильных. На ИК-спектрах МКПУ полосы при 1710 см^{-1} и 1420 см^{-1} не увеличивают своей интенсивности, но появляется плечо при 1640 см^{-1} , обусловленное валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ в составе мочевины. Образование мочевины здесь может быть обусловлено катализируемым алкоголями взаимодействием изоцианатных групп с влагой воздуха, сорбируемой гигроскопичными растворителями в процессе их испарения и отверждения пленочных материалов.

В таблице 3.29 приведены значения ρ_v для образцов МКПУ, полученных при 6% МК (МКПУ-6) и 20% МК (МКПУ-20). Оказалось, что для МКПУ, не проявляющего способности к формированию каркасной макромолекулярной структуры, значения ρ_v практически не изменяются в течение длительного времени.

Таблица 3.29 - Значения ρ_v для МКПУ, измеренные через разное время после их синтеза.

Образец	ρ_v , Ом·м 3 дня	ρ_v , Ом·м 2 недели	ρ_v , Ом·м 4 месяца
МКПУ-20	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^8$
МКПУ-6	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$

Наблюдаемые изменения ρ_v для МКАПУ можно было бы объяснить обратным окислением Fe(II) до Fe(III) с течением времени. Однако, неизменность значений ρ_v для МКПУ-6... МКПУ-20 и для МКАПУ-20 дает основание не согласиться с таким предположением. Наиболее вероятной причиной повышения во времени ρ_v является каркасная структура МКАПУ, окончательное завершение формирования которой в условиях относительно низких температур отверждения протекает в течение нескольких дней. Каркасная структура АПУ и распределение гибкоцепной составляющей и МК в полостях каркаса препятствуют эффективному контакту ионов железа, находящихся в разных степенях окисления. Как было показано в работах [8-9], понижение на несколько порядков значений ρ_v , является следствием перескока электронов, обусловленным их обменом между железом, находящимся в двух степенях окисления.

Для подтверждения такой точки зрения были получены АПУ, модифицированные до 20% раствором LiCl в ПЭО-35 при их массовом соотношении 1:1. В этом случае до момента полного формирования каркаса МКАПУ наблюдались значения ρ_v в области 10^6 Ом·м, обусловленные высокой подвижностью катионов лития в полимерном пространстве под приложенным электрическим полем. Окончательное формирование каркасной структуры также приводит к значительным ограничениям подвижности ионов лития в пространстве полимерной матрицы и соответственному повышению значений ρ_v до 10^{10} Ом·м.

Выводы по разделу 3.6

1. Путем каталитического воздействия макроинициатора Л4230 на реакцию БФА с МДИ и его полифункциональными производными получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой. Установлено, что гибкоцепная составляющая вне зависимости от ее молекулярной массы не участвует в формировании собственной микрофазы и не оказывает влияния на проявление эластических свойств. Ароматические полиуретаны каркасной структуры проявляют высокую стойкость к воздействию углеводородных сред, высокую механическую прочность и теплостойкость в сравнении с сегментированными ароматическими полиуретанами. АПУ-МДИ имеют большие значения удельной плотности в сравнении с АПУ-ПИЦ.

2. Установлено, что при взаимодействии хлорида железа (III) с ПЭО протекают окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся деструкцией ПЭО, частичным восстановлением Fe(III) до Fe(II) с последующим образованием МК. Показано, что МК являются эффективными модификаторами АПУ-ПИЦ. Повышение механических характеристик и уменьшение набухания в углеводородных средах МКАПУ-4.....МКАПУ-7 обусловлено тем, что МК наряду с гибкоцепной составляющей распределяется внутри ароматического каркаса и создает узлы координационного связывания, приводя к повышению плотности МКАПУ. Установлено, что МКАПУ проявляют относительно высокую термическую стабильность. При термической деструкции МКАПУ количество коксового остатка может достигать 23%. Каркасная структура МКАПУ и распределение гибкоцепной составляющей и МК в полостях каркаса препятствуют эффективному контакту железа, находящегося в разных степенях окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Впервые установлено, что формированию ОБС, содержащих преимущественно полиизоцианатные структуры ацетальной природы способствуют необходимость использования различающегося активностью изоцианатных групп 2,4-ТДИ, терминированных гидроксильными и калий-алкоголятными группами блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена, их молекулярная масса, применение сокатализаторов и соблюдение относительно низкой температуры реакционной среды.

2. Установлены газотранспортные характеристики мембран, полученных на базе ОБС. Для всех изучаемых газов коэффициент диффузии повышается по мере роста содержания ПЭО в составе Л4200. Достигнуты высокие значения коэффициентов газопроницаемости для молекул полярной природы таких как аммиак и сероводород, и высокие значения идеальной селективности для пар газов, включающих полярные и неполярные газы, такие как гелий, азот, кислород, углекислый газ и метан.

3. На основе Л4230, 2,4-ТДИ и Gl-POSS синтезированы новые органо-неорганические полимеры с каркасной надмолекулярной структурой. С использованием малоуглового рентгеновского рассеяния подтверждена доменная упорядоченная структура ОБС и наличие в их структуре пустот. Установлена высокая проницаемость для молекул аммиака и высокая селективность для пар газов NH_3/N_2 и NH_3/H_2 , которая зависит от содержания Gl-POSS.

4. Разработан новый способ синтеза устойчивых к самоконденсации органозамещённых кремнезёмных каркасов – PSiO_2 , PSiO_2C , SiO_2S , установлены реакционные условия их получения и особенности строения. Установлено, что модификация ОБС с использованием PSiO_2C и SiO_2S приводит к значительному воздействию на их надмолекулярную организацию, физико-механические характеристики и приводит к повышению коэффициентов диффузии CO_2 , N_2 и CH_4 .

5. С использованием 2,4-ТДИ и синтезированных на основе Д4 и Л4230 амфифильных блок-сополимеров SiBC, впервые получены сшиваемые

изоциануратами блок-сополимеры. Установлено, что надмолекулярная структура ИСБС формируется по типу «ядро-оболочка», в которой полиизоцианураты создают жёсткую внутреннюю структуру с ответвлениями, состоящими из гибкоцепного SiБС.

6. Показано, что в результате заполнения полидиметисилоксановой составляющей свободного пространства в полимерной матрице ИСБС, осуществляемого путём его структурирования PSiO_2C , происходит повышение проницаемости и идеальной селективности пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 .

7. Установлено, что эффективность сорбции функциональных органических реагентов на ИСБС возрастает по мере повышения протяжённости ПДМС составляющей и понижения доли полиизоциануратов в структуре ИСБС, а высокая эффективность определения ионов La(III) иммобилизованным на полимер аналитическим реагентом AS III обусловлена концентрированием ионов металла в пустотах ИСБС.

8. Установлено, что PSiO_2C проявляют свойства промоутеров анионной полимеризации Д4 благодаря способными к сворачиванию в конформацию краун-эфиров и захвату ионов K^+ полиэтиленоксидными ответвлениями. Показано, что PSiO_2C , оставаясь в составе получаемых с их использованием ПДМС, оказываются причиной значительного повышения когезионных взаимодействий и физико-механических свойств герметизирующих композиций на их основе.

9. Путём каталитического воздействия макроинициатора Л4230 на реакцию 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и его полифункциональными производными получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой, проведена их металлокомплексная модификация. Установлено, что внутренняя полость ароматического каркаса заполняется как гибкоцепной составляющей, так и металлокомплексной системой, приводя к созданию дополнительных межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2,4-ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат

GI-POSS – полиэдральный октаглицидил-силсесквиоксан

Д4 – октаметилциклотетрасилоксан

ТЭА – триэтиламин

ТЭОС – тетраэтоксисилан

УК – уксусная кислота

БФ – бисфенол А

ФИЦ – фенилизоцианат

АГМ-9 – 3-аминопропилтриэтоксисилан

МИА – макроинициатор амфифильной природы

АДЭ-3 – диэтиламинометилтриэтоксисилан

ДЭГ-К – диэтиленгликолят калия

ПО – пропиленоксид

ЭО – этиленоксид

ПЭО – полиэтиленоксид (ММ=400)

ПЭО-35 – полиэтиленоксид (ММ=1500)

ПЭО-150 – полиэтиленоксид (ММ=15000)

ППО – полипропиленоксид

МДИ – 4,4-метандифенилдиизоцианат

БС – блок-сополимер

МБС – мультиблок-сополимер

МИ – макроинициатор

ММ – молекулярная масса

ОР – функциональные окрашивающие органические реагенты

R6G – Родамин 6G

AS III – Арсеназо III (3,6-бис-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота)

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

ПИЦ – полиизоцианат, представляющий собой разветвлённое производное МДИ
и-ГМДИ – изоцианурат 1,6-гексаметилендиизоцианата

Л4200 – блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ММ=4200), содержащий концевые гидроксильные и калий-алкоголятные группы

Л4215 – блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ММ=4200), содержащий концевые гидроксильные, калий-алкоголятные группы и 15 мас.% ПЭО блоков

Л4220 – блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ММ=4200), содержащий концевые гидроксильные, калий-алкоголятные группы и 20 мас.% ПЭО блоков

Л4230 – блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ММ=4200), содержащий концевые гидроксильные, калий-алкоголятные группы и 30 мас.% ПЭО блоков

Л4240 – блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ММ=4200), содержащий концевые гидроксильные, калий-алкоголятные группы и 40 мас.% ПЭО блоков

Л6030 – блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ММ=6000), содержащий концевые гидроксильные и калий-алкоголятные группы

ПИО – полиизоцианаты ацетальной природы

ПИА – полиизоцианаты амидной природы

ОБС – блок-сополимер, полученный с использованием Л4200 и 2,4-ТДИ при их мольном соотношении 1:15 и содержащий блоки полиизоцианатов ацетальной природы

ОБС-GI-POSS – ОБС, модифицированный полиэдральным октаглицидил-силсесквиоксаном

ИСБС – сшиваемые изоциануратами блок-сополимеры, получаемые на основе Л4230/Л6030, 2,4-ТДИ и Д4

ПДМС – полидиметилсилоксан

PSiO₂ – устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие олигомерные полиэтиленоксидные ответвления, полученные на основе ПЭО и

PSiO₂C – устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие олигомерные полидиметилсилоксановые и полиэтиленоксидные ответвления, полученные на основе ПЭО, ТЭОС и ПДМС

SiO₂S-(10÷100) – устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие олигомерные полиэтиленоксидные ответвления и силсесквиоксановые

фрагменты, полученные на основе ПЭО, ТЭОС и АГМ-9 при содержании АГМ-9 от 10 до 100 мас.% от общего количества ТЭОС

МК – модифицирующая металлокомплексная система

АПУ – ароматические полиуретаны каркасной структуры

МКАПУ – модифицированные МК ароматические полиуретаны каркасной структуры

МКПУ – модифицированные МК полиуретаны

АИ – ароматические изоцианаты

DLS – метод динамического светорассеивания

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ДМА – динамический механический анализ

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДТА - дифференциальный термический анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТМА – термомеханический анализ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Давлетбаева И.М. Исследование раскрытия изоцианатных групп, инициируемого полиоксиэтиленгликолем калия / И.М. Давлетбаева, В.Ф. Шкодич, Э.О. Екимова, А.М. Гумеров // Высокомолекулярные соединения Сер.А.– Т.49.- № 8.- 2007. - С.1494-1501.
2. Sonnenschein M. F. Polyurethanes: Science, Markets and Trends. - Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2015.
3. Guan T., Mechanically Robust Skin-like Poly(urethane-urea) Elastomers Cross-Linked with Hydrogen-Bond Arrays and Their Application as High-Performance Ultrastretchable Conductors/ T. Guan, X. Wang, Y.-L. Zhu, L. Qian, Z. Lu, Y, Men // Macromolecules. - 2022. - Vol. 55. - P. 5816-5825.
4. Arnold R. G., Recent Advances in Isocyanate Chemistry/ R. G., Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc // Chemical Reviews. - 1957. - Vol. 57. - P. 47-76.
5. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. - 2nd ed. - Boca Raton: CRC Press, 2012.
6. Uchimar T. Thermal stabilities and conformational behaviors of isocyanurates and cyclotrimerization energies of isocyanates: a computational study / T. Uchimar, S. Yamane, J. Mizukado, S. Tsuzuki // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – P. 15955–15965.
7. Akindoyo J. O., Polyurethane types, synthesis and applications – a review/ J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj // RSC Advances. - 2016. - Vol. 6. - P. 114453-114482.
8. Grand View Research. Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Rigid Foam, Flexible Foam), By Application (Construction, Furniture & Interiors), By Region, And Segment Forecasts, 2022-2030. - 2022.
9. Global Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material and Forecast, 2023–2030 // KBV Research. – 2024. – URL: <https://www.kbvresearch.com/polyurethane-market> (дата обращения: 07.07.2025).

10. Polyurethane Global Market Report 2023 - By Product Type (Coatings, Adhesives and Sealants, Flexible and Rigid Foams, Elastomers), By Raw Material (MDI, TDI, Polyols), By End User Industry (Furniture, Construction, Electronics and Appliances, Automotive, Footwear) - Market Size, Trends and Market Forecast 2023-2032. - 2023.
11. Statista. Market volume of polyurethane worldwide from 2015 to 2025 with a forecast for 2023 to 2030. - 2023. - URL: <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/> (дата обращения: 15.01.2024).
12. Grand View Research. Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By End-use, By Region, And Segment Forecasts, 2023–2030 [Электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>, свободный. – (дата обращения: 07.07.2025).
13. Schwetlick K., Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates / K. Schwetlick, R. Noack // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. - 1995. - Vol. 2. - P. 395-402. -
14. Taylor P. Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review / P. Taylor, A. L. Silva, J. C. Bordado // Catalysis Reviews. – 2004. – Vol. 46. – P. 31–51.
15. Delebecq E. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane / E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113. – P. 80–118.
16. Cinelli P. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin / P. Cinelli, I. Anguillesi, A. Lazzeri // European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49. – P. 1174–1184.
17. Drobny J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. - 2nd ed. - London: Elsevier, 2014.

18. Holden G. Understanding Thermoplastic Elastomers. - Munich: Carl Hanser Verlag, 2000.
19. Datta J. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review / J. Datta, P. Kasprzyk // Polymer Engineering & Science. – 2018. – Vol. 58. – P. E14–E35.
20. Пат. DE102013012625A1 Deutsches Patent- und Markenamt Process for the preparation of recycled thermoplastic: Hauke M. (Germany). - 2013.
21. Wölfel B. Recycling and Reprocessing of Thermoplastic Polyurethane Materials towards Nonwoven Processing / B. Wölfel, A. Seefried, V. Allen, J. Kaschta, C. Holmes, D. W. Schubert // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 9. – P. 1917.
22. Petrović Z. S. Polyurethane elastomers / Z. S. Petrović, J. Ferguson // Progress in Polymer Science. – 1991. – Vol. 16. – P. 695–836.
23. Sanchez-Adsuar M. S. Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers / M. S. Sanchez-Adsuar, E. Papon, J.-J. Villenave // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 76. – P. 1590–1595.
24. Krol P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers // Progress in Materials Science. - 2007. - Vol. 52, № 6. - P. 915-1015.
25. Shimoyama I. Thermoset Polyurethanes. - 2nd ed. - New Jersey: Noyes Publications, 1998.
26. Drobny J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. - 2nd ed. - London: Elsevier, 2014.
27. Domańska A. Polyurethanes from the crystalline prepolymers resistant to abrasive wear / A. Domańska, A. Boczkowska, M. Izydorzak-Woźniak, Z. Jaegermann, M. Grądko-Dahlke // Polish Journal of Chemical Technology. – 2014. – Vol. 16. – P. 14–20.
28. Goddard A. R. Controlled polymerisation and purification of branched poly(lactic acid) surfactants in supercritical carbon dioxide / A. R. Goddard, S. Pérez-Nieto,

- T. M. Passos, B. Quilty, K. Carmichael, D. J. Irvine // *Green Chemistry*. – 2016. – Vol. 18. – P. 4772–4786.
29. Audu I. G. Impact of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate Mediated Extraction on Lignin Features / I. G. Audu, I. Ziegler-Devin, H. Winter, M. Bremer, A. Hoffmann, S. Fischer // *Green and Sustainable Chemistry*. – 2017. – Vol. 7. – P. 114–140.
 30. Zhang Z. Amorphous porous organic polymers containing main group elements / Z. Zhang, Z. Liu, C. Xue, H. Chen, X. Han, Y. Ren // *Communications Chemistry*. – 2023. – Vol. 6. – Art. 14.
 31. Davletbaeva I. M. Macromolecular Architecture in the Synthesis of Micro- and Mesoporous Polymers / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, № 23. – Art. 3267.
 32. Wu D. Design and preparation of porous polymers / D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, № 7. – P. 3959–4015.
 33. Shi C. Topology-Accelerated and Selective Cascade Depolymerization of Architecturally Complex Polyesters / C. Shi, N. A. Rorrer, A. L. Shaw, R. W. Clarke, B. L. Buss, G. T. Beckham // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146, № 13. – P. 9261–9271.
 34. Gao Y. Complex polymer architectures through free-radical polymerization of multivinyl monomers / Y. Gao, D. Zhou, J. A. S. Lyu, Q. Xu, B. Newland, K. Matyjaszewski // *Nature Reviews Chemistry*. – 2020. – Vol. 4. – P. 194–212.
 35. Zhang M. Pore surface engineering of covalent organic frameworks by simultaneously appending amine group and tailoring pore size for efficient adsorption of diclofenac sodium / M. Zhang, W. Wang, Q. Zhang, S. Deng // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 459. – Art. 141561.
 36. Mohamed M. G. Advances in porous organic polymers: Syntheses, structures, and diverse applications / M. G. Mohamed, A. F. M. EL-Mahdy, M. G. Kotp, S. W. Kuo // *Materials Advances*. – 2022. – Vol. 3, № 2. – P. 707–733.

