

На правах рукописи



Закиров Ильяс Наилевич

**ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ
ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Официальные оппоненты:

Сивцов Евгений Викторович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра физической химии, профессор;

Блохин Алексей Николаевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, лаборатория анизотропных и структурированных полимерных систем, старший научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Защита диссертации состоится 19 июня 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=500003>

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

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

Автореферат разослан _____ апреля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

В настоящее время существует проблема обезвоживания водно-спиртовых растворов, которые содержат воду в низкой концентрации. Использование дистилляции для удаления малых количеств воды становится дорогостоящим процессом. Удаление остаточных количеств воды такими адсорбентами как оксид алюминия и цеолиты имеет относительно низкие капитальные затраты, но требует регенерации. Эффективным способом обезвоживания водно-спиртовых азеотропов является первапорационное разделение, которое может быть единственной стадией или сочетаться с дистилляцией. Пervaпорационные мембраны являются непористыми и широко используются для разделения жидких смесей. Функция разделения основана на сродстве молекул одного из разделяемых веществ с мембранными материалами, которые в результате поглощаются и диффундируют через мембрану. В то же время молекулы с низким сродством не проникают сквозь мембрану и, таким образом, удерживаются. Важное влияние на производительность мембраны и селективность разделения оказывает набухание мембраны в диффундируемом компоненте разделяемой смеси, приводящее к увеличению свободного объема внутри полимерной матрицы. Во время процессов обезвоживания набухание как правило вызывает вода. Поэтому для разделения водно-спиртовых растворов в качестве селективного слоя первапорационных мембран используются полимеры гидрофильной природы.

Перспективными в этом направлении оказались фосфорорганические полиуретаны, получаемые с использованием аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК), обладающих разветвлённым строением. Ранее [1], на основе аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ППГ-1000) были получены полиуретановые иономеры (АЭФК-ППГ-1000-ПУ). Было установлено, что АЭФК-ППГ-1000, синтезированный с использованием триэтаноламина (ТЭА), *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля с ММ=1000 (ППГ-1000) представляет собой разветвленное соединение, в котором из-за неполной этерификации ОФК триэтаноламином и полиоксипропиленгликолем-1000 присутствуют фосфат-ионы. Иономерная природа АЭФК-ППГ-1000-ПУ явилась обоснованием для их изучения в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов.

Целью настоящей работы является синтез полиуретановых первапорационных мембранных материалов на основе аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты.

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

[1] Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of *orto*-phosphoric acid / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Advances. - 2019. - Vol. 9. - № 32. - PP. 18599-18608

- Исследование влияния содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ППГ-ПУ и условий синтеза на надмолекулярную организацию, физико-механические свойства и паропроницаемость получаемых полиуретанов.

- Синтез аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты и полиуретанов на их основе с использованием полиоксидиленгликоля с ММ=400 (ПЭГ-400).

- Исследование физико-механических, термических, диффузионных свойств и пермеационных характеристик получаемых полиуретанов.

Объектами исследования явились АЭФК, полученные с использованием ТЭА, ОФК, ППГ с ММ=400, 1000, 2000 (ППГ-400, ППГ-1000, ППГ-2000) и ПЭГ-400. При синтезе АЭФК использовались различные мольные соотношения [ТЭА]:[ОФК]:[ППГ-1000/ПЭГ-400]. При мольном соотношении [ТЭА]:[ОФК]:[ППГ-1000]=1:(3–6):6 получали соответственно АЭФК-3-ППГ-1000, АЭФК-4-ППГ-1000, АЭФК-5-ППГ-1000, АЭФК-6-ППГ-1000, а при [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:(3–5):6 получали соответственно АЭФК-3-ПЭГ-400, АЭФК-4-ПЭГ-400, АЭФК-5-ПЭГ-400. Эфиры *орто*-фосфорной кислоты ЭФК-(3–9)-ППГ-1000, полученные с использованием триэтиламина (ТЭЛА) при мольных соотношениях [ТЭЛА]:[Н₃РО₄]:[ППГ-1000]=1:(3–9):6 и полиуретаны ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ на их основе. Композитные мембраны с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов.