37. Benzigar M. R. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications / M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47, № 8. – P. 2680–2721.
38. Ji W. Porphyrin- and phthalocyanine-based porous organic polymers: From synthesis to application / W. Ji, T.-X. Wang, X. Ding, S. Lei, B.-H. Han // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 439. – Art. 213875.
39. Zhang Z. Porous organic polymers for light-driven organic transformations / Z. Zhang, J. Jia, Y. Zhi, S. Ma, X. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2022. – Vol. 51. – P. 2444–2490.
40. Wang Y. Synthesis of Novel Ionic Porous Organic Polymers and Its Application in Hydroxyl Condensation Reaction / Y. Wang, W. Liu, J. Zhang, Q. Shan // *Catalysis Letters*. – 2023. – Vol. 153. – P. 1797–1806.
41. Tian Y. Porous Aromatic Frameworks (PAFs) / Y. Tian, G. Zhu // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 16. – P. 8934–8986.
42. Uliana A. A. Ion-capture electrodialysis using multifunctional adsorptive membranes / A. A. Uliana, N. T. Bui, J. Kamcev, M. K. Taylor, J. J. Urban, J. R. Long // *Science*. – 2021. – Vol. 372. – P. 296–299.
43. Xuan D. Regulating steric hindrance in difunctionalized porous aromatic frameworks for the selective separation of Pb(II) / D. Xuan, L. Jiayi, S. Hui, Z. Derun, W. Yun, L. Xubiao // *iScience*. – 2023. – Vol. 26. – Art. 108274.
44. Zhang B. Prevailing conjugated porous polymers for electrochemical lithium-ion batteries, supercapacitors and water splitting / B. Zhang, W. Wang, L. Liang, Z. Xu, X. Li, S. Qiao // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 436. – Art. 213782.
45. Zhu D. Covalent organic frameworks for batteries / D. Zhu, G. Xu, M. Barnes, Y. Li, C. P. Tseng, Z. Zhang // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – Art. 2100505.
46. Qimeng W. Salen-based porous aromatic frameworks with multi-active sites as anode materials for lithium-ion batteries / W. Qimeng, C. Qi, Z. Rui, W. Haiyu, D.

- Weijian, C. Fengchao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2023. – Vol. 648. – P. 616–622.
47. Mukhopadhyay S. Efficient electrocatalytic water oxidation by Fe(salen)-MOF composite: effect of modified microenvironment / S. Mukhopadhyay, O. Basu, A. Kar, S. K. Das // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – P. 472–483.
 48. Li H. Synthesis of covalent organic frameworks via in situ salen skeleton formation for catalytic applications / H. Li, X. Feng, P. Shao, J. Chen, C. Li, S. Jayakumar // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – P. 5482–5492.
 49. Zhang X. A Novel Salen-Based Porous Framework Polymer as Durable Anode for Lithium-Ion Storage / X. Zhang, J. Wang, C. Yu, H. Li, F. Meng, T. Lu, L. Pan // *ChemSusChem*. – 2021. – Vol. 14, No. 20. – P. 4601–4608.
 50. He W. Enhanced photocatalytic performance of tetraphenylethylene-based porous aromatic frameworks by bandgap adjustment for the synthesis of benzimidazoles / W. He, X. Xinmeng, C. Linzhu, Z. Zhenwei, L. Jiali, L. Xiaoming // *EES Catalysis*. – 2024. – Vol. 2. – P. 1100–1110.
 51. Jian S. Exclusive generation of a superoxide radical by a porous aromatic framework for fast photocatalytic decontamination of mustard gas simulant in room air / S. Jian, L. Hengtao, Z. Yuhui, D. Zilong, D. Yongyue, H. Xueyan // *Chemical Science*. – 2024. – Vol. 15. – P. 15717–15724.
 52. Anna Y. Defect engineering of porous aromatic frameworks via end capping improves dioxane removal from water / Y. Anna, C. B. Brandon, M. A. Dylan, M. C. Coray, Q. S. Randall, R. D. William // *Matter*. – 2023. – Vol. 6. – P. 2263–2273.
 53. Shuang Z. Tailoring the pore chemistry in porous aromatic frameworks for selective separation of acetylene from ethylene / Z. Shuang, L. Zhaoli, Z. Panpan, R. Huazhen, M. Tingting, C. Fengchao // *Chemical Science*. – 2022. – Vol. 13. – P. 11126–11131.
 54. Geng K. Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions / K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120, № 16. – P. 8814–8933.

55. Xiao M. Synthesis of covalent organic framework with amino affinity groups for enhanced selective adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution / M. Xiao, Z. Liao, J. Zhou, J. Hu, Z. Li // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol. 321. – Art. 127467.
56. Xu T. Constructing Photocatalytic Covalent Organic Frameworks with Aliphatic Linkers / T. Xu, Z. Wang, W. Zhang, S. An, L. Wei, S. Guo // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146, № 29. – P. 20107–20115.
57. Lu M. 3D Covalent Organic Frameworks with 16-Connectivity for Photocatalytic C(sp³)-C(sp²) Cross-Coupling / M. Lu, S.-B. Zhang, R.-H. Li, L.-Z. Dong, M.-Y. Yang, P. Huang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146, № 37. – P. 25832–25840.
58. Zhang Z. Porous organic polymers for light-driven organic transformations / Z. Zhang, J. Jia, Y. Zhi, S. Ma, X. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2022. – Vol. 51. – P. 2444–2490.
59. Yi L. Structure Evolution of 2D Covalent Organic Frameworks Unveiled by Single-Crystal X-ray Diffraction / L. Yi, Y. Gao, S. Luo, T. Wang, H. Deng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146, № 29. – P. 19643–19648.
60. Gong Y. N. Precise fabrication of ternary ordered covalent organic frameworks for photocatalysis / Y. N. Gong, X. Guan, H. L. Jiang // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – Vol. 475. – Art. 214889.
61. Liu L. Surface-Mediated Construction of an Ultrathin Free-Standing Covalent Organic Framework Membrane for Efficient Proton Conduction / L. Liu, L. Yin, D. Cheng, S. Zhao, H. Zang, N. Zhang, G. Zhu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – P. 14875–14880.
62. Cooper A. I. Conjugated Microporous Polymers / A. I. Cooper // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – P. 1291–1295.
63. Xu Y. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application / Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – P. 8012–8031.

64. Lee J.-S. M. Advances in Conjugated Microporous Polymers / J.-S. M. Lee, A. I. Cooper // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120. – P. 2171–2214.
65. Chaoui N. Trends and challenges for microporous polymers / N. Chaoui, M. Trunk, R. Dawson, J. Schmidt, A. Thomas // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46. – P. 3302–3321.
66. Mohammed G. K. Phenazine-integrated conjugated microporous polymers for modulating the mechanics of supercapacitor electrodes / G. K. Mohammed, L. Johann, K. Shiao-Wei, EL-M. Ahmed F. M. // Materials Advances. – 2024. – Vol. 5. – P. 4142–4150.
67. Shangda C. Benzimidazole-connected microporous conjugated polymers bolstered by dendritic fibrous nanosilica as a significant additive in the context of ultra-high-performance concrete / C. Shangda, G. Ming, W. Shibo, S. Seyed Mohsen // Case Studies in Construction Materials. – 2024. – Vol. 21.
68. Yi-Ru C. Modulating conjugated microporous polymers via molecular isomerism engineering for photoenhanced extraction of uranium from rare earth wastewater / C. Yi-Ru, W. Xiu, L. Yibao, C. Wei-Rong // Cell Reports Sustainability. – 2024. – Vol. 1.
69. Suranga A. D. Poly(triazine-co-pyrrole)-based conjugated microporous polymers for carbon dioxide capture / A. D. Suranga, Norazilawati, S. Muhamad, H. Shehu // Energy Advances. – 2023. – Vol. 2. – P. 1127–1133.
70. Santosh U. S. Rational design of pyrene and thienyltriazine-based conjugated microporous polymers for high-performance energy storage and visible-light photocatalytic hydrogen evolution from water / U. S. Santosh, E. Mohamed Hammad, A. M. Islam M., M. Tso Shiuan, C. Ho-Hsiu, K. Shiao-Wei, G. M. Mohamed // Giant. – 2024. – Vol. 17.
71. He L. Feasible bottom-up development of conjugated microporous polymers (CMPs) for boosting the deep removal of sulfur dioxide / L. He, P. Hanqian, L. Yijian, S. Shuaishuai, H. Shihui, C. Xili, H. Jun, L. Honglai // Chemical Science. – 2023. – Vol. 14. – P. 8321–8326.

72. Rebecca G. A significantly improved polymer||Ni(OH)₂ alkaline rechargeable battery using anthraquinone-based conjugated microporous polymer anode / G. Rebecca, M. Antonio, S. S. Jaime, P. Nagaraj, L. Marta, M. Rebeca // *Materials Today Energy*. – 2022. – Vol. 27.
73. Xiao H. Effect of the cross-linker length of thiophene units on photocatalytic hydrogen production of triazine-based conjugated microporous polymers / H. Xiao, Z. Yan, D. YunYun, Z. Jinsheng, M. Shouli, Z. Junhong // *RSC Advances*. – 2022. – Vol. 12. – P. 708–718.
74. Zhuangfei Q. Enhancing charge separation in conjugated microporous polymers for efficient photocatalytic hydrogen evolution / Q. Zhuangfei, Y. Yajie, L. Ziqi, Z. Xiaodong, Z. Kai A. I. // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2. – P. 7379–7383.
75. Samy M. M. Conjugated Microporous Polymers Based on Ferrocene Units as Highly Efficient Electrodes for Energy Storage / M. M. Samy, M. G. Mohamed, S.-W. Kuo // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – P. 1095.
76. Jiang J.-X. Conjugated Microporous Poly(Aryleneethynylene) Networks / J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46. – P. 8574–8578.
77. Liu Q. Design, Preparation and Application of Conjugated Microporous Polymers / Q. Liu, Z. Tang, M. Wu, Z. Zhou // *Polymer International*. – 2014. – Vol. 63. – P. 381–392.
78. Schmidt J. Conjugated Microporous Polymer Networks Via Yamamoto Polymerization / J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – P. 4426–4429.
79. Liang Z. Synthesis of Nano-Structured Conjugated Polymers with Multiple Micro-/Meso-Pores by the Post-Crosslinking of End-Functionalized Hyperbranched Conjugated Polymers / Z. Liang, H. Liang // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 1192.
80. Sun L. Luminescent Microporous Organic Polymers Containing the 1,3,5-Tri(4-Ethenylphenyl)Benzene Unit Constructed by Heck Coupling Reaction / L. Sun, Z. Liang, J. Yu, R. Xu // *Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 4. – P. 1932–1938.

81. Sun L. A One-Pot Synthetic Strategy Via Tandem Suzuki-Heck Reactions for the Construction of Luminescent Microporous Organic Polymers / L. Sun, Y. Zou, Z. Liang, J. Yu, R. Xu // *Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 5. – P. 471–478.
82. Yuan S. Microporous Polyphenylenes with Tunable Pore Size for Hydrogen Storage / S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46, № 25. – P. 4547–4549.
83. Marco A. B. Twisted Aromatic Frameworks: Readily Exfoliable and Solution-Processable Two-Dimensional Conjugated Microporous Polymers / A. B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, I. Perez-Miqueo // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Vol. 56, № 24. – P. 6946–6951.
84. Kou Y. Supercapacitive Energy Storage and Electric Power Supply Using an Aza-Fused π -Conjugated Microporous Framework / Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50, № 37. – P. 8753–8757.
85. Rabbani M. G. Pyrene-Directed Growth of Nanoporous Benzimidazole-Linked Nanofibers and Their Application to Selective CO₂ Capture and Separation / M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, O. M. El-Kadri // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, № 48. – P. 25409–25417.
86. Xu C. Synthesis of Microporous Organic Polymers with High CO₂-over-N₂ Selectivity and CO₂ Adsorption / C. Xu, N. Hedin // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, № 10. – P. 3406–3414.
87. Biswal B. P. Exploration of Thiazolo[5,4-D]Thiazole Linkages in Conjugated Porous Organic Polymers for Chemoselective Molecular Sieving / B. P. Biswal, D. Becker, N. Chandrasekhar // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – Vol. 24, № 42. – P. 10868–10875.
88. Zhu X. Thiazolothiazole-Linked Porous Organic Polymers / X. Zhu, C. Tian, T. Jin // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50, № 89. – P. 15055–15058.
89. Lu G. Synthesis of a Conjugated Porous Co(II) Porphyrinylene-Ethynylene Framework through Alkyne Metathesis and Its Catalytic Activity Study / G. Lu, H.

- Yang, Y. Zhu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 9. – P. 4954–4959.
90. Li B. Multifunctional Microporous Organic Polymers / B. Li, Z. Guan, X. Yang // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2014. - Vol. 2, № 30. - P. 11930-11939.
 91. Zhang Y. Gas Uptake, Molecular Sensing and Organocatalytic Performances of a Multifunctional Carbazole-Based Conjugated Microporous Polymer / Y. Zhang, S. A, Y. Zou // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2014. - Vol. 2, № 33. - P. 13422-13430.
 92. Liao Y. Efficient Supercapacitor Energy Storage Using Conjugated Microporous Polymer Networks Synthesized from Buchwald-Hartwig Coupling / Y. Liao, H. Wang, M. Zhu, A. Thomas // *Advanced Materials*. - 2018. - Vol. 30, № 16. - Art. 1705710.
 93. Liao Y. Conjugated Microporous Polytriphenylamine Networks / Y. Liao, J. Weber, C.F.J. Faul // *Chemical Communications*. - 2014. - Vol. 50, № 59. - P. 8002-8005.
 94. Yang L. Cation- π Induced Lithium-Doped Conjugated Microporous Polymer with Remarkable Hydrogen Storage Performance / L. Yang, Y. Ma, Y. Xu, G. Chang // *Chemical Communications*. - 2019. - Vol. 55, № 76. - P. 11227-11230.
 95. Zeng W. One-Pot Synthesis of Conjugated Microporous Polymers Based on Extended Molecular Graphenes for Hydrogen Storage / W. Zeng, Y. Zhang, X. Zhao // *Polymer*. - 2019. - Vol. 174. - P. 96-100.
 96. Zhang X. Pebax-Derived Ultra-Microporous Carbon Molecular Sieve Composite Membrane Assisted by Organic Interlayer for Gas Separation / X. Zhang, H. Xu, Q. Meng // *Journal of Membrane Science*. - 2024. - Vol. 704. - Art. 122871.
 97. Zhao Y. A Perfluorinated Covalent Triazine-Based Framework for Highly Selective and Water-Tolerant CO₂ Capture / Y. Zhao, K.X. Yao, B. Teng // *Energy & Environmental Science*. - 2013. - Vol. 6, № 12. - P. 3684-3692.
 98. Lindemann P. Preparation of Freestanding Conjugated Microporous Polymer Nanomembranes for Gas Separation / P. Lindemann, M. Tsotsalas, S. Shishatskiy // *Chemistry of Materials*. - 2014. - Vol. 26, № 24. - P. 7189-7193.

99. Talapaneni S.N. Pillar[5]Arene Based Conjugated Microporous Polymers for Propane/Methane Separation through Host-Guest Complexation / S.N. Talapaneni, D. Kim, G. Barin // Chemistry of Materials. - 2016. - Vol. 28, № 12. - P. 4460-4466.
100. Roy S. Redox-Active and Semi-Conducting Donor-Acceptor Conjugated Microporous Polymers as Metal-Free ORR Catalysts / S. Roy, A. Bandyopadhyay, M. Das // Journal of Materials Chemistry A. - 2018. - Vol. 6, № 14. - P. 5587-5591.
101. Chen L. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers / L. Chen, Y. Yang, D. Jiang // Journal of the American Chemical Society. - 2010. - Vol. 132. - No. 26. - P. 9138-9143.
102. Xie Y. Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer / Y. Xie, T.-T. Wang, X.-H. Liu et al. // Nature Communications. - 2013. - Vol. 4. - Art. 1960.
103. Wu Z.-S. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from cobalt porphyrin-based conjugated mesoporous polymers / Z.-S. Wu, L. Chen, J. Liu et al. // Advanced Materials. - 2014. - Vol. 26. - No. 10. - P. 1450-1455.
104. Cui S. A copper porphyrin-based conjugated mesoporous polymer-derived bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution / S. Cui, M. Qian, X. Liu et al. // ChemSusChem. - 2016. - Vol. 9. - No. 17. - P. 2365-2373.
105. He Y. Highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on 1D ternary doped porous carbons derived from carbon nanotube directed conjugated microporous polymers / Y. He, D. Gehrig, F. Zhang et al. // Advanced Functional Materials. - 2016. - Vol. 26. - No. 45. - P. 8255-8265.
106. Jiang J.-X. Band gap engineering in fluorescent conjugated microporous polymers / J.-X. Jiang, A. Trewin, D.J. Adams, A.I. Cooper // Chemical Science. - 2011. - Vol. 2. - No. 9. - P. 1777-1781.
107. Liu X. Triarylboron-based fluorescent conjugated microporous polymers / X. Liu, Y. Zhang, H. Li et al. // RSC Advances. - 2013. - Vol. 3. - No. 43. - P. 21267-21270.

108. Zhang P. From hyperbranched polymer to nanoscale CMP (NCMP): improved microscopic porosity, enhanced light harvesting, and enabled solution processing into white-emitting dye@NCMP films / P. Zhang, K. Wu, J. Guo, C. Wang // ACS Macro Letters. - 2014. - Vol. 3. - No. 10. - P. 1139-1144.
109. Bonillo B. Tuning photophysical properties in conjugated microporous polymers by comonomer doping strategies / B. Bonillo, R.S. Sprick, A.I. Cooper // Chemistry of Materials. - 2016. - Vol. 28. - No. 10. - P. 3469-3480.
110. Gu C. Porous organic polymer films with tunable work functions and selective hole and electron flows for energy conversions / C. Gu, N. Huang, Y. Chen et al. // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - Vol. 55. - No. 9. - P. 3049-3053.
111. Yu Y.-Y. Efficient ternary organic photovoltaics using two conjugated polymers and a nonfullerene acceptor with complementary absorption and cascade energy-level alignment / Y.-Y. Yu, T.-W. Tsai, C.-P. Chen // The Journal of Physical Chemistry C. - 2018. - Vol. 122. - No. 42. - P. 24585-24591.
112. Liu Q. Emerging tetrapyrrole porous organic polymers for chemosensing applications / Q. Liu, Q. Sun, J. Shen et al. // Coordination Chemistry Reviews. - 2023. - Vol. 482. - Art. 215078.
113. Zhang C. Conjugated microporous organic polymer as fluorescent chemosensor for detection of Fe³⁺ and Fe²⁺ ions with high selectivity and sensitivity / C. Zhang, G. Pan, Y. He // Talanta. - 2022. - Vol. 236. - Art. 122872.
114. Li Z. Triarylboron-linked conjugated microporous polymers: sensing and removal of fluoride ions / Z. Li, H. Li, H. Xia et al. // Chemistry - A European Journal. - 2015. - Vol. 21. - No. 49. - P. 17355-17362.
115. Geng T.-M. Conjugated microporous polymer-based carbazole derivatives as fluorescence chemosensors for picronic acid / T.-M. Geng, H. Zhu, W. Song et al. // Journal of Materials Science. - 2016. - Vol. 51. - No. 8. - P. 4104-4114.
116. Gu C. Controlled synthesis of conjugated microporous polymer films: versatile platforms for highly sensitive and label-free chemo- and biosensing / C. Gu, N.

- Huang, J. Gao et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2014. - Vol. 53. - No. 19. - P. 4850-4855.
117. Bhunia S. A conjugated microporous polymer based visual sensing platform for aminoglycoside antibiotics in water / S. Bhunia, N. Dey, A. Pradhan, S. Bhattacharya // *Chemical Communications*. - 2018. - Vol. 54. - No. 58. - P. 7495-7498.
 118. Rengaraj A. Porous covalent triazine polymer as a potential nanocargo for cancer therapy and imaging / A. Rengaraj, P. Puthiaraj, Y. Haldorai et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2016. - Vol. 8. - No. 14. - P. 8947-8955.
 119. Hynek J. Design of porphyrin-based conjugated microporous polymers with enhanced singlet oxygen productivity / J. Hynek, J. Rathousky, J. Demel, K. Lang // *RSC Advances*. - 2016. - Vol. 6. - No. 50. - P. 44279-44287.
 120. Zhang Y. Gas uptake, molecular sensing and organocatalytic performances of a multifunctional carbazole-based conjugated microporous polymer / Y. Zhang, S. A, Y. Zou et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2014. - Vol. 2. - No. 33. - P. 13422-13430.
 121. Ma B.C. Enhanced Visible Light Promoted Antibacterial Efficiency of Conjugated Microporous Polymer Nanoparticles Via Molecular Doping / B.C. Ma, S. Ghasimi, K. Landfester, K.A.I. Zhang // *Journal of Materials Chemistry B*. - 2016. - Vol. 4. - No. 30. - P. 5112-5118.
 122. Li Z. Porous Organic Polymer-Coated BandAids for Phototherapy of Bacteria-Induced Wound Infection / Z. Li, X. Feng, S. Gao et al. // *ACS Applied Bio Materials*. - 2019. - Vol. 2. - No. 2. - P. 613-618.
 123. Geng T. Triazine-based Conjugated Microporous Polymers with N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-phenylenediamine, 1,3,5-Tris(diphenylamino)benzene and 1,3,5-Tris[(3-methylphenyl)-phenylamino]benzene as the Core for High Iodine Capture and Fluorescence Sensing of o-Nitrophenol / T. Geng, S. Ye, Z. Zhu, W. Zhang // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2018. - Vol. 6. - No. 6. - P. 2808-2816.
 124. Geng T. Triazine-based Conjugated Microporous Polymers Constructing Triphenylamine and its Derivatives with Nitrogen as Core for Iodine Adsorption

- and Fluorescence Sensing I₂ / T. Geng, W. Zhang, Z. Zhu, X. Kai // Microporous and Mesoporous Materials. - 2019. - Vol. 273. - P. 163-170.
125. Rao K.V. Guest Responsive Reversible Swelling and Enhanced Fluorescence in a Super-Absorbent, Dynamic Microporous Polymer / K.V. Rao, S. Mohapatra, T.K. Maji, S.J. George // Chemistry - A European Journal. - 2012. - Vol. 18. - No. 15. - P. 4505-4509.
 126. Wang X.-S. A Porous Covalent Porphyrin Framework with Exceptional Uptake Capacity of Saturated Hydrocarbons for Oil Spill Cleanup / X.-S. Wang, J. Liu, J.M. Bonfont et al. // Chemical Communications. - 2013. - Vol. 49. - No. 15. - P. 1533-1535.
 127. Venkata Rao K. Dynamic, Conjugated Microporous Polymers: Visible Light Harvesting Via Guest-Responsive Reversible Swelling / K. Venkata Rao, R. Haldar, T.K. Maji, S.J. George // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2016. - Vol. 18. - No. 1. - P. 156-163.
 128. Meiyun X. Fluorescent Conjugated Mesoporous Polymers with N,N-Diethylpropylamine for the Efficient Capture and Real-Time Detection of Volatile Iodine / X. Meiyun, W. Tao, Z. Lei, H. Daoben // Journal of Materials Chemistry A. - 2020. - Vol. 8. - No. 4. - P. 1966-1974.
 129. Kudo A. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting / A. Kudo, Y. Miseki // Chemical Society Reviews. - 2009. - Vol. 38. - No. 1. - P. 253-278.
 130. Chen X. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation / X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao // Chemical Reviews. - 2010. - Vol. 110. - No. 11. - P. 6503-6570.
 131. Wang L. Conjugated Microporous Polymer Nanosheets for Overall Water Splitting Using Visible Light / L. Wang, Y. Wan, Y. Ding et al. // Advanced Materials. - 2017. - Vol. 29. - No. 30. - Art. 1702428.
 132. Bhunia A. A Photoluminescent Covalent Triazine Framework: CO₂ Adsorption, Light-Driven Hydrogen Evolution and Sensing of Nitroaromatics / A. Bhunia, D. Esquivel, S. Dey et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2016. - Vol. 4. - No. 35. - P. 13450-13457.

133. Li L. Rational Design of Porous Conjugated Polymers and Roles of Residual Palladium for Photocatalytic Hydrogen Production / L. Li, Z. Cai, Q. Wu et al. // Journal of the American Chemical Society. - 2016. - Vol. 138. - No. 24. - P. 7681-7686.
134. Li L. Donor-Acceptor Porous Conjugated Polymers for Photocatalytic Hydrogen Production: The Importance of Acceptor Comonomer / L. Li, W.-Y. Lo, Z. Cai et al. // Macromolecules. - 2016. - Vol. 49. - No. 18. - P. 6903-6909.
135. Sprick R.S. Extended Conjugated Microporous Polymers for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water / R.S. Sprick, B. Bonillo, M. Sachs et al. // Chemical Communications. - 2016. - Vol. 52. - No. 68. - P. 10008-10011.
136. Sprick R.S. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Using Fluorene and Dibenzothiophene Sulfone Conjugated Microporous and Linear Polymers / R.S. Sprick, Y. Bai, A.A.Y. Guilbert et al. // Chemistry of Materials. - 2019. - Vol. 31. - No. 2. - P. 305-313.
137. Liu J. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway / J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang et al. // Science. - 2015. - Vol. 347. - No. 6225. - P. 970-974.
138. Amin K. Conjugated Microporous Polymers for Energy Storage: Recent Progress and Challenges / K. Amin, N. Ashraf, L. Mao et al. // Nano Energy. - 2021. - Vol. 85. - Art. 105958.
139. Luo S. Recent Progress in Conjugated Microporous Polymers for Clean Energy: Synthesis, Modification, Computer Simulations, and Applications / S. Luo, Z. Zeng, H. Wang et al. // Progress in Polymer Science. - 2021. - Vol. 115. - Art. 101374.
140. Dawson R. Functionalized Conjugated Microporous Polymers / R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes et al. // Macromolecules. - 2009. - Vol. 42. - No. 22. - P. 8809-8816.
141. Kotp M.G. Phenazine-based conjugated microporous polymers: Influence of planarity and imine content on energy storage performance / M.G. Kotp, S.-W.

- Kuo, A.F.M. EL-Mahdy // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2024. - Vol. 685. - Art. 133210.
142. Li X.-C. Redox-Active Triazatruxene-Based Conjugated Microporous Polymers for High-Performance Supercapacitors / X.-C. Li, Y. Zhang, C.-Y. Wang et al. // Chemical Science. - 2017. - Vol. 8. - No. 4. - P. 2959-2965.
 143. Zhang C. Toward High Performance Thiophene-Containing Conjugated Microporous Polymer Anodes for Lithium-Ion Batteries through Structure Design / C. Zhang, Y. He, P. Mu et al. // Advanced Functional Materials. - 2018. - Vol. 28. - No. 22. - Art. 1705432.
 144. Chen Y. Capacitive conjugated ladder polymers for fast-charge and-discharge sodium-ion batteries and hybrid supercapacitors / Y. Chen, H. Li, M. Tang et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2019. - Vol. 7. - No. 35. - P. 20891-20898.
 145. Kim J. Conjugated Microporous Polymers via Solvent-Free Ionothermal Cyclotrimerization of Methyl Ketones / J. Kim, C.M. Moisanu, C.N. Gannett et al. // Chemistry of Materials. - 2021. - Vol. 33. - No. 21. - P. 8334-8342.
 146. Luo S. Recent advances in conjugated microporous polymers for photocatalysis: Designs, applications, and prospects / S. Luo, Z. Zeng, G. Zeng et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2020. - Vol. 8. - No. 14. - P. 6434-6470.
 147. Wang C.-A. Eosin Y Dye-Based Porous Organic Polymers for Highly Efficient Heterogeneous Photocatalytic Dehydrogenative Coupling Reaction / C.-A. Wang, Y.-W. Li, X.-L. Cheng et al. // RSC Advances. - 2017. - Vol. 7. - No. 1. - P. 408-414.
 148. Liu W. Mixed phthalocyanine-porphyrin-based conjugated microporous polymers towards unveiling the activity origin of Fe-N₄ catalysts for the oxygen reduction reaction / W. Liu, K. Wang, C. Wang et al. // Journal of Materials Chemistry A. - 2018. - Vol. 6. - No. 45. - P. 22851-22857.
 149. Hao Z. Efficient photocatalytic chloride dehalogenation by planar conjugated microporous polymers with enhanced charge separation and transport / Z. Hao, L. Sizhe, Q. Zhuangfei et al. // Materials Advances. - 2024. - Vol. 5. - No. 5. - P. 2169-2174.

150. Shufan F. Leveraging phenazine and dihydrophenazine redox dynamics in conjugated microporous polymers for high-efficiency overall photosynthesis of hydrogen peroxide / F. Shufan, W. Lei, T. Limei et al. // *Chemical Science*. - 2024. - Vol. 15. - P. 11972-11980.
151. Yang K. Alkoxy phosphonic acid-functionalized conjugated microporous polymers for efficient and multi-environmental proton conduction / K. Yang, Y. Wang, Z. Ling et al. // *Materials Advances*. - 2023. - Vol. 4. - No. 2. - P. 504-514.
152. Liao L. Advances in the Synthesis of Covalent Triazine Frameworks / L. Liao, M. Li, Y. Yin et al. // *ACS Omega*. - 2023. - Vol. 8. - No. 5. - P. 4527-4542.
153. Pei C. Recent Progress in Emerging Metal and Covalent Organic Frameworks for Electrochemical and Functional Capacitors / C. Pei, M.S. Choi, X.U. Yu et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2021. - Vol. 9. - No. 14. - P. 8832-8869.
154. Mohamed M.G. Ultrastable Conductive Microporous Covalent Triazine Frameworks Based on Pyrene Moieties Provide High-Performance CO₂ Uptake and Supercapacitance / M.G. Mohamed, A.F.M. EL-Mahdy, Y. Takashi, S.-W. Kuo // *New Journal of Chemistry*. - 2020. - Vol. 44. - No. 20. - P. 8241-8253.
155. Sun R. Covalent Triazine Frameworks (CTFs) for Photocatalytic Applications / R. Sun, B. Tan // *Chemical Research in Chinese Universities*. - 2022. - Vol. 38. - No. 2. - P. 310-324.
156. Wu B. Molecular engineering of covalent triazine frameworks for highly enhanced photocatalytic aerobic oxidation of sulfides / B. Wu, Y. Liu, Y. Zhang et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2022. - Vol. 10. - No. 23. - P. 12489-12496.
157. Wang Y. Tuning the Photocatalytic Activity through Linkages of Porous Conjugated Polymers Based on Triazines for a Selective Oxidation Reaction / Y. Wang, X. Li, X. Dong et al. // *Advanced Energy and Sustainability Research*. - 2023. - Vol. 4. - No. 1. - Art. 2200129.
158. Yu W. Carbazole-decorated covalent triazine frameworks: Novel non-metal catalysts for carbon dioxide fixation and oxygen reduction reaction / W. Yu, S. Gu, Y. Fu et al. // *Journal of Catalysis*. - 2018. - Vol. 362. - P. 1-13.

159. Liu J. New Layered Triazine Framework/Exfoliated 2D Polymer with Superior Sodium-Storage Properties / J. Liu, P. Lyu, Y. Zhang et al. // *Advanced Materials*. - 2018. - Vol. 30. - No. 11. - Art. 1705401.
160. Jena H.S. Acetylacetone Covalent Triazine Framework: An Efficient Carbon Capture and Storage Material and a Highly Stable Heterogeneous Catalyst / H.S. Jena, C. Krishnaraj, G. Wang et al. // *Chemistry of Materials*. - 2018. - Vol. 30. - No. 12. - P. 4102-4111.
161. Ohtani B. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions / B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto // *Journal of Physical Chemistry B*. - 1997. - Vol. 101. - No. 19. - P. 3746-3752.
162. Zhang S. Strong base assisted synthesis of a crystalline covalent triazine framework with high hydrophilicity via benzylamine monomer for photocatalytic water splitting / S. Zhang, G. Cheng, L. Guo, N. Wang, B. Tan, S. Jin // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2020. - Vol. 59. - No. 15. - P. 6007-6014.
163. Yang Z. A Transformation Strategy for Highly Crystalline Covalent Triazine Frameworks: from Staggered AB to Eclipsed AA Stacking / Z. Yang, H. Chen, S. Wang et al. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2020. - Vol. 142. - No. 15. - P. 6856-6860.
164. Krishnaraj C. Covalent Triazine Frameworks—A Sustainable Perspective / C. Krishnaraj, H.S. Jena, K. Leus, P. Van Der Voort // *Green Chemistry*. - 2020. - Vol. 22. - No. 4. - P. 1038-1071.
165. Wang K. Covalent Triazine Frameworks Via a Low-Temperature Polycondensation Approach / K. Wang, L.-M. Yang, X. Wang et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2017. - Vol. 56. - No. 46. - P. 14149-14153.
166. Yu S.-Y. Direct Synthesis of a Covalent Triazine-Based Framework from Aromatic Amides / S.-Y. Yu, J. Mahmood, H.-J. Noh et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2018. - Vol. 57. - No. 28. - P. 8438-8442.

167. Liu M. Controlling Monomer Feeding Rate to Achieve Highly Crystalline Covalent Triazine Frameworks / M. Liu, K. Jiang, X. Ding et al. // *Advanced Materials*. - 2019. - Vol. 31. - No. 19. - Art. 1807865.
168. Xiangyu Z. A Triazine-Based Covalent Organic Framework Decorated with Cadmium Sulfide for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water / Z. Xiangyu, W. Xiao, C. Rufan, X. Qing-Hua // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2024. - Vol. 665. - P. 100-108.
169. Titu M. Incorporation of CO₂ in Efficient Oxazolidinone Synthesis at Mild Condition by Covalent Triazine Framework Designed with Ag Nanoparticles / M. Titu, S. Jhumur, I. Mohammad Shahidul et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2024. - Vol. 338. - Art. 124819.
170. Borrallo-Aniceto M.C. Unveiling the Potential of a Covalent Triazine Framework Based on [1]Benzothieno[3,2-b][1]Benzothiophene (DPhBTBT-CTF) as a Metal-Free Heterogeneous Photocatalyst / M.C. Borrallo-Aniceto, M. Pintado-Sierra, A. Valverde-González et al. // *Green Chemistry*. - 2024. - Vol. 26. - No. 4. - P. 1975-1983.
171. Xinran L. Quantitatively Regulating the Ketone Structure of Triazine-Based Covalent Organic Frameworks for Efficient Visible-Light Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Tunable Performance and Mechanisms / L. Xinran, Z. Lu, N. Shu et al. // *Journal of Hazardous Materials*. - 2023. - Vol. 444. - Art. 130386.
172. Yunrui Z. Rational Design of Covalent Triazine Frameworks Based on Pore Size and Heteroatomic Toward High Performance Supercapacitors / Z. Yunrui, Z. Boying, C. Lifang et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2022. - Vol. 606. - P. 1534-1542.
173. Belyakova L.D. Sorption of Vapors of Various Substances by Hypercrosslinked "Styrosorb" Polystyrenes / L.D. Belyakova, T.I. Schevchenko, V.A. Davancov et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 1986. - Vol. 25. - P. 249-266.