Методология и методы исследования. Для изучения химической структуры синтезируемых аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты использовались методы ¹Н ЯМР, ³¹Р ЯМР и ИК-спектроскопии. Размеры частиц АЭФК устанавливали с использованием динамического светорассеивания. Для изучения вязкости и плотности использован вискозиметр Stabinger SVM 3000. Поверхностно-активные свойства АЭФК измерялись с использованием метода подсчета капель. Для изучения термического поведения АЭФК-ПУ использовались методы ТМА, ДМА и ТГА. Физико-механические свойства АЭФК-ПУ устанавливались по соответствующим ГОСТ. Морфология поверхности АЭФК-ПУ изучена с использованием атомно-силовой микроскопии. Паропроницаемость АЭФК-ПУ измерялась с использованием ASTM E 96-80B, а водопоглощение - по ГОСТ 4650-2014. Пермеационные характеристики композитных мембран исследовались на экспериментальной лабораторной установке.

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

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые на основе аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной и гидрофобной природы получены паропроницаемые и пермеационные

мембранные материалы. Установлено, что диффузия молекул воды возрастает с увеличением содержания фосфат-ионов в составе полиуретанов на основе аминоксифиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием полиоксипропиленгликоля и обусловлена их кластеризацией. Благодаря гидрофильности полиоксиэтиленгликоля, присутствию в составе полиуретанов на основе синтезированных с его использованием аминоксифиров *орто*-фосфорной кислоты фосфат-ионов и их ассоциативному связыванию с непрореагировавшей *орто*-фосфорной кислотой, усиливается диффузия молекул воды в таких полиуретанах и достигаются значительно более высокие значения паропроницаемости и индекса первапорационного разделения.

Теоретическая значимость работы. Показана возможность направленного влияния на надмолекулярную организацию и диффузионные характеристики полиуретанов на основе аминоксифиров *орто*-фосфорной кислоты путём усиления их ионогенности и гидрофильности.

Практическая значимость работы заключается в том, что использование при изготовлении композитных первапорационных мембран фосфорорганических полиуретановых иономеров в качестве селективного слоя позволяют получить высокопроизводительные мембраны для обезвоживания водно-спиртовых растворов.

Положения, выносимые на защиту:

- Влияние содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ и условий синтеза исследуемых полиуретанов на их надмолекулярную структуру, физико-механические и диффузионные свойства.

- Полиоксиэтиленгликоль-400 в синтезе аминоксифиров *орто*-фосфорной кислоты, особенности формирования структуры АЭФК-ПЭГ-400 и полиуретанов на их основе.

- Характеристики полиуретановых первапорационных мембранных материалов на основе аминоксифиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной и гидрофобной природы.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях: XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2020; Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020», Москва, 2020; The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», Saint Petersburg, 2021; Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, Казань, 2021; XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик, 2021; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Москва, 2021; XIX Международная Конференция по Химии и Физикохимии Олигомеров, Черноголовка, 2022; XV Юбилейная всероссийская научная

конференция (с международным участием), МЕМБРАНЫ-2022, Москва, 2022; XVI Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, Санкт-Петербург, 2022; XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик, 2023.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-19-00136, программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере № 15433ГУ/2020 от 22.06.2020.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 23 научных публикациях, в том числе 2 статьях, индексируемых в системе WoS, 6 статьях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 2 патентах Российской Федерации и 13 тезисах докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора состоит в проведении синтеза фосфорорганических полиолов и полиуретановых плёночных материалов на их основе, разработке композитных первапорационных мембран, проведении испытаний, анализе полученных данных, подготовке статей и докладов к научным конференциям.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы (162 наименований). Работа изложена на 129 страницах, включает 9 таблиц и 60 рисунков.

Автор выражает благодарность к.х.н. Сазонову Олегу Олеговичу, доценту кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ» за помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов экспериментальной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Мембраны на основе АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ

Пленочные образцы АЭФК-ППГ-1000-ПУ были получены как путем отлива их из растворов уретанобразующей системы, так и непосредственно из расплава, то есть без использования растворителя. Было установлено, что содержание нелетучих компонентов (С.О.) в составе растворов уретанобразующей системы оказывает значительное влияние на паропроницаемость получаемых пленочных материалов.

АЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученные при С.О.=60 мас.%, проявляют низкие степень набухания в воде и коэффициент паропроницаемости (WVP). Начиная с содержания С.О.=70 мас.% паропроницаемость заметно возрастает, увеличиваясь в 2,5 раз при С.О.=100 мас.% (рис. 1). При этом наблюдается некоторый рост водопоглощения образцов.