174. Davankov V.A. Structure and Properties of Hypercrosslinked Polystyrene—The First Representative of a New Class of Polymer Networks / V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa // *Reactive Polymers*. - 1990. - Vol. 13. - No. 1-2. - P. 27-42.
175. Davancov V.A. Unusual Mobility of Hypercross-Linked Polystyrene Networks: Swelling and Dilatometric Studies / V.A. Davancov, A.V. Pastukhov, M.P. Tsyurupa // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 2000. - Vol. 38. - No. 11. - P. 1553-1563.
176. Tsyurupa M.P. Attempts to Optimizing the Synthesis of Hypercrosslinked Polystyrene. Reactions with In Situ Formed Monochlorodimethyl Ether / M.P. Tsyurupa, Y.A. Davidovich, Z.K. Blinnikova et al. // *Polymer Science, Series B*. - 2022. - Vol. 64. - No. 5. - P. 616-622.
177. Davankov V.A. Principles and Perspective Applications of Preparative Ion Size Exclusion Chromatography on Neutral Hypercrosslinked Polystyrene Sorbents. A Selective Mini-Review / V.A. Davankov, Z.K. Blinnikova, L.A. Pavlova, M.P. Tsyurupa // *Ineos Open*. - 2019. - Vol. 2. - No. 1. - P. 19-24.
178. Wood C.D. Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks / C.D. Wood, B. Tan, A. Trewin et al. // *Chemistry of Materials*. - 2007. - Vol. 19. - No. 8. - P. 2034-2048.
179. Lee J.-Y. Hydrogen Adsorption in Microporous Hypercrosslinked Polymers / J.-Y. Lee, C.D. Wood, D. Bradshaw et al. // *Chemical Communications*. - 2006. - No. 24. - P. 2670-2672.
180. Tan L. Hypercrosslinked Porous Polymer Materials: Design, Synthesis, and Applications / L. Tan, B. Tan // *Chemical Society Reviews*. - 2017. - Vol. 46. - No. 11. - P. 3322-3356.
181. Ahn J.-H. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in Davankov-type hyper-cross-linked resins / J.-H. Ahn, J.-E. Jang, C.-G. Oh et al. // *Macromolecules*. - 2006. - Vol. 39. - No. 2. - P. 627-632.

182. Fontanals N. Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications / N. Fontanals, R.M. Marce, F. Borrull, P.A.G. Cormack // *Polymer Chemistry*. - 2015. - Vol. 6. - No. 41. - P. 7231-7244.
183. Popov A.Y. Hypercrosslinked polymeric restricted access materials for analysis of biological fluids / A.Y. Popov, Z.K. Blinnikova, M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov // *Journal of Separation Science*. - 2018. - Vol. 41. - No. 16. - P. 3302-3309.
184. Hradil J. Styrene-divinylbenzene copolymers post-crosslinked with tetrachloromethane / J. Hradil, E. Kralová // *Polymer*. - 1998. - Vol. 39. - No. 24. - P. 6041-6048.
185. Gadwdzik B. Modification of porous poly(styrene-divinylbenzene) beads by Friedel-Crafts reaction / B. Gadwdzik, J. Osypiuk // *Chromatographia*. - 2001. - Vol. 54. - No. 5-6. - P. 323-328.
186. Azanova V.V. Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers / V.V. Azanova, J. Hradil // *Reactive and Functional Polymers*. - 1999. - Vol. 41. - No. 1-3. - P. 163-175.
187. Masoumi H. Synthesis of polystyrene-based hyper-cross-linked polymers for Cd(II) ions removal from aqueous solutions: Experimental and RSM modeling / H. Masoumi, A. Ghaemi, H. Gannadzadeh Gilani // *Journal of Hazardous Materials*. - 2021. - Vol. 416. - Art. 125923.
188. Ramezanipour Penchah H. Efficiency increase in hypercrosslinked polymer based on polystyrene in CO₂ adsorption process / H. Ramezanipour Penchah, M. Ghaemi, H. Ghanadzadeh Gilani // *Polymer Bulletin*. - 2022. - Vol. 79. - No. 6. - P. 3681-3702.
189. Vinodh R. A new strategy to synthesize hypercross-linked conjugated polystyrene and its application towards CO₂ sorption / R. Vinodh, A. Abidov, M.M. Peng et al. // *Fibers and Polymers*. - 2015. - Vol. 16. - No. 7. - P. 1458-1467.
190. Hu A.A. Green and low-cost strategy to synthesis of tunable pore sizes porous organic polymers derived from waste-expanded polystyrene for highly efficient removal of organic contaminants / A.A. Hu, W. Zhang, Q. You et al. // *Chemical Engineering Journal*. - 2019. - Vol. 370. - P. 251-261.

191. Liu Y. Multi-functional hypercrosslinked polystyrene as high-performance adsorbents for artificial liver blood purification / Y. Liu, X. Peng // *Frontiers in Chemistry*. - 2022. - Vol. 9. - Art. 789814.
192. Davankov V.A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene—the first representative of a new class of polymer networks / V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa // *Reactive Polymers*. - 1990. - Vol. 13. - No. 1-2. - P. 27-42.
193. Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials / M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov // *Reactive and Functional Polymers*. - 2002. - Vol. 53. - No. 2-3. - P. 193-203.
194. Germain J. Hypercrosslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area: potential adsorbents for hydrogen storage / J. Germain, M.J. Fréchet, F. Svec // *Journal of Materials Chemistry*. - 2007. - Vol. 17. - No. 47. - P. 4989-4997.
195. Germain J. Nanoporous, hypercrosslinked polypyrroles: effect of crosslinking moiety on pore size and selective gas adsorption / J. Germain, J.M. Frechet, F. Svec // *Chemical Communications*. - 2009. - No. 12. - P. 1526-1528.
196. McKeown N.B. Polymer ultrapermeability from the inefficient packing of 2D chains / N.B. McKeown, P.M. Budd // *Nature Materials*. - 2017. - Vol. 16. - No. 9. - P. 932-937.
197. Antipin I.S. Functional supramolecular systems: design and applications / I.S. Antipin, M.V. Alfimov, V.V. Arslanov et al. // *Russian Chemical Reviews*. - 2021. - Vol. 90. - No. 8. - P. 895-1107.
198. V.V. Sreenivasu M. Suprareceptors emerging from click chemistry: Comparing the triazole based scaffolds of calixarenes, cyclodextrins, cucurbiturils and pillararenes / M. V.V. Sreenivasu, J. Roymon, R. Chebrolu Pulla, P. Rakesh Kumar // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2023. - Vol. 493. - Art. 215288.
199. Lu R.Q. Porous Polymers Containing Metallocalix[4]arene for Extraction of Tobacco-Specific Nitrosamines / R.Q. Lu, W. Yuan, H. Feng et al. // *Chemistry of Materials*. - 2022. - Vol. 34. - No. 23. - P. 10623-10630.

200. Rodik R.V. Anionic amphiphilic calixarenes for peptide assembly and delivery / R.V. Rodik, S.O. Cherenok, V.Y. Postupalenko et al. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2022. - Vol. 624. - P. 270-278.
201. Mouhamed A.A. Design of screen printed potentiometric platform for sensitive determination of mirabegron in spiked human plasma; molecular docking and transducer optimization / A.A. Mouhamed, B.M. Eltanany, N.M. Mostafa, T.A. Elwaie, A.H. Nadim // RSC Advances. - 2023. - Vol. 13. - P. 23138-23146.
202. Aborass S. Cutting-edge assays for mirabegron and tadalafil combo therapy for benign prostatic hyperplasia; insilico kinetics approach; multi trait sustainability assessment / S. Aborass, M. Abdelhakim, H. Maher, R. Youssef // BMC Chemistry. - 2025. - Vol. 19.
203. Leibler L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers / L. Leibler // Macromolecules. - 1980. - Vol. 13, № 6. - P. 1602-1617.
204. Davletbaeva I.M. Macromolecular Architecture in the Synthesis of Micro- and Mesoporous Polymers / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov // Polymers. - 2024. - Vol. 16, № 23. - Art. 3267.
205. Jana R. Charge-Shift Strategy in Macromolecular Self-Assembly / R. Jana, S. Ramakrishnan // Macromolecules. - 2021. - Vol. 54, № 20. - P. 9692-9702.
206. Yang G.G. Block Copolymer Nanopatterning for Nonsemiconductor Device Applications / G.G. Yang, H.J. Choi, K.H. Han // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2022. - Vol. 14, № 10. - P. 12011-12037.
207. Hadjichristidis N. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations / N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays // Progress in Polymer Science. - 2006. - Vol. 31, № 12. - P. 1068-1132.
208. Huang Y.Y. Existence of fcc packed spherical micelles in diblock copolymer melt / Y.Y. Huang, J.Y. Hsu, H.L. Chen, T. Hashimoto // Macromolecules. - 2007. - Vol. 40. - P. 406-409.
209. Hamley I.W. Nanotechnology with Soft Materials / I.W. Hamley // Angewandte Chemie International Edition. - 2003. - Vol. 42, № 15. - P. 1692-1712.

210. Li C. Self-Assembly of Block Copolymers Towards Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion Systems / C. Li, Q. Li, Y.V. Kaneti et al. // Chemical Society Reviews. - 2020. - Vol. 49, № 14. - P. 4681-4736.
211. Cummins C. Enabling Future Nanomanufacturing Through Block Copolymer Self-Assembly: A Review / C. Cummins, R. Lundy, J.J. Walsh // Nano Today. - 2020. - Vol. 35. - Art. 100936.
212. Schacher F.H. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications / F.H. Schacher, P.A. Rupar, I. Manners // Angewandte Chemie International Edition. - 2012. - Vol. 51, № 32. - P. 7898-7921.
213. Tritschler U. 50th Anniversary Perspective: Functional Nanoparticles from the Solution Self-Assembly of Block Copolymers / U. Tritschler, S. Pearce, J. Gwyther // Macromolecules. - 2017. - Vol. 50, № 9. - P. 3439-3463.
214. Kang H.S. 3D Touchless Multiorder Reflection Structural Color Sensing Display / H.S. Kang, S.W. Han, C. Park // Science Advances. - 2020. - Vol. 6, № 39. - Art. 5769.
215. Yun T. 2D Metal Chalcogenide Nanopatterns by Block Copolymer Lithography / T. Yun, H.M. Jin, D.H. Kim // Advanced Functional Materials. - 2018. - Vol. 28, № 50. - Art. 1804508.
216. Choi Y. Unravelling Inherent Electrocatalysis of Mixed-Conducting Oxide Activated by Metal Nanoparticle for Fuel Cell Electrodes / Y. Choi, S.K. Cha, H. Ha // Nature Nanotechnology. - 2019. - Vol. 14, № 3. - P. 245-251.
217. Kim J.Y. 3D Tailored Crumpling of Block-Copolymer Lithography on Chemically Modified Graphene / J.Y. Kim, J. Lim, H.M. Jin // Advanced Materials. - 2016. - Vol. 28, № 8. - P. 1591-1596.
218. Dolan J.A. Metasurfaces Atop Metamaterials: Surface Morphology Induces Linear Dichroism in Gyroid Optical Metamaterials / J.A. Dolan, R. Dehmelt, A. Demetriadou // Advanced Materials. - 2019. - Vol. 31, № 2. - Art. 1803478.
219. Kim J.Y. Highly Tunable Refractive Index Visible-Light Metasurface from Block Copolymer Self-Assembly / J.Y. Kim, H. Kim, B.H. Kim // Nature Communications. - 2016. - Vol. 7. - Art. 12911.

220. Zhang W. Nanoparticle Aggregation: Principles and Modeling / W. Zhang // *Advances in Experimental Medicine and Biology*. - 2014. - Vol. 811. - P. 19-43.
221. Benzigar M.R. Recent Advances in Functionalized Micro and Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Applications / M.R. Benzigar, S.N. Talapaneni, S. Joseph // *Chemical Society Reviews*. - 2018. - Vol. 47, № 8. - P. 2680-2721.
222. Li W. Mesoporous Materials for Energy Conversion and Storage Devices / W. Li, J. Liu, D.Y. Zhao // *Nature Reviews Materials*. - 2016. - Vol. 1, № 6. - Art. 16023.
223. Li C. Self-Assembly of Block Copolymers Towards Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion Systems / C. Li, Q. Li, Y.V. Kaneti // *Chemical Society Reviews*. - 2020. - Vol. 49, № 14. - P. 4681-4736.
224. Sun H.T. Hierarchical 3D Electrodes for Electrochemical Energy Storage / H.T. Sun, J. Zhu, D. Baumann // *Nature Reviews Materials*. - 2019. - Vol. 4, № 1. - P. 45-60.
225. Werner J.G. Block Copolymer Derived 3-D Interpenetrating Multifunctional Gyroidal Nanohybrids for Electrical Energy Storage / J.G. Werner, G.G. Rodriguez-Calero, H.D. Abruna, U. Wiesner // *Energy & Environmental Science*. - 2018. - Vol. 11, № 5. - P. 1261-1270.
226. Robbins S.W. Block Copolymer Self-Assembly-Directed Synthesis of Mesoporous Gyroidal Superconductors / S.W. Robbins, P.A. Beaucage, H. Sai // *Science Advances*. - 2016. - Vol. 2, № 1. - Art. e1501119.
227. Lessard J.J. Block Copolymer Vitrimers / J.J. Lessard, G.M. Scheutz, S.H. Sung // *Journal of the American Chemical Society*. - 2020. - Vol. 142, № 1. - P. 283-289.
228. Werber J.R. Materials for Next-Generation Desalination and Water Purification Membranes / J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech // *Nature Reviews Materials*. - 2016. - Vol. 1, № 5. - Art. 16018.
229. Sadeghi I. Controlling and Expanding the Selectivity of Filtration Membranes / I. Sadeghi, P. Kaner, A. Asatekin // *Chemistry of Materials*. - 2018. - Vol. 30, № 21. - P. 7328-7354.

230. Adiga S.P. Nanoporous Membranes for Medical and Biological Applications / S.P. Adiga, C.M. Jin, L.A. Curtiss // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. - 2009. - Vol. 1, № 5. - P. 568-581.
231. Hulkkonen S.T. Swelling-Controlled Self-Assembly of Ultra-High Molecular Weight PS b P2VP for Pore Size Tuning / S.T. Hulkkonen, J. O'Brien, S. Bradley // Macromolecules. - 2021. - Vol. 54, № 5. - P. 1234-1245.
232. Yin J. Membranes with Highly Ordered Straight Nanopores by Selective Swelling of Fast Perpendicularly Aligned Block Copolymers / J. Yin, X.P. Yao, J.Y. Liou // ACS Nano. - 2013. - Vol. 7, № 11. - P. 9961-9974.
233. Zhang Q. Dynamically Responsive Multifunctional Asymmetric Triblock Terpolymer Membranes with Intrinsic Binding Sites for Covalent Molecule Attachment / Q. Zhang, Y.B. Gu, Y.M. Li // Chemistry of Materials. - 2016. - Vol. 28, № 11. - P. 3870-3876.
234. Hampu N. Next-Generation Ultrafiltration Membranes Enabled by Block Polymers / N. Hampu, J.R. Werber, W.Y. Chan // ACS Nano. - 2020. - Vol. 14, № 12. - P. 16446-16471.
235. Guo L.M. Porous Block Copolymer Separation Membranes for 21st Century Sanitation and Hygiene / L.M. Guo, Y. Wang, M. Steinhart // Chemical Society Reviews. - 2021. - Vol. 50, № 11. - P. 6333-6348.
236. Hibi Y. Self-Template-Assisted Micro-Phase Segregation in Blended Liquid-Crystalline Block Copolymers Films toward Three-Dimensional Structures / Y. Hibi, Y. Oguchi, Y. Shimizu // Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2020. - Vol. 117, № 35. - P. 21070-21078.
237. Zhou C. Fabrication of Nanoporous Alumina Ultrafiltration Membrane with Tunable Pore Size Using Block Copolymer Templates / C. Zhou, T. Segal-Peretz, M.E. Oruc // Advanced Functional Materials. - 2017. - Vol. 27, № 34. - Art. 1701756.
238. Zhou H.J. Bioinspired Block Copolymer for Mineralized Nanoporous Membrane / H.J. Zhou, G.W. Yang, Y.Y. Zhang // ACS Nano. - 2018. - Vol. 12, № 11. - P. 11471-11480.

239. Zhang Z.Z. Chemically Tailored Multifunctional Asymmetric Isoporous Triblock Terpolymer Membranes for Selective Transport / Z.Z. Zhang, M.M. Rahman, C. Abetz // *Advanced Materials*. - 2020. - Vol. 32, № 8. - Art. 1907014.
240. Zhang Z.Z. High-Performance Asymmetric Isoporous Nanocomposite Membranes with Chemically-Tailored Amphiphilic Nanochannels / Z.Z. Zhang, M.M. Rahman, C. Abetz, V. Abetz // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2020. - Vol. 8, № 19. - P. 9554-9566.
241. Gopinadhan M. Thermally Switchable Aligned Nanopores by Magnetic-Field Directed Self-Assembly of Block Copolymers / M. Gopinadhan, P. Deshmukh, Y. Choo // *Advanced Materials*. - 2014. - Vol. 26, № 30. - P. 5148-5154.
242. Dreyer O. Structure of Nonsolvent-Quenched Block Copolymer Solutions after Exposure to Electric Fields during Solvent Evaporation / O. Dreyer, M.L. Wu, M. Radjabian // *Advanced Materials Interfaces*. - 2019. - Vol. 6, № 17. - Art. 1900646.
243. Kim J.M. Eliminating the Trade-Off between the Throughput and Pattern Quality of Sub-15 nm Directed Self-Assembly via Warm Solvent Annealing / J.M. Kim, Y.J. Kim, W.I. Park // *Advanced Functional Materials*. - 2015. - Vol. 25, № 2. - P. 306-315.
244. Lin X.B. Heterogeneous MXene/PS-*b*-P2VP Nanofluidic Membranes with Controllable Ion Transport for Osmotic Energy Conversion / X.B. Lin, P. Liu, W.W. Xin // *Advanced Functional Materials*. - 2021. - Vol. 31, № 45. - Art. 2105013.
245. Mondal S. Free Volume and Water Vapor Permeability of Dense Segmented Polyurethane Membrane / S. Mondal, J.L. Hu // *Journal of Membrane Science*. - 2006. - Vol. 280, № 1-2. - P. 427-432.
246. Lamba N.M.K. Polyurethanes in Biomedical Applications / N.M.K. Lamba, K.A. Woodhouse, S.L. Cooper. - Boca Raton: CRC Press, 1998. - P. 43-89.
247. Cheng B.-X. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications / B.-X. Cheng, W.-C. Gao, X.-M. Ren, X.-Y. Ouyang, Y. Zhao, H. Zhao // *Polymer Testing*. - 2022. - Vol. 107. - Art. 107489.