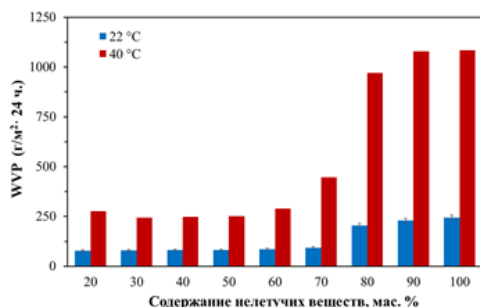


Рисунок 1 – Коэффициенты паропроницаемости (WVP) для АЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных при различном содержании нелетучих веществ (С.О.)

На коэффициенты паропроницаемости образцов значительное влияние оказывает также мольная доля ОФК при синтезе АЭФК (рис. 2), увеличение которой в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ ведет к повышению содержания ионогенных групп.

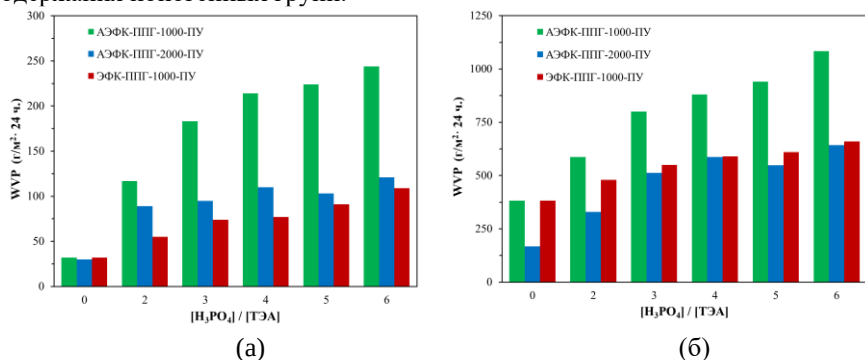


Рисунок 2 – Значения WVP для АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ и ЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.=100 мас.% и различном мольном соотношении $[H_3PO_4]/[TЭА]$. Измерения проводили при 22 °C (a) и 40 °C (б)

Для обоснования ключевой роли ионогенных групп в возникновении паропроницаемости АЭФК-ППГ-1000-ПУ были исследованы полиуретаны неиономерной природы (ЭФК-ППГ-1000-ПУ), полученные на основе эфиров ОФК, не содержащих ионогенных групп (ЭФК) [1]. Согласно рисунку 2, паропроницаемость ЭФК-ППГ-1000-ПУ также повышается с увеличением содержания ОФК в составе ЭФК. Однако, сами значения коэффициента паропроницаемости оказались ниже более чем в два раза в сравнении с пленочными образцами АЭФК-ППГ-1000-ПУ.

Для того, чтобы подтвердить определяющую роль содержания ионогенных групп в проявлении тонкопленочными образцами АЭФК-ППГ-1000-ПУ паропроницаемости, были синтезированы полиуретаны с

использованием ППГ с ММ=2000 (АЭФК-ППГ-2000-ПУ). Посылком для такого подхода явилось предположение о том, что более высокая ММ молекул ППГ-2000 относительно ППГ-1000 влечет соответствующее уменьшение содержания в составе АЭФК-ППГ-2000-ПУ иономерных структур в сравнении с АЭФК-ППГ-1000-ПУ. Увеличение молекулярной массы ППГ с 1000 до 2000 привело к уменьшению коэффициента паропроницаемости для АЭФК-ППГ-2000-ПУ относительно АЭФК-ППГ-1000-ПУ. Исследования закономерностей изменения коэффициента паропроницаемости позволили установить, что значения WVP заметно возрастают как с ростом содержания в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ ионогенных групп, так и с ростом содержания нелетучих веществ в уретанобразующей системе.

Таблица 1 – Обезвоживание смеси изопропанол – вода с использованием первапорационных мембран с селективным слоем на основе АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ

Полиуретан	Концентрация воды в пермеате, мас. %	Поток пермеата, г/м ² ч	Коэффициент разделения	Показатель первапорационного разделения, г/м ² ч
Температура 60 °С				
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	83.0	1800	28	48.6
АЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	82.0	2551	26	56.3
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	81.1	2655	24	74.3
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	79.1	2853	21	57.1
Температура 40 °С				
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	84.4	880	51	44,0
АЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	83.2	1021	49	49,0
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	82.8	1145	52	58.4
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	80.9	1250	45	52.8

Для изготовления первапорационных мембран для обезвоживания изопропанола в качестве селективного слоя были использованы АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ, полученные при С.О.=100 мас.%. Согласно результатам, приведенным в таблице 1, полиуретановые мембраны проявляют высокую производительность и показатель первапорационного разделения (PSI), возрастающие с повышением содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ.