248. Deniz T. Water Vapor Transport Properties of Polyurethane Films for Packaging of Respiring Foods / T. Deniz // Food Engineering Reviews. - 2021. - Vol. 13, № 1. - P. 54-65.
249. Yixia W. Understanding Water Absorption Effect on Molecular Dynamics, Microstructures and Relaxation Behavior of Segmented Polyurethane Elastomers / W. Yixia, S. Jiayao, T. Qiang // Polymer Degradation and Stability. - 2023. - Vol. 214. - Art. 110408.
250. Lin C. The Effect of Hard Segment Content of Polyurethane on the Performances of Polyurethane Porous Mixture / C. Lin, G. Guihong, Y. Fan, R. Minda // International Journal of Transportation Science and Technology. - 2021. - Vol. 10, № 2. - P. 254-265.
251. Xie F.W. Degradation and Stabilization of Polyurethane Elastomers / F.W. Xie, T.L. Zhang, P. Bryant // Progress in Polymer Science. - 2019. - Vol. 90. - P. 211-268.
252. Wang X.H. Healable, Recyclable, and Mechanically Tough Polyurethane Elastomers with Exceptional Damage Tolerance / X.H. Wang, S.N. Zhan, Z.Y. Lu // Advanced Materials. - 2020. - Vol. 32, № 39. - Art. 2005759.
253. Dzierza W. Stress-Relaxation Properties of Segmented Polyurethane Rubbers / W. Dzierza // Journal of Applied Polymer Science. - 1982. - Vol. 27, № 5. - P. 1487-1499.
254. Subramaniyan S.P. Moisture-Driven Degradation Mechanisms in the Viscoelastic Properties of TPU-Based Syntactic Foams / S.P. Subramaniyan, P. Prabhakar // Polymer Degradation and Stability. - 2023. - Vol. 218. - Art. 110547.
255. Huang P. A Novel Nerol-Segmented Waterborne Polyurethane Coating for the Prevention of Dental Erosion / P. Huang, Q. Nie, Y. Tang // RSC Advances. - 2024. - Vol. 14, № 23. - P. 16228-16239.
256. Gojzewski H. AFM Monitoring of the Cut Surface of a Segmented Polyurethane Unveils a Microtome-Engraving Induced Growth Process of Oriented Hard Domains / H. Gojzewski, M. van Drongelen, B. Imre // Polymer Testing. - 2023. - Vol. 120. - Art. 107961.

257. Ren H. Transport of Nitric Oxide (NO) in Various Biomedical Grade Polyurethanes: Measurements and Modeling Impact on NO Release Properties of Medical Devices / H. Ren, J.L. Bull, M.E. Meyerhoff // *European Polymer Journal*. - 2003. - Vol. 39, № 12. - P. 2345-2349.
258. Chen C. A New Model on the Diffusion of Small Molecules Penetrants in Dense Polymer Membranes / C. Chen, B. Han, J. Li // *Journal of Membrane Science*. - 2001. - Vol. 187, № 1-2. - P. 109-118.
259. Wang Z.F. Correlations between Gas Permeation and Free-Volume Hole Properties of Polyurethane Membranes / Z.F. Wang, B. Wang, Y.R. Yang, C.P. Hu // *European Polymer Journal*. - 2003. - Vol. 39, № 12. - P. 2345-2349.
260. Wang Z.F. Free volume and water vapor permeability properties in polyurethane membranes studied by positrons / Z.F. Wang, B. Wang, N. Qi // *Materials Chemistry and Physics*. - 2004. - Vol. 88, № 2-3. - P. 212-216.
261. Marques M.F.F. Free-volume studies in polyurethane membranes by positron annihilation spectroscopy / M.F.F. Marques, C.L. Gil, P.M. Gordo // *Radiation Physics and Chemistry*. - 2003. - Vol. 68, № 3-4. - P. 573-577.
262. Dlubek G. Free-volume variation in polyethylenes of different crystallinities: positron lifetime, density, and X-ray studies / G. Dlubek, J. Stejny, T. Lupke // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 2002. - Vol. 40, № 1. - P. 65-80.
263. Mondal S. Free volume and water vapor permeability of dense segmented polyurethane membrane / S. Mondal, J.L. Hu, Z. Yong // *Journal of Membrane Science*. - 2006. - Vol. 280, № 1-2. - P. 427-432.
264. Li W. Effect of chain extenders on the morphology development in flexible polyurethane foam / W. Li, A.J. Ryan, I.K. Meier // *Macromolecules*. - 2002. - Vol. 35, № 16. - P. 6306-6312.
265. Li H. Gas permeation properties of poly(urethaneurea)s containing different polyethers / H. Li, B.D. Freeman, O.M. Ekiner // *Journal of Membrane Science*. - 2011. - Vol. 369, № 1-2. - P. 49-58.

266. Sadeghi M. The effect of urethane and urea content on the gas permeation properties of poly(urethane-urea) membranes / M. Sadeghi, M.A. Semsarzadeh, M. Barikani, B. Ghalei // *Journal of Membrane Science*. - 2010. - Vol. 354, № 1-2. - P. 40-47.
267. Zhou H. Thermosensitive polyurethane membrane with controllable water vapor permeation for food packaging / H. Zhou, H.H. Shi, H.J. Fan // *Macromolecular Research*. - 2009. - Vol. 17, № 7. - P. 528-532.
268. Chao, M.-S. Epoxidized HTPB-based polyurethane membranes for pervaporation separation / M.-S. Chao, S.-L. Huang // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 285. – № 52. – P. 287-294.
269. Sato Y. Preparation of Polyethoxysiloxanes as a Solid ("a Solid Sol") by Acid-Catalyzed Sol–Gel Reaction of Tetraethoxysilane / Y. Sato, R. Iida, R. Hayami, Y. Abe, T. Gunji // *Macromolecules*. - 2025. - Vol. 58, № 11. - P. 5757-5764.
270. Sato Y. Hydrolysis and condensation behavior of tetraethoxysilane, hexaethoxydisiloxane, and octaethoxytrisiloxane / Y. Sato, A. Sugimoto, T. Iwashina, R. Hayami, K. Yamamoto, T. Gunji // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2023. - Vol. 108. - P. 377-391.
271. Gunji T. Preparation of Co-Polymethyl(Alkoxy)Siloxanes by Acid-Catalyzed Controlled Hydrolytic Copolycondensation of Methyl(Trialkoxy)-Silane and Tetraalkoxysilane / T. Gunji, T. Tozune, H. Kaburaki, K. Arimitsu, Y. Abe // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2013. - Vol. 51, № 22. - P. 4732-4741.
272. Abe Y. Oligo- and polysiloxanes / Y. Abe, T. Gunji // *Progress in Polymer Science*. - 2004. - Vol. 29, № 2. - P. 149-182.
273. Abe Y. Preparation and properties of high molecular weight polyethoxysiloxanes stable to selfcondensation by acid-catalyzed hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane / Y. Abe, R. Shimano, T. Gunji // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2003. - Vol. 41, № 14. - P. 2250-2255.

274. Shimojima A. Self-assembly of alkyl-substituted cubic siloxane cages into ordered hybrid materials / A. Shimojima, R. Goto, N. Atsumi, K. Kuroda // Chemistry - A European Journal. - 2008. - Vol. 14, № 28. - P. 8500-8506.
275. Ponyrko S. Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process / S. Ponyrko, L. Kobera, J. Brus, L. Matějka // Polymer. - 2013. - Vol. 54, № 23. - P. 6271-6282.
276. De Luca M.A. Synthesis and characterisation of elastomeric composites prepared from epoxidised styrene butadienne rubber, 3-aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane / M.A. De Luca, M.M. Jacobi, L.F. Orlandini // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2008. - Vol. 49, № 2. - P. 150-158.
277. Rosen M.R. Delivery system handbook for personal care and cosmetic products: technology, applications, and formulations / M.R. Rosen. - Norwich: William Andrew, 2005. - 1095 p.
278. Schalau G. Silicone excipients in pharmaceutical drug delivery applications / G. Schalau, H. Aliyar // Silicone excipients in pharmaceutical drug delivery. - Switzerland: Springer, 2015. - P. 423-462.
279. Biggs T.N. Lightly crosslinked poly(n-alkylmethylsiloxanes) with stable melt flow viscosity: пат. US5493041A (CIIIA) / T.N. Biggs, G.E. Legrow. - 1996.
280. Zárraga R. Effect of the addition of hydroxylterminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants / R. Zárraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernandez, G. Wheeler // Journal of Cultural Heritage. - 2010. - Vol. 11, № 2. - P. 138-144.
281. Zhang X.X. One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings / X.X. Zhang, B.B. Xia, H.P. Ye // Journal of Materials Chemistry. - 2022. - Vol. 22, № 26. - P. 13132-13140.
282. Tiemblo P. Organic modification of hydroxylated nanoparticles: Silica, sepiolite, and polysaccharides / P. Tiemblo, N. García, M. Hoyos // Handbook of Nanoparticles. - 2015. - P. 1-35.
283. Kuo S.W. Hydrogen bonding interactions in polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanomaterials / S.W. Kuo // Journal of Polymer Research. - 2022. - Vol. 29, № 3. - Art. 69.

284. Mammeri F. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials / F. Mammeri, E.L. Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez // Journal of Materials Chemistry. - 2005. - Vol. 15, № 35-36. - P. 3787-3811.
285. Hayami R. Preparation and properties of organic-inorganic hybrid materials using titanium phosphonate cluster / R. Hayami, K. Wada, I. Nishikawa // Polymer Journal. - 2017. - Vol. 49, № 8. - P. 665-669.
286. Meshkov I.B. New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers / I.B. Meshkov, A.A. Kalinina, V.V. Gorodov // Polymers. - 2021. - Vol. 13, № 17. - Art. 2848.
287. Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2024. - Vol. 109, № 1. - P. 22-31.
288. Zhao W Radiation synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) gel polymers / W. Zhao, Z. Dong, L. Zhao // Radiation Physics and Chemistry. - 2022. - Vol. 198. - Art. 110251.
289. Li G. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review / G. Li, L. Wang, H. Ni, C.U. Pittman // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. - 2001. - Vol. 11, № 3. - P. 123-154.
290. Zhang W. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance / W. Zhang, G. Camino, R. Yang // Progress in Polymer Science. - 2017. - Vol. 67. - P. 77-125.
291. Scott D.W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes / D.W. Scott // Journal of the American Chemical Society. - 1946. - Vol. 68, № 3. - P. 356-358.
292. Li G. Clicking amphiphilic block copolymers onto POSS core: A general approach for star-like polymers with different symmetry / G. Li, D. Jiang, P. Ren // Polymer. - 2025. - Vol. 21. - Art. 100346.
293. Study on the effects of soluble POSS on chain disentanglement in UHMWPE polymerization // Polymer. - 2022. - Vol. 244. - Art. 124561.
294. Kim W.J. Targeted drug release system based on pH-responsive PAA-POSS nanoparticles / W.J. Kim, E.H. Lee, Y.J. Kwon // RSC Advances. - 2022. - Vol. 12, № 28. - P. 18209-18214.

295. Rezaie N. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-modified citric-acid coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for anticancer drug delivery / N. Rezaie, L. Jabbari, A. Akbari // *Materials Letters*. - 2023. - Vol. 331. - Art. 133516.
296. POSS nanoparticles: Synthesis, characterization, and properties // *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites*. - 2021. - P. 1-25.
297. Marcolli C. Review monosubstituted octasilasesquioxanes / C. Marcolli, G. Calzaferri // *Applied Organometallic Chemistry*. - 1999. - Vol. 13, № 4. - P. 213-226.
298. Li L. Functionalization of monovinyl substituted octasilsesquioxane via photochemical thiol-ene reaction / L. Li, L. Xue, S. Feng, H. Liu // *Inorganica Chimica Acta*. - 2013. - Vol. 407. - P. 269-273.
299. Kavuncuoglu H. Production of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) containing low density polyethylene (LDPE) based nanocomposite films for minced beef packaging for extension of shelf life / H. Kavuncuoglu, H. Yalcin, M. Dogan // *LWT*. - 2019. - Vol. 108. - P. 385-391.
300. Tsuchida A. Ethene and propene copolymers containing silsesquioxane side groups / A. Tsuchida, C. Bolln, F.G. Sernetz // *Macromolecules*. - 1997. - Vol. 30, № 10. - P. 2818-2824.
301. Wang W. A novel polyhedral oligomeric silsesquioxanes derivative: Synthesis and characterization / W. Wang, Y. Li, J. Wei, Z. Luo, C. Pan, C. Liu // *Journal of Molecular Structure*. - 2021. - Vol. 1246. - Art. 131255.
302. Feher F.J. Polyhedral aluminosilsesquioxanes as models for aluminosilicates: unique synthesis of anionic aluminum/silicon/oxygen frameworks / F.J. Feher, K.J. Weller // *Organometallics*. - 1990. - Vol. 9. - P. 2638-2638.
303. Kim K.M. Synthesis of organic-inorganic starshaped polyoxazolines using octa-functional silsesquioxane as an initiator / K.M. Kim, Y. Ouchi, Y. Chujo // *Polymer Bulletin*. - 2003. - Vol. 49. - P. 341-348.
304. Unno M. Preparation of POSS derivatives by the dehydrogenative condensation of T8 H with alcohols / M. Unno, R. Tanaka, S. Tanaka // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. - 2015. - Vol. 123, № 9. - P. 739-743.

305. Chen L. Tridecanuclear Gd(III)-silsesquioxane: Synthesis, structure, and magnetic property / L. Chen, Y. Zhang, N. Li // *ChemPhysMater.* - 2022. - Vol. 1, № 4. - P. 247-251.
306. Sheng K. Ni(II) functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane based capillary monolith for purification of histidine-tagged proteins by immobilized metal affinity micro-chromatography / K. Sheng // *Journal of Chromatography B.* - 2023. - Vol. 1225. - Art. 123759.
307. Marcolli C. Review monosubstituted octasilasesquioxanes / C. Marcolli, G. Calzaferri // *Applied Organometallic Chemistry.* - 1999. - Vol. 13. - P. 213-226.
308. Frye C.L. Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_3/2)_n$ / C.L. Frye, W.T. Collins // *Journal of the American Chemical Society.* - 1970. - Vol. 92, № 17. - P. 5586-5588.
309. Kuo S.W. POSS related polymer nanocomposites / S.W. Kuo, F.C. Chang // *Progress in Polymer Science.* - 2011. - Vol. 36, № 12. - P. 1649-1696.
310. Shen Y.C. Synthesis and characterization of amorphous octakis-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes for polymer nanocomposites / Y.C. Shen, C.H. Lu, C.F. Huang, S.W. Kuo, F.C. Chang // *Polymer.* - 2008. - Vol. 49, № 18. - P. 4017-4024.
311. Lichtenhan J.D. Photophysical Properties of Functionalized Double Decker Phenylsilsesquioxane Macromonomers / J.D. Lichtenhan, K. Pielichowski // *Macromolecules.* - 2019. - Vol. 52, № 19. - P. 7197-7210.
312. Zhang W. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / W. Zhang, A.H.E. Müller // *Progress in Polymer Science.* - 2013. - Vol. 38, № 8. - P. 1121-1162.
313. Li Y. Robust POSS-PEG networks. Nanostructure, viscoelasticity and shape memory behavior / Y. Li, B. Wang // *Polymer.* - 2022. - Vol. 250. - Art. 124899.
314. Liu H. Nanocomposites of polyethylene with polyhedral oligomeric silsesquioxane: from thermoplastics to vitrimers through silyl ether metathesis / H. Liu, S. Zheng // *Materials Today Chemistry.* - 2022. - Vol. 24. - Art. 100759.

315. Lei L. Nanocomposites of Poly(n-Butyl Acrylate) with Fe₃O₄: Crosslinking with Hindered Urea Bonds, Reprocessing and Related Functional Properties / L. Lei, H. Wang, X. Shen, G. Hang, Y. Gao, J. Hu, S. Zheng // *Polymers*. - 2024. - Vol. 16, № 18. - Art. 2638.
316. Zhao B. Polyethylene telechelics with POSS termini: synthesis, morphologies and shape memory properties / B. Zhao, H. Mei, S. Zheng // *Polymer Chemistry*. - 2020. - Vol. 11, № 36. - P. 5819-5832.
317. Zheng S. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyethylenes Tethered with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanoparticles by Chain Walking Ethylene Copolymerization with Acryloisobutyl-POSS / S. Zheng, P. Pan // *Macromolecules*. - 2007. - Vol. 40, № 17. - P. 6147-6159.
318. Wang C. The chain dis-entanglement effect of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) / C. Wang, S. Zheng // *Polymer*. - 2020. - Vol. 202. - Art. 122631.
319. Li X. POSS driven chain disentanglements, decreased the melt viscosity and reduced O₂ transmission in polyethylene / X. Li, S. Zheng // *Polymer*. - 2019. - Vol. 165. - P. 61-71.
320. Chen Y. Preparation and characterization of polypropylene supported electrospun POSS-(C₃H₆Cl)₈/PVDF gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries / Y. Chen, L. Wang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2019. - Vol. 580. - Art. 123756.
321. Liu J. An effective nucleating agent for isotactic polypropylene (iPP): Zinc bis-(nadic anhydride) double-decker silsesquioxanes / J. Liu, D. Wang // *Polymer*. - 2021. - Vol. 220. - Art. 123574.
322. Macko T. Morphology and crystallization kinetics of polyethylene/long alkyl-chain substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) nanocomposite blends: A SAXS/WAXS study / T. Macko, R. Brüll // *European Polymer Journal*. - 2014. - Vol. 51. - P. 45-56.

323. Fina A. Study and evaluation of dispersion of polyhedral oligomeric silsesquioxane and silica filler in polypropylene composites / A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato // *Polymer Composites*. - 2019. - Vol. 40, № 4. - P. 1354-1364.
324. Fina A. POSS grafting on PP-g-MA by one-step reactive blending / A. Fina, D. Tabuani, T. Peijs, G. Camino // *Polymer*. - 2009. - Vol. 50, № 1. - P. 218-226.
325. Kuo S.W. Hybrid polyurethanes composed of isobutyl-substituted open-cage silsesquioxane in the main chains: synthesis, properties and surface segregation in a polymer matrix / S.W. Kuo, F.C. Chang // *Polymer Chemistry*. - 2021. - Vol. 12, № 19. - P. 2914-2922.
326. Pielichowski K. The new functional filler TiO₂-SiO₂/polyhedral oligomeric hybrid silsesquioxane as a potential modifier of polyethylene / K. Pielichowski, A. Leszczyńska // *Polimery*. - 2021. - Vol. 66, № 11-12. - P. 602-610.
327. Tang Y. Migration and surface modification in polypropylene (PP)/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites / Y. Tang, M. Lewin // *Polymers for Advanced Technologies*. - 2009. - Vol. 20, № 1. - P. 1-15.
328. Soong S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly(vinyl chloride) / S. Soong, R. Cohen, M. Boyce // *Polymer*. - 2007. - Vol. 48, № 5. - P. 1410-1418.
329. Kuo S.W. Using Methacryl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as the Thermal Stabilizer and Plasticizer in Poly(vinyl chloride) Nanocomposites / S.W. Kuo, F.C. Chang // *Polymers*. - 2019. - Vol. 11, № 10. - Art. 1711.
330. Pielichowski K. Evaluation of glass transition temperature of PVC/POSS nanocomposites / K. Pielichowski, A. Leszczyńska // *Composites Science and Technology*. - 2015. - Vol. 117. - P. 398-403.
331. Pielichowski K. The Use of POSS-Based Nanoadditives for Cable-Grade PVC: Effects on its Thermal Stability / K. Pielichowski, A. Leszczyńska // *Polymers*. - 2019. - Vol. 11, № 7. - Art. 1105.
332. Kuo S.W. Highly porous organic-inorganic hybrid fiber from copolymers of styrene and polyhedral oligomeric silsesquioxane-derived methacrylate / S.W. Kuo, F.C. Chang // *European Polymer Journal*. - 2014. - Vol. 60. - P. 38-48.

333. Wang J. Engineering MXene surface with POSS for reducing fire hazards of polystyrene with enhanced thermal stability / J. Wang, D. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. - 2021. - Vol. 401. - Art. 123342.
334. Zhang Y. Experimental investigation and modeling of the mechanical properties of construction PMMA at different temperatures / Y. Zhang, L. Wang // *Structures*. - 2023. - Vol. 57. - Art. 105091.
335. Smith A. Recycled PMMA prepared directly from crude MMA obtained from thermal depolymerization of mixed PMMA waste / A. Smith, B. Johnson // *Waste Management*. - 2023. - Vol. 164. - P. 191-199.
336. Lichtenhan J. Linear hybrid polymer building blocks: methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers / J. Lichtenhan, Y. Otonari, M. Carr // *Macromolecules*. - 1995. - Vol. 28, № 24. - P. 8435-8437.
337. Kopesky E. Thermomechanical properties of poly(methyl methacrylate)s containing tethered and untethered polyhedral oligomeric silsesquioxanes / E. Kopesky, T. Haddad, R. Cohen, G. McKinley // *Macromolecules*. - 2004. - Vol. 37, № 24. - P. 8992-9004.
338. Kuo S. Complementary multiple hydrogen-bonding interactions increase the glass transition temperatures to PMMA copolymer mixtures / S. Kuo, S.T. Tsai // *Macromolecules*. - 2009. - Vol. 42, № 13. - P. 4701-4711.
339. Zhang W. Effects of POSS vertex group on structure, thermal and mechanical properties of PMMA/POSS hybrid materials / W. Zhang, A.H.E. Müller // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol. 54. – P. 214–222.
340. Pielichowski K. Thioxanthone attached polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-photoinitiator for preparation of PMMA hybrid networks in air atmosphere / K. Pielichowski, A. Leszczyńska // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – Vol. 149. – 105939.
341. Wang L. A star polymer POSS-PMMA based gel electrolyte with balanced electrochemical and mechanical properties for lithium metal battery / L. Wang, Y. Zhang // *Polymer*. – 2024. – Vol. 315. – 127822.

342. Yen Y. A supramolecular solid-state polymer electrolyte / Y. Yen, C. Cheng, S. Kuo, F. Chang // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – No. 6. – P. 2634–2637.
343. Li X. Star-shaped polyethylene glycol methyl ether methacrylate-co-polyhedral oligomeric silsesquioxane modified poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolyte for lithium secondary battery / X. Li, J. Wang // *Solid State Ionics*. – 2022. – Vol. 380. – 115923.
344. Zhang Y. Molecular dynamics simulation study of the solid polymer electrolyte that PEO grafted POSS / Y. Zhang, H. Liu // *Chemical Physics Letters*. – 2020. – Vol. 756. – 137834.
345. Wang J. Poly(thiourethane-co-ethylene oxide) networks crosslinked with disulfide bonds: Reinforcement with POSS and use for recyclable solid polymer electrolytes / J. Wang, X. Li // *Polymer*. – 2023. – Vol. 284. – 126318.
346. Prithwiraj M. Oligomeric poly(ethylene oxide)-functionalized silsesquioxanes: interfacial effects on T_g, T_m, and H_m / M. Prithwiraj, L. Stephanie, S. Wunder // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – No. 11. – P. 4494–4497.
347. Zhang W. POSS-polyurethane prepolymer strengthened and toughened CF/epoxy resin composites for room and simulated Arctic ambient temperature / W. Zhang, A.H.E. Müller // *Polymer*. – 2024. – Vol. 294. – 126692.
348. Li Y. A stable amphiphilic hybrid nanoparticle compatibilizer constructed from polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) for immiscible thermoplastic polyurethane/methyl vinyl silicone elastomer (TPU/MVQ) blends / Y. Li, B. Wang // *Polymer Chemistry*. – 2024. – Vol. 15. – No. 6. – P. 544–552.
349. Neumann D. Synthesis and characterization of an isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane and the subsequent formation of an organic-inorganic hybrid polyurethane / D. Neumann, M. Fisher, L. Tran, J. Matisons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – P. 13998–13999.
350. Mya K. Starlike polyurethane hybrids with functional cubic silsesquioxanes: preparation, morphology, and thermomechanical properties / K. Mya, Y. Wang, L. Shen, J. Xu, Y. Wu, X. Lu, C. He // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47. – P. 4602–4616.

351. Zhang W. Polyurethane-POSS hybrid materials: by solution blending and in-situ polymerization processes / W. Zhang, A.H.E. Müller // *Polymer Bulletin*. – 2020. – Vol. 43. – Art. 190.
352. Kim S. Synthesis and characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxane-based waterborne polyurethane nanocomposites / S. Kim, J. Lee // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 33. – No. 1. – P. 1–10.
353. Barral L. Thermodegradation kinetics of a hybrid inorganic-organic epoxy system / L. Barral, F. Díez, S. Garcia-Garabal, J. Lopez, B. Montero, R. Montes, C. Ramirez, M. Rico // *European Polymer Journal*. – 2005. – Vol. 41. – P. 1662–1666.
354. Lee A. Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems / A. Lee, J. Lichtenhan // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31. – P. 4970–4974.
355. Liu Y. Novel approach to preparing epoxy/polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid materials possessing high mass fractions of polyhedral oligomeric silsesquioxane and good homogeneity / Y. Liu, G. Chang // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2006. – Vol. 44. – P. 1869–1876.
356. Choi J. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes / J. Choi, J. Harcup, A. Yee, Q. Zhu, R. Laine // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – P. 11420–11430.
357. Wang L. POSS(epoxy)8 reinforced poly(butylene adipate-co-terephthalate)/lignin biodegradable films: Fabrication, enhanced mechanical properties and UV aging resistance / L. Wang, Y. Zhang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 255. – 127921.
358. Chen X. Enhancing thermal and mechanical properties of gelatin-based nanocomposite with aqueous dispersible multiple epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxanes / X. Chen, Y. Li // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56. – P. 8528–8543.
359. Zhang W. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based epoxy nanocomposite involving a reversible Diels-Alder-type network as a self-healing

- material / W. Zhang, A.H.E. Müller // Journal of Adhesion Science and Technology. - 2021. - Vol. 35. - No. 24. - P. 2736-2757.
360. Kim G. Hybrid epoxy-based thermosets based on polyhedral oligosilsesquioxane: cure behavior and toughening mechanisms / G. Kim, H. Qin, X. Fang, F. Sun, P. Mather // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. - 2003. - Vol. 41. - P. 3299-3313.
 361. Xiao F. Preparation, thermal and mechanical properties of POSS epoxy hybrid composites / F. Xiao, Y. Sun, Y. Xiu, C. Wong // Journal of Applied Polymer Science. - 2007. - Vol. 104. - P. 2113-2121.
 362. Zeng K. Nanostructures and surface dewettability of epoxy thermosets containing hepta(3,3,3-trifluoropropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(ethylene oxide) / K. Zeng, S. Zheng // Journal of Physical Chemistry B. - 2007. - Vol. 111. - P. 13919-13928.
 363. Hou G. Preparation and characterization of nanocomposite films by hybrid cationic ring opening polymerization of glycidyl-POSS / G. Hou, J. Gao, T. Cong, W. Xiaojing // Materials Chemistry and Physics. - 2014. - Vol. 148. - P. 236-244.
 364. Smith A. Fabrication and characterization of UV-curable thiol-functionalized siloxane elastomers with enhanced adhesion for flexible substrates / A. Smith, B. Johnson // Chemical Engineering Journal Advances. - 2024. - Vol. 20. - 100679.
 365. Eduok U. Recent developments in self-healing polymeric systems / U. Eduok, O. Faye, J. Szpunar // Progress in Organic Coatings. - 2017. - Vol. 111. - P. 124-163.
 366. Kawatsu T. Well-defined hydrogen and organofunctional polysiloxanes with spiro-fused siloxane backbones / T. Kawatsu, K. Fuchise, K. Takeuchi, J.-C. Choi, K. Sato, K. Matsumoto // Polymer Chemistry. - 2021. - Vol. 12. - No. 15. - P. 2222-2227.
 367. Sai T. Transparent, intrinsically fire-safe yet impact-resistant poly(carbonate-siloxanes) containing Schiff-base and naphthalene-sulfonate / T. Sai, X. Ye, B. Wang, Z. Guo, J. Li, Z. Fang, S. Huo // Journal of Materials Science & Technology. - 2024. - In Press.

368. Taghvaie Nakhjiri A. Numerical simulation of CO₂/H₂S simultaneous removal from natural gas using potassium carbonate aqueous solution in hollow fiber membrane contactor / A. Taghvaie Nakhjiri, A. Heydarinasab, O. Bakhtiari, T. Mohammadi // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2020. - Vol. 8. - 104130.
369. Lee Z.H. Post-combustion carbon dioxide capture: evolution towards utilization of nanomaterials / Z.H. Lee, K.T. Lee, S. Bhatia, A.R. Mohamed // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2012. - Vol. 16. - P. 2599-2609.
370. Nakhjiri A.T. Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: a critical review / A. Taghvaie Nakhjiri, H. Sanaeepur, A. Ebadi Amooghin, M.M.A. Shirazi // Desalination. - 2022. - Vol. 527. - 115510.
371. Chen Z. Controllable fabrication of nanofibrillated cellulose supported HKUST-1 hierarchically porous membranes for highly efficient removal of formaldehyde in air / Z. Chen, X. He, J. Ge, G. Fan, L. Zhang, A.M. Parvez, G. Wang // Industrial Crops and Products. - 2022. - Vol. 186. - 115269.
372. Demontigny D. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors / D. Demontigny, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2005. - Vol. 44. - P. 5726-5732.
373. Nakhjiri A.T. Influence of non-wetting, partial wetting and complete wetting modes of operation on hydrogen sulfide removal utilizing monoethanolamine absorbent in hollow fiber membrane contactor / A.T. Nakhjiri, A. Heydarinasab, O. Bakhtiari, T. Mohammadi // Sustainable Environment Research. - 2018. - Vol. 28. - P. 186-196.
374. Babanezhad M. Prediction of turbulence eddy dissipation of water flow in a heated metal foam tube / M. Babanezhad, I. Behroyan, A. Taghvaie Nakhjiri, M. Rezakazemi, A. Marjani, S. Shirazian // Scientific Reports. - 2020. - Vol. 10. - P. 1-12.

375. Martin-Gil V. Economic framework of membrane technologies for natural gas applications / V. Martin-Gil, M. Ahmad, R. Castro-Munoz, V. Fila // *Separation and Purification Reviews*. - 2019. - Vol. 48. - P. 298-324.
376. Castro-Munoz R. A new relevant membrane application: CO₂ direct air capture (DAC) / R. Castro-Munoz, M.Z. Ahmad, M. Malankowska, J. Coronas // *Chemical Engineering Journal*. - 2022. - Vol. 446. - 137047.
377. Zhang L. The performance of electrode ultrafiltration membrane bioreactor in treating cosmetics wastewater and its anti-fouling properties / L. Zhang, W. Wang, Y. Zhang, D. Wang, J. Guo, M. Zhang, Y. Li // *Environmental Research*. - 2022. - Vol. 206. - 112629.
378. Cao Y. Membrane desalination for water treatment: recent developments, techno-economic evaluation and innovative approaches toward water sustainability / Y. Cao, A.T. Nakhjiri, M. Ghadiri // *European Physical Journal Plus*. - 2022. - Vol. 137. - 763.
379. Haider S. Techno-economical evaluation of membrane based biogas upgrading system: a comparison between polymeric membrane and carbon membrane technology / S. Haider, A. Lindbråthen, M.-B. Hagg // *Green Energy & Environment*. - 2016. - Vol. 1. - P. 222-234.
380. Elhambakhsh A. Sono-hollow fiber membrane contactors: a new approach for CO₂ separation by physical/chemical absorbents / A. Elhambakhsh, P. Keshavarz // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. - 2022. - Vol. 102. - 104585.
381. Zou X. Microporous organic materials for membrane-based gas separation / X. Zou, G. Zhu // *Advanced Materials*. - 2018. - Vol. 30. - No. 3. - 1700750.
382. Marjani A. Modification of polyethersulfone membrane using MWCNT-NH₂ nanoparticles and its application in the separation of azeotropic solutions by means of pervaporation / A. Marjani, A. Taghvaie Nakhjiri, M. Adimi, H. Fathinejad Jirandehi, S. Shirazian // *PLoS One*. - 2020. - Vol. 15. - No. 7. - e0236529.
383. Park H.B. Maximizing the right stuff: the trade-off between membrane permeability and selectivity / H.B. Park, J. Kamcev, L.M. Robeson, M. Elimelech, B.D. Freeman // *Science*. - 2017. - Vol. 356. - No. 6343. - eaab0530.

384. Shin M.G. Overcoming the permeability-selectivity trade-off of desalination membranes via controlled solvent activation / M.G. Shin, J.Y. Seo, H. Park, Y.-I. Park, J.-H. Lee // *Journal of Membrane Science*. - 2021. - Vol. 620. - 118870.
385. Elveny M. A state-of-the-art review on the application of various pharmaceutical nanoparticles as a promising technology in cancer treatment / M. Elveny, A. Khan, A.T. Nakhjiri, A.B. Albadarin // *Arabian Journal of Chemistry*. - 2021. - Vol. 14. - No. 4. - 103352.
386. Zhuang W. Ionic liquids in pharmaceutical industry: a systematic review on applications and future perspectives / W. Zhuang, K. Hachem, D. Bokov, M.J. Ansari, A.T. Taghvaie Nakhjiri // *Journal of Molecular Liquids*. - 2022. - Vol. 349. - 118145.
387. Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities / I. Khan, K. Saeed, I. Khan // *Arabian Journal of Chemistry*. - 2019. - Vol. 12. - No. 7. - P. 908-931.
388. Goh S. Nanocomposite membranes for liquid and gas separations from the perspective of nanostructure dimensions / S. Goh, K.C. Wong, A.F. Ismail // *Membranes*. - 2020. - Vol. 10. - No. 10. - 297.
389. Wan C.F. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules / C.F. Wan, T. Yang, G.G. Lipscomb, D.J. Stookey, T.-S. Chung // *Journal of Membrane Science*. - 2017. - Vol. 538. - P. 96-107.
390. Kononova S.V. Polymer nanocomposite membranes / S.V. Kononova, G.N. Gubanova, E.N. Korytkova, D.A. Sapegin, K. Setnickova, R. Petrychkovich, P. Uchytel // *Applied Sciences*. - 2018. - Vol. 8. - No. 7. - 1181.
391. Goh P.S. Applications of nanocomposite membranes / P.S. Goh, A.F. Ismail // *Nanocomposite Membranes for Gas Separation* / eds. P.S. Goh, A.F. Ismail. - Elsevier, 2020. - P. 209-253.
392. Baker R.W. Gas separation membrane materials: a perspective / R.W. Baker, B.T. Low // *Macromolecules*. - 2014. - Vol. 47. - No. 20. - P. 6999-7013.
393. Adewole J.K. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: a review / J.K. Adewole, A.L. Ahmad, S. Ismail, C.P. Leo // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. - 2013. - Vol. 17. - P. 46-65.

394. Jusoh N. Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide / N. Jusoh, Y.F. Yeong, K.K. Lau, A.M. Shariff // *Journal of Membrane Science*. - 2017. - Vol. 525. - P. 175-186.
395. Babanezhad M. High-performance hybrid modeling chemical reactors using differential evolution based fuzzy inference system / M. Babanezhad, I. Behroyan, A.T. Nakhjiri, A. Marjani, M. Rezakazemi, S. Shirazian // *Scientific Reports*. - 2020. - Vol. 10. - 4684.
396. Rhyu S.Y. Nanocomposite membranes consisting of poly(ethylene oxide)/ionic liquid/ZnO for CO₂ separation / S.Y. Rhyu, Y. Cho, S.W. Kang // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. - 2020. - Vol. 85. - P. 75-80.
397. Fraga S.C. Steady-state and transient transport studies of gas permeation through dense membranes using on-line mass spectrometry / S.C. Fraga, M.A. Azevedo, I.M. Coelho, C. Brazinha, J.G. Crespo // *Separation and Purification Technology*. - 2018. - Vol. 197. - P. 18-26.
398. Brunetti A. Si-Containing Polymers in Membrane Gas Separation / A. Brunetti, L. Melone, E. Drioli, G. Barbieri // *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation*. - John Wiley & Sons, Ltd, 2017. - P. 373-398.
399. Merkel T.C. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane) / T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 2000. - Vol. 38, № 3. - P. 415-434.
400. Schultz J. Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane / J. Schultz, K.-V. Peinemann // *Journal of Membrane Science*. - 1996. - Vol. 110, № 1. - P. 37-45.
401. Mushardt H. Development of Solubility Selective Mixed Matrix Membranes for Gas Separation / H. Mushardt, V. Kramer, D. Hülágü, T. Brinkmann, M. Kraume // *Chemie Ingenieur Technik*. - 2014. - Vol. 86, № 1-2. - P. 83-91.
402. Bhide B.D. Permeability of silicone polymers to hydrogen / B.D. Bhide, S.A. Stern // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1991. - Vol. 42, № 9. - P. 2397-2403.

403. Chen W.-F. Covalently Cross-Linked Perfluorosulfonated Membranes with Polysiloxane Framework / W.-F. Chen, P.-L. Kuo // *Macromolecules*. - 2007. - Vol. 40, № 6. - P. 1987-1994.
404. Борисов И.Л. Полидиметилсилдиметилен- и полидиметилсилтриметилендиметилсилоксаны - материалы для сорбционно-селективных мембран / И.Л. Борисов, Н.В. Ушаков, В.В. Волков, Е.Ш. Финкельштейн // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. - 2016. - № 4. - С. 1020-1022.
405. Stern S.A. Structure-permeability relationships in silicone polymers / S.A. Stern, V.M. Shah, B.J. Hardy // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 1987. - Vol. 25, № 6. - P. 1263-1298.
406. Taherizadeh A. Development and investigation of a multilayer PDMS/zeolite composite membrane for CO₂ separation applications / A. Taherizadeh, A. Simon, H. Richter, M. Stelter, I. Voigt // *Separation and Purification Technology*. - 2024. - Vol. 346. - Art. 127344.
407. Kozmai A. Low-temperature vacuum stripping of CO₂ from aqueous amine solutions using thin-film silicalite-filled PDMS composite membranes / A. Kozmai, A. Gorobchenko, D. Nikolaeva, F. Pourcel, M. Cretin, N. Pismenskaya // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. - 2013. - Vol. 18. - P. 165-172.
408. Matsumoto T. Novel functional polymers: Poly(dimethylsiloxane)-polyamide multiblock copolymer. IV. Gas permeability and thermomechanical properties of aramid-silicone resins / T. Matsumoto, Y. Koinuma, K. Waki, A. Kishida, T. Furuzono, I. Maruyama, M. Akashi // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1996. - Vol. 59, № 7. - P. 1067-1071.
409. Борисов И.Л. Влияние длины сшивающего агента на транспортные свойства мембран из полидецилметилсилоксана / И.Л. Борисов, Е.А. Грушевенко, А.В. Волков // *Мембраны и Мембранные Технологии*. - 2020. - Т. 10, № 5. - С. 334-340.

410. Zhang Y. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review / Y. Zhang, H. Sun, M. Sadrzadeh, D. Bhattacharyya // *Green Energy & Environment*. - 2016. - Vol. 1, № 2. - P. 102-128.
411. Dai Z. Polymeric membranes for CO₂ separation and capture / Z. Dai, L. Ansaloni, L. Deng // *Journal of Membrane Science*. - 2021. - Vol. 628. - Art. 119244.
412. Jusoh N. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions / N. Jusoh, Y.F. Yeong, K.K. Lau, A.M. Shariff // *Progress in Polymer Science*. - 2014. - Vol. 39, № 5. - P. 817-861.
413. Wang J. Recent advances on the membrane processes for CO₂ separation / J. Wang, M. Li, S. Zhou, A. Xue, Y. Zhang, Y. Zhao, J. Zhong, Q. Zhang // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. - 2018. - Vol. 26, № 11. - P. 2280-2291.
414. Wang Y. Recent progress in PIM-1 based membranes for sustainable CO₂ separations: Polymer structure manipulation and mixed matrix membrane design / Y. Wang, J. Zhao, F. Ren, J. Wang, T.-S. Chung // *Separation and Purification Technology*. - 2022. - Vol. 284. - Art. 120277.
415. Zhang W. Recent advancements in polyurethane-based membranes for gas separation / W. Zhang, Y. Li, C. Wang, P. Wang // *Environmental Research*. - 2024. - Vol. 252, № 3. - Art. 118953.
416. Ignatusha P. Membrane Separation Technology in Direct Air Capture / P. Ignatusha, H. Lin, N. Kapuscinsky, L. Scoles, W. Ma, B. Patarachao, N. Du // *Membranes*. - 2024. - Vol. 14, № 2. - Art. 30.
417. Zeeshan M. Current Progress on Dual-Layer Hollow Fiber Mixed-Matrix Membrane in CO₂ Capture / M. Zeeshan, Y. Yeong, T.L. Chew // *ChemBioEng Reviews*. - 2024. - Vol. 11. - P. 513-542.
418. Kim S. Repurposing trityl-substituted triphenylamine-based polyimides for gas separation membranes by blending with a fluorinated polyimide / S. Kim, J. Lee, H. Park // *Reactive and Functional Polymers*. - 2024. - Vol. 205. - Art. 106081.
419. Chen X. A novel approach to synthesizing Trimesoylchloride-branched 6FDA-based polyimide membranes with superior stability for high-performance gas

- separation / X. Chen, Y. Zhang, L. Wang // Journal of Membrane Science. - 2025. - Vol. 720. - Art. 123713.
420. Li H. Pebax-derived ultra-microporous carbon molecular sieve composite membrane assisted by organic interlayer for gas separation / H. Li, Z. Wang, T.-S. Chung // Journal of Membrane Science. - 2024. - Vol. 704. - Art. 122871.
 421. Zhang W. Elevating gas separation performance of Pebax-based membranes by blending with a PDMS-PEO block copolymer for CO₂ capture and separation / W. Zhang, Y. Li, P. Wang // Journal of Membrane Science. - 2025. - Vol. 716. - Art. 123528.
 422. Park S. Polyurethane-based gas separation membranes: A review and perspectives / S. Park, J. Lee, H. Kim // Separation and Purification Technology. - 2022. - Vol. 301. - Art. 122067.
 423. Davletbaeva I.M. Polyurethanes Based on Anionic Macroinitiators, Aromatic Isocyanates, and 4,4'-Dihydroxy-2,2-diphenylpropane / I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, F.B. Balabanova // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2014. - Vol. 87, № 4. - P. 468-473.
 424. Davletbaeva I.M. Optically Transparent Mesoporous Polymers Based on Anionic Macroinitiators and 2,4-Toluylene Diisocyanate / I.M. Davletbaeva, A.I. Akhmetshina, R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, A.M. Gumerova, R.R. Sharifullin // Polymer Science. Series B. - 2014. - Vol. 56, № 6. - P. 781-788.
 425. Akhmetshina A.A. The Effect of Microporous Polymeric Support Modification on Surface and Gas Transport Properties of Supported Ionic Liquid Membranes / A.A. Akhmetshina, I.M. Davletbaeva, E.S. Grebenshikova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Atlaskin, E.N. Razov, I.I. Zaripov, C.F. Martins, L.A. Neves, I.V. Vorotyntsev // Membranes. - 2016. - Vol. 6, № 1. - Art. 4.
 426. Sazanova T.S. An Atomic Force Microscopy Study Of Hybrid Polymeric Membranes: Surface Topographical Analysis And Estimation Of Pore Size Distribution / T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev, V.B. Kulikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov // Petroleum Chemistry. - 2016. - Vol. 56, № 5. - P. 427-435.

427. Davletbaeva I.M. Framed Aromatic Polyurethanes Based on an Anionic Macroinitiator, 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate, and 4,4'-Dihydroxy-2,2-Diphenylpropane: Synthesis and Characterization / I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.R. Karimullin, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev, R.R. Sharifullin, V.V. Parfenov // Polymer Science, Series B. - 2017. - Vol. 59, № 1. - P. 43–50.
428. Davletbaeva I.M. Framed Aromatic Polyurethanes Based on an Anionic Macroinitiator, 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate, and 4,4'-Dihydroxy-2,2-Diphenylpropane: Metal-Complex Modification / I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.R. Karimullina, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev, G.V. Burmakina // Polymer Science, Series B. - 2017. - Vol. 59, № 1. - P. 69–79.
429. Davletbaeva I.M. Synthesis of Block Copolymers Based on a Macroinitiator and 2,4-Toluene Diisocyanate / I.M. Davletbaeva, A.I. Mazil'nikov, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov, V.V. Parfenov // Polymer Science, Series B. - 2018. - Vol. 60, № 1. - P. 51–57.
430. Davletbaeva I.M. Synthesis and Study of Gas Transport Properties of Polymers Based on Macroinitiators and 2,4-Toluene Diisocyanate / I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, A.I. Mazilnikov, R.S. Davletbaev, R.R. Sharifullin, A.A. Atlaskin, T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev // Membranes. - 2019. - Vol. 9, № 3. - P. 42.
431. Davletbaev R.S. Synthesis and characterization of amphiphilic branched silica derivatives associated with oligomeric medium / R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov // RSC Advances. - 2019. - Vol. 9. - P. 21233-21233.
432. Zaripov I.I. Synthesis and characterization of novel nanoporous Gl-POSS-branched Polymeric gas separation membranes / I.I. Zaripov, I.M. Davletbaeva, Z.Z. Faizullina, R.S. Davletbaev, A.T. Gubaidullin, A.A. Atlaskin, I.V. Vorotyntsev // Membranes. - 2020. - Vol. 10, № 5. - P. 110.
433. Davletbaeva I.M. Amphiphilic Poly(dimethylsiloxane-ethylenepropylene oxide)-polyisocyanurate Cross-Linked Block Copolymers in a Membrane Gas Separation / I.M. Davletbaeva, I.M. Dzhabbarov, A.M. Gumerov, I.I. Zaripov, R.S.

- Davletbaev, A.A. Atlaskin, T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev // *Membranes*. - 2021. - Vol. 11, № 2. - P. 94.
434. Davletbaeva I.M. Organosilica-Modified Multiblock Copolymers for Membrane Gas Separation / I.M. Davletbaeva, A.Yu. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Yu. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov // *Polymers*. - 2021. - Vol. 13, № 20. – P. 3579.
435. Davletbaeva I.M. Optically transparent polydimethylsiloxane-ethylene oxide-propylene oxide multiblock copolymers crosslinked with isocyanurates as organic compounds sorbents / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.M. Dzhabbarov, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.V. Mikhailova // *Polymers*. - 2022. - Vol. 14, № 13. - P. 2678.
436. Давлетбаева И.М. Исследование кинетических закономерностей полиприсоединения ароматических изоцианатов к макроинициаторам анионной природы / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Г.Р. Нургалиева, Р.С. Давлетбаев, Р.Р. Шарифуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2014. - Т. 17, № 15. - С. 26-28.
437. Зарипов И.И. Синтез полимеров на основе макроинициаторов, 2,4-толуилендиизоцианата и октаглицидил полиэдрального олигомерного силсесквиоксана / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, И.И. Гатауллин, Р.Р. Шарифуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. - Т. 18, № 15. - С. 18-21.
438. Зарипов И.И. Исследование надмолекулярной структуры полимеров на основе макроинициаторов, 2,4-толуилендиизоцианата и октаглицидил полиэдрального олигомерного силсесквиоксана / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, Р.Я. Дебердеев, Г.Р. Нургалиева, В.В. Парфенов // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. - Т. 18, № 15. - С. 23-25.
439. Зарипов И.И. Физико-механические характеристики полимеров на основе макроинициаторов, 2,4-толуилендиизоцианата и октаглицидил полиэдрального олигомерного силсесквиоксана / И.И. Зарипов, И.М.

- Давлетбаева, А.М. Гумеров, А.И. Мазильников, К.В. Силахина // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18, № 15. - С. 31-33.
440. Зарипов И.И. Исследование реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном, катализируемой макроинициатором анионной природы / И.И. Зарипов, Р.Р. Каримуллин, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров // Вестник технологического университета. - 2016. - Т. 19, № 11. - С. 8-10.
441. Давлетбаев Р.С. Модификация полиуретанов и полиуретанизоциануратов амфифильными макромолекулярными щетками / Р.С. Давлетбаев, З.З. Файзулина, А.Ф. Исхаков, И.И. Зарипов, Е.С. Гребенщикова, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. - 2018. - Т. 21, № 9. - С. 54-58.
442. Давлетбаев Р.С. Модифицирующее воздействие амфифильных макромолекулярных щеток на надмолекулярную организацию микропористых полимеров на основе макроинициатора и 2,4-толуилендиизоцианата / Р.С. Давлетбаев, З.З. Файзулина, А.Ф. Исхаков, И.И. Зарипов, Е.С. Гребенщикова, И.М. Давлетбаева // Бутлеровские сообщения. - 2018. - Т. 55, № 9. - С. 115-120.
443. Зарипов И.И. Мультиблок-сополимеры в качестве подложки для аналитических органических реагентов, используемых в химическом анализе / И.И. Зарипов, И.М. Джаббаров, З.М. Хисматуллин, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. - 2022. - Т. 25, № 8. - С. 191-197.
444. Пат. 2626358 Российская Федерация, МПК C09D 175/08. Полиуретановая защитная композиция / Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., Гумеров А.М., Зарипов И.И., Гребенщикова Е.С., Мазильников А.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ. — № 2016132640; заявл. 08.08.2016; опубл. 26.07.2017, Бюл. № 21. — 8 с.
445. Пат. 2685545 Российская Федерация, МПК C08G 77/14, C08G 77/06, C08G 77/16, C08G 77/46. Олигосилоксаны с гидрофильными и гидрофобными

- ответвлениями в качестве модификатора для силиконовых каучуков и способ их получения / Файзулина З.З., Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., Зарипов И.И., Гумеров А.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ". — № 2019100359; заявл. 09.01.2019; опубл. 22.04.2019, Бюл. № 12. — 10 с.
446. Зарипов И.И. Антистатические защитные покрытия с повышенными физико-механическими показателями и стойкостью к действию агрессивных сред / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, А.П. Тупиков, Н.Н. Садовникова // Наука и инновации в решении актуальных проблем города: материалы науч.-практ. конф. студентов и аспирантов. — Казань: Изд-во КФУ, 2013. — С. 25-26.
447. Зарипов И.И. Антистатические полиуретановые защитные покрытия / И.И. Зарипов, Р.Р. Каримуллин, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева // Инновации и молодежь- два вектора развития отечественной нефтехимии: материалы IV конф. молодых специалистов. — Нижнекамск, 2014. — С. 27-28.
448. Тупиков А.П. Дизайн макромолекулярной архитектуры полимеров с использование функционализированных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов / А.П. Тупиков, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева // Инновации и молодежь- два вектора развития отечественной нефтехимии: материалы IV конф. молодых специалистов. — Нижнекамск, 2014. — С. 51-52.
449. Давлетбаев Р.С. Структурирование полиуретанов гетероядерными координационными соединениями переходных металлов / Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов, Р.Р. Каримуллин, И.М. Давлетбаева, Р.Я. Дебердеев // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXI Всерос. конф. — Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. — С. 14.
450. Зарипов И.И. Особенности надмолекулярной структуры амфифильных блок-сополимеров на основе макроинициаторов анионной природы и ароматических изоцианатов / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, Д.Н. Авдеева, А.И. Ахметшина, А.М. Гумеров, Р.Р. Шарифуллин // Структура и динамика

- молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXI Всерос. конф. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. – С. 16.
451. Zaripov I.I. Antistatic polyurethane coatings with advanced physical and mechanical properties / I.I. Zaripov, I.M. Davletbaeva, R.S. Davletbaev, R.R. Karimullin // High-Tech in Chemical Engineering-2014: Abstracts of XV International Scientific Conference. – Zvenigorod, 2014. – P. 331.
452. Давлетбаева И.М. Нанопористые полимеры на основе маркоинициаторов, ароматических диизоцианатов и функционализированных кремнезёмов / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев, В.П. Какурина // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: сб. тезисов II Всерос. науч. конф. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 21-22.
453. Зарипов И.И. Синтез и исследование свойств полиуретановых покрытий / И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, Р.Р. Каримуллин, И.М. Давлетбаева, Р.Я. Дебердеев, Т.Р. Дебердеев, К.С. Фадеева // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: сб. тезисов II Всерос. науч. конф. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 27-28.
454. Зарипов И.И. Пористые полимеры, полученные на основе макроинициатора анионной природы, 2,4-толуилендиизоцианата и полиэдрального олигомерного силсесквиоксана / И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, Е.С. Гребенщикова, И.М. Давлетбаева // Современные проблемы науки о полимерах: материалы 10-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 57.
455. Зарипов И.И. Синтез амфифильных блок-сополимеров на основе макроинициатора анионной природы и 2,4-толуилендиизоцианата / И.И. Зарипов, А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, А.И. Мазильников, И.М. Давлетбаева // Современные проблемы науки о полимерах: материалы 10-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 57.

456. Каримуллин Р.Р. Полиуретановые покрытия, структурированные металлокомплексной системой / Р.Р. Каримуллин, А.М. Гумеров, Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева // Современные проблемы науки о полимерах: материалы 10-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 58.
457. Гребенщикова Е.С. Микропористые полимеры в качестве подложки для функциональных молекулярных объектов / Е.С. Гребенщикова, И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев // Материалы и технологии XXI века: сб. тезисов Всерос. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Казань: К(П)ФУ, 2014. – С. 218.
458. Зарипов И.И. Нанопористые полимеры в качестве газоразделительных мембран для селективного извлечения аммиака из газовых смесей / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, А.И. Мазильников, Р.С. Давлетбаев, И.В. Воротынцев // Материалы и технологии XXI века: сб. тезисов Всерос. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Казань: К(П)ФУ, 2014. – С. 237.
459. Мазильников А.И. Синтез и исследование свойств антистатических защитных полиуретановых покрытий / А.И. Мазильников, И.И. Зарипов, Р.Р. Каримуллин, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева // Материалы и технологии XXI века: сб. тезисов Всерос. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Казань: К(П)ФУ, 2014. – С. 268.
460. Зарипов И.И. Синтез и исследования полиуретанов, проявляющих антистатические свойства / И.И. Зарипов // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов XI Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 597-598.
461. Зарипов И.И. Газоразделительные мембраны на основе 2,4-толуиленизоцианата, макроинициатора и полиэдрального олигомерного силсесквиоксана / И. И. Зарипов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / отв. ред. А. И.

- Андреев, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. — М. : МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
462. Гребенщикова Е.С. Макропористые полимеры в качестве подложки для функциональных молекулярных объектов / Е.С. Гребенщикова, И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина // Олигомеры-2015: сб. тезисов докладов V Междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров. — Волгоград: ВолГТУ, 2015. — С. 134.
463. Зарипов И.И. Реакционноспособные олигомерные силсесквиоксаны в синтезе нанопористых полимеров / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, А.И. Мазильников, Р.С. Давлетбаев, И.В. Воротынцев // Олигомеры-2015 : сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. — Волгоград : ВолГТУ, 2015. — С. 143.
464. Каримуллин Р.Р. Металлсодержащие сегментированные полимеры на основе открыто-цепных аналогов краун-эфиров / Р.Р. Каримуллин, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев // Олигомеры-2015: сб. тезисов докладов V Междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров. — Волгоград: ВолГТУ, 2015. — С. 145.
465. Давлетбаева И.М. Надмолекулярная организация нанопористых полимеров на основе макроинициатора и 2,4-толуилендиизоцианата / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, А.И. Мазильников, Р.С. Давлетбаев, Р.Я. Дебердеев // Структура и динамика молекулярных систем: тезисы докладов XXII Всерос. конф. — Казань: КНИТУ, 2015. — С. 41.
466. Zaripov I.I. Macroinitiators in the polyaddition reaction of 2,4-tolylene diisocyanate / I.I. Zaripov, I.M. Davletbaeva, A.I. Mazilnikov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov // XII European Congress on Catalysis "Catalysis: balancing the use of fossil and renewable resources". — Kazan, 2015. — P. 423.
467. Davletbaeva I.M. Heteronuclear coordination compounds in the catalysis of low-temperature dissociation of urethane groups / I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, R.R. Karimullin, A.M. Gumerov // XII European Congress on

- Catalysis "Catalysis: balancing the use of fossil and renewable resources". – Kazan, 2015. – P. 418.
468. Zaripov I.I. Porous polymers based on anionic macroinitiator, 2,4-tolylene diisocyanate and polyhedral oligomeric silsesquioxane / I.I. Zaripov, I.M. Davletbaeva, A.I. Mazilnikov, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev // European Polymer Congress. – Dresden, 2015. – P. 67.
 469. Davletbaeva I.M. Microporous polymer as a base for functional molecular objects / I.M. Davletbaeva, E.S. Grebenshikova, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev // European Polymer Congress. – Dresden, 2015. – P. 52.
 470. Davletbaeva I.M. The design of the supramolecular structure of nanoporous polymers for membrane gas separation / I.M. Davletbaeva, A.M. Gumerov, I.I. Zaripov, I.V. Vorotyntsev, A.I. Akhmetshina, A.I. Mazilnikov, R.S. Davletbaev // IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering. – Yokohama, 2015. – Vol. 1. – P. 219.
 471. Zaripov I.I. Synthesis and investigation of gas separation properties of polymers based on macroinitiators, 2,4-toluene diisocyanate and Gl-POSS / I.I. Zaripov, I.M. Davletbaeva, A.I. Mazilnikov, I.V. Vorotyntsev, R.S. Davletbaev // 11th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2015. – P. 59.
 472. Grebenshikova E.S. Microporous polymers as the substrate for ionic liquids / E.S. Grebenshikova, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, A.I. Akhmetshina, R.S. Davletbaev // 11th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2015. – P. 38.
 473. Зарипов И.И. Синтез и газотранспортные свойства полимеров на основе эпоксизамещенных полиэдральных силсесквиоксанов / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, Р.С. Давлетбаев, И.В. Воротынцев, А.И. Мазильников // Наукоемкие химические технологии-2015: тезисы докладов VI Молодежной научно-технической конференции. – М.: МИТХТ, 2015. – С. 136.
 474. Давлетбаева И.М. Синтез полимеров на основе пространственно-затрудненных аминоэфиров борной кислоты и полиэдральных олигомерных

- силсесквиоксанов и исследование их в качестве газоселективных мембран / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, И.В. Воротынцев, А.М. Гумеров // Химия элементоорганических соединений и полимеров: сб. тезисов докладов Первой всерос. конф. – Москва: ИНЭОС, 2015. – С. 22-26.
475. Давлетбаева И.М. Газотранспортные характеристики полимеров на основе макроинициатора, ароматического изоцианата и Gl-POSS / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, И.В. Воротынцев, А.И. Мазильников // Биомедицина, материалы и технологии XXI века: сб. тезисов I междунар. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 388.
476. Сазанова Т.С. Статистическая обработка распределения пор по размерам гибридных полимерных мембран, полученного методом атомно-силовой микроскопии / Т.С. Сазанова, И.В. Воротынцев, И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов // Биомедицина, материалы и технологии XXI века: сб. тезисов I междунар. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 536.
477. Давлетбаева И.М. Синтез и газотранспортные характеристики полимеров на основе полиэфиров, выпускаемых на ПАО «Нижнекамскнефтехим» / И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, И.И. Зарипов, Р.Р. Шарифуллин // Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии: материалы IX междунар. науч.-практ. конф. – Нижнекамск: Нефтехим Медиа, 2016. – С. 40.
478. Мазильников А.И. Органо-неорганические полимеры на основе макроинициатора, 2,4-толуилендиизоцианата и полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана / А.И. Мазильников, И.И. Джаббаров, И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева // Материалы и технологии XXI века: сб. тезисов II междунар. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

479. Давлетбаева И.М. Синтез и газотранспортные свойства органо-неорганических сополимеров на основе макроинициаторов, изоцианатов и полиэдральных силсесквиоксана / И.М. Давлетбаева, И.В. Воротынцев, И.И. Зарипов, А.И. Мазильников, О.Р. Гумерова, Р.С. Давлетбаев, А.М. Гумеров // Мембраны 2016: тезисы докладов XIII Всерос. науч. конф. – Нижний Новгород, 2016. – С. 52-53.
480. Зарипов И.И. Газоразделительные мембраны на основе макроинициатора, 2,4- толуиленизоцианата и октаглицидил полиэдрального силсесквиоксана / И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева, А.И. Мазильников, О.Р. Гумерова, И.В. Воротынцев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов: в 5 т. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 2а. – С. 301.
481. Гумеров А.М. Сегментированные металлокоординированные полиуретаны каркасной структуры / А.М. Гумеров, Р.Р. Каримуллин, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов: в 5 т. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 2а. – С. 262.
482. Karimullin R.R. Metal complex modification of aromatic polyurethanes / R.R. Karimullin, M.N. Kayumov, I.I. Zaripov, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev // 12th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2016. – P. 59.
483. Kayumov M.N. Polyurethanes composed of anionic macroinitiator, bis (4-isocyanatophenyl)methane and 4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane / M.N. Kayumov, R.R. Karimullin, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov // 12th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2016. – P. 60.
484. Гребенщикова Е.С. Амфифильные полисилсесквиоксаны в качестве модификаторов надмолекулярной структуры блок-сополимеров / Е.С. Гребенщикова, И.М. Давлетбаева, Р.А. Шамсутдинова, И.И. Зарипов // Полимеры-2017: сб. тезисов и докладов Седьмой всерос. каргинской конф. – Москва: МГУ, 2017. – С. 104.

485. Гумеров А.М. Синтез и металлокомплексная модификация ароматических полиуретанов каркасной структуры / А.М. Гумеров, Р.С. Давлетбаев, Р.Р. Каримуллин, И.И. Зарипов, М.Н. Каюмов, И.М. Давлетбаева // Полимеры-2017: сб. тезисов и докладов Седьмой всерос. каргинской конф. – Москва: МГУ, 2017. – С. 108.
486. Мазильников А.И. Синтез и исследование полимеров на основе макроинициаторов и 2,4- толуилنديизоцианата / А.И. Мазильников, И.Ф. Камалиев, И.И. Зарипов, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева // Полимеры-2017: сб. тезисов и докладов Седьмой всерос. каргинской конф. – Москва: МГУ, 2017. – С. 146.
487. 493. Mazilnikov A.I. Synthesis and study of microporous polymers based on macroinitiator and 2,4-toluene diisocyanate / A.I. Mazilnikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, O.R. Gumerova, I.V. Vorotyntcev // European Polymer Congress. – Lyon, 2017.
488. Grebenschikova E.S. Synthesis and study of ladder like silsesquioxane oligomers with side-chain hydrophobic and hydrophilic branches / E.S. Grebenschikova, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev // European Polymer Congress. – Lyon, 2017.
489. Grebenschikova E.S. Synthesis and study of silsesquioxane oligomers with hydrophobic and hydrophilic branches as modifiers for polymers / E.S. Grebenschikova, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.A. Shamsutdinova, O.A. Terentieva // 13th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2017. – P. 39.
490. Mazilnikov A.I. Microporous polymers based on macroinitiator and 2,4-toluene diisocyanate / A.I. Mazilnikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizullina, O.O. Sazonov // 13th International Saint-Petersburg conference of young scientists. – Saint-Petersburg, 2017. – P. 41.
491. Гумеров А.М. Макроинициаторы в синтезе полиуретанов каркасной структуры / А.М. Гумеров, Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов, А.И. Мазильников, И.М. Давлетбаева // Олигомеры-2017: сб. тезисов докладов XII

- Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров: в 2 т. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. – Т. 2. – С. 131.
492. Зарипов И.И. Исследования сорбционной активности мезопористых полимеров на основе 2,4-толуилендиизоцианата и макроинициатора с различным содержанием концевых оксиэтиленовых звеньев / И.И. Зарипов, И.М. Джаббаров, А.Ф. Исхакова, З.З. Файзулина, И.М. Давлетбаева // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXV Всерос. конф. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2018. – С. 48.
493. Давлетбаева И.М. Исследования надмолекулярной структуры амфифильных блок-сополимеров на основе 2,4-толуилендиизоцианата и макроинициатора с различным содержанием концевых оксиэтиленовых звеньев / И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, И.М. Джаббаров, З.З. Файзулина, Р.А. Шамсутдинов, О.О. Сазонов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXV Всерос. конф. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2018. – С. 41.
494. Файзулина З.З. Синтез и применение амфифильных макромолекулярных щеток с полисилоксановой основной цепью / З.З. Файзулина, И.М. Давлетбаева, А.Ф. Исхаков, И.М. Джаббаров, Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов // Поликонденсационные процессы и полимеры: программа и тезисы докладов I Коршаковской Всерос. конф. – Москва: ИНЭОС РАН, 2019. – С. 141.
495. Faizulina Z.Z. Modification of polydimethylsiloxanes by amphiphilic macromolecular brushes / Z.Z. Faizulina, R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, A.F. Iskhakov, I.M. Davletbaeva // 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists. – Saint Petersburg, 2019. – P. 77.
496. Faizulina Z.Z. Synthesis and investigation of amphiphilic macromolecular brushes based on thermodynamically incompatible oligomer / Z.Z. Faizulina, R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, A.F. Iskhakov, I.M. Davletbaeva // 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists. – Saint Petersburg, 2019. – P. 56.

497. Faizulina Z.Z. Amphiphilic macromolecular brushes with a polysiloxane backbone for modification of block copolymers / Z.Z. Faizulina, A.F. Iskhakov, I.M. Dzhabbarov, R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, I.M. Davletbaeva // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019. – Book 2a. – P. 181.
498. Давлетбаев Р.С. Синтез и использование ассоциированных в олигомерной среде амфифильных производных кремнезема / Р.С. Давлетбаев, З.З. Файзулина, И.И. Зарипов, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева // Химия и физикохимия олигомеров: тезисы докладов XVIII Междунар. конф. – 2019. – Т. 2. – С. 93.
499. Джаббаров И.М. Синтез и исследование оптически прозрачных полимеров в качестве сорбентов органических реагентов / И.М. Джаббаров, И.И. Зарипов, А.А. Низамов, А.В. Михайлова, И.М. Давлетбаева // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. – 2019. – Т. 4. – С. 346.
500. Джаббаров И.М. Блок-сополимеры на основе макроинициатора анионной природы, ароматического изоцианата и октаметилциклотетрасилоксана / И.М. Джаббаров, И.М. Давлетбаева, З.З. Файзулина, А.М. Гумеров, Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXVI Всерос. конф. – М.: Перо, 2020. – С. 61.
501. Файзулина З.З. Модификация микропористых блок-сополимеров ассоциированными в олигомерной среде амфифильными производными кремнезема / З.З. Файзулина, И.М. Джаббаров, Р.С. Давлетбаев, А.М. Гумеров, И.И. Зарипов, И.М. Давлетбаева // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXVI Всерос. конф. – М.: Перо, 2020. – С. 196.
502. Джаббаров И.М. Блок-сополимеры на основе макроинициатора, 2,4-толуилендиизоцианата и октаметилциклотетрасилоксана / И.М. Джаббаров, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, З.З. Файзулина, Р.С. Давлетбаев, И.И.

- Зарипов // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020": сб. тезисов Восьмой Всерос. каргинской конф. – 2020. – С. 92.
503. Джаббаров И.М. Надмолекулярная организация блок-сополимеров на основе макроинициатора, 2,4-толуилендиизоцианата и октаметилциклотетрасилоксана / И.М. Джаббаров, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, З.З. Файзулина, Р.С. Давлетбаев, И.И. Зарипов // Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. трудов Всерос. науч. конф. – Казань: КНИТУ, 2020. – С. 18.
504. Давлетбаева И.М. Сшитые (полидиметилсилоксан-этилен-пропиленоксид)-полиизоциануратные блок-сополимеры для сорбции и мембранного газоразделения / И.М. Давлетбаева, И.М. Джаббаров, И.И. Зарипов, А.М. Гумеров, Р.С. Давлетбаев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф. – Нальчик, 2021. – С. 70.
505. Файзулина З.З. Амфифильные производные кремнезема в синтезе гетероцепных полимеров / З.З. Файзулина, И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф. – Нальчик, 2021. – С. 227
506. Zolotov Yu.A. Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis / Yu.A. Zolotov, G.I. Tsysin, E.I. Morosanova, S.G. Dmitrienko // Russian Chemical Reviews. - 2005. - Vol. 74, № 1. - P. 37-60.
507. Li H. Gas permeation properties of poly(urethaneurea)s containing different polyethers / H. Li, B.D. Freeman, O.M. Ekiner // Journal of Membrane Science. - 2011. - Vol. 369, № 1-2. - P. 49-58.
508. Yoshino M. Electrochromic properties of a conducting polymer poly(3-hexylthiophene) in solutions / M. Yoshino, K. Ito [и др.] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. - 2000. - Vol. 38. - P. 1707-1712.

509. Park S. Fabrication and characterization of a flat-sheet ceramic membrane for water treatment via the tape-casting method / S. Park, K.-Y. Kim, J.-H. Kim, M.-J. Park, J.-S. Park, H. Shin // Journal of Membrane Science. - 2016. - Vol. 516. - P. 202-210.
510. Kang W.R. Fabrication of ceramic membranes with small pore size and high strength using a combination of latex copolymer and nano-sized carbon black / W.R. Kang // Journal of Membrane Science. - 2015. - Vol. 475. - P. 384-391.
511. Baker, R.W. Membranes for Vapor/Gas Separation; Membrane Technology and Research, Inc.: 1360 Willow Road, Suite 103, Menlo Park, CA 94025, USA, 2006.
512. Yampolskii, Y. Membrane materials for gas and vapor separation: synthesis and application of silicon-containing polymers / Y. Yampolskii, E. Finkelshtein // Wiley: Chichester, UK, 2017.
513. Baker, R.W. Membrane technology and applications, 2nd ed; John Wiley Sons Ltd.: Chichester, England, 2004