Для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.=100 мас.% наблюдается два релаксационных перехода на кривых ТМА и ДМА.

Малоинтенсивный релаксационный переход начинается при 50 °С, высокоинтенсивный переход начинается при 100-130 °С (рис. 3). Для АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.=60 мас.% переходы, обусловленные разрушением надмолекулярных образований в этой температурной области не наблюдаются. Судя по более высокой термостойкости образцов АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.=100 мас.%, в сравнении с АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, полученными при С.О.=60 мас.% можно сделать вывод, что надмолекулярные структуры, разрушающиеся при 100-130 °С, представляют собой кластеры, возникающие в результате объединения фосфат-ионов в матрице АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ.

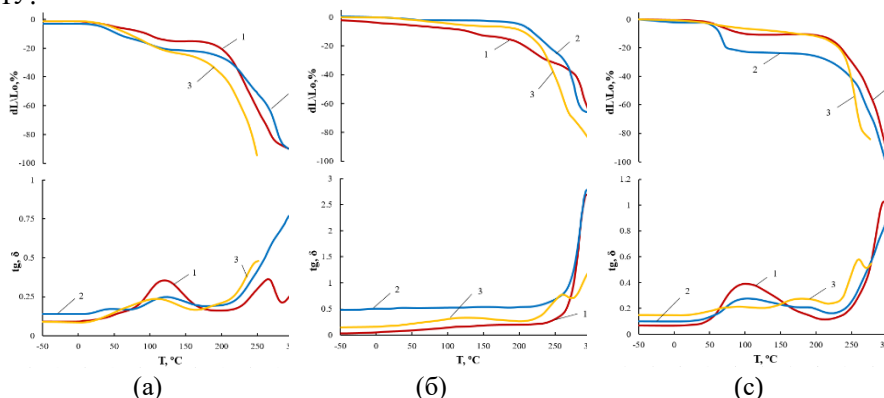


Рисунок 3 – Кривые ТМА и ДМА (tg, δ) для АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ (1), АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ (2), АЭФК-9-ППГ-1000-ПУ (3) полученных при С.О.=100 мас.% (а) С.О.=60 мас.% (б), ЭФК-3-ППГ-1000-ПУ (1), ЭФК-6-ППГ-1000-ПУ (2), ЭФК-9-ППГ-1000-ПУ (3) полученных при С.О.=100 мас.% (с).

То, что повышение при получении АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ содержания С.О. до 100 мас.% приводит к процессам кластеризации фосфорорганической иономерной составляющей, схематически представленной на рисунке 4, подтверждают также данные ТГА анализа.

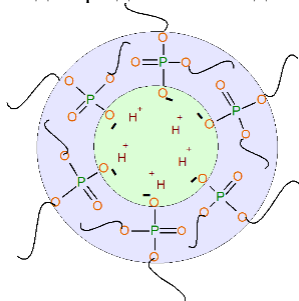


Рисунок 4 – Кластерные структуры в АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ

Так, АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, полученные при С.О.=100 мас.% оказались заметно более термостабильными в сравнении с АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, полученными при С.О.=60 мас.%. Предположение о кластеризации иономерных фосфорорганических структур в АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ подтверждают также данные ТГА, полученные для ЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, не содержащих в своем составе ионогенных групп. В этом случае повышение С.О. от 60 до 100 мас.% при получении ЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, приводит к менее заметному повышению термостабильности образцов.

В случае ЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ образуются полифосфатные структуры. Более низкая температура релаксационных переходов для ЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ (находится в области 50 °С) в сравнении с АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ (находится в области 100 °С) обусловлена отсутствием в их составе фосфат-ионов, объединяющихся при кластеризации посредством ионных взаимодействий (рис. 3). Для ЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ интенсивность релаксационных переходов зависит от содержания ОФК в составе ЭФК в большей степени в сравнении с АЭФК. Это обстоятельство подтверждает сделанные выводы. Так, в случае ЭФК-3-ППГ-1000-ПУ содержание полифосфатов ещё незначительное, а в ЭФК-9-ППГ-1000-ПУ настолько высокое, что эти структуры занимают уже достаточно большое для участия в агломерации пространство.

Для подтверждения того, что кластеризация фосфат-ионов является решающим фактором повышения паропроницаемости АЭФК-(3-9)-ППГ-1000-ПУ, в состав АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ был введён 2-метилимидазол (МИА), затем были синтезированы соответствующие АЭФК-6-ППГ-1000-МИА-ПУ (рис. 5) и исследована их паропроницаемость.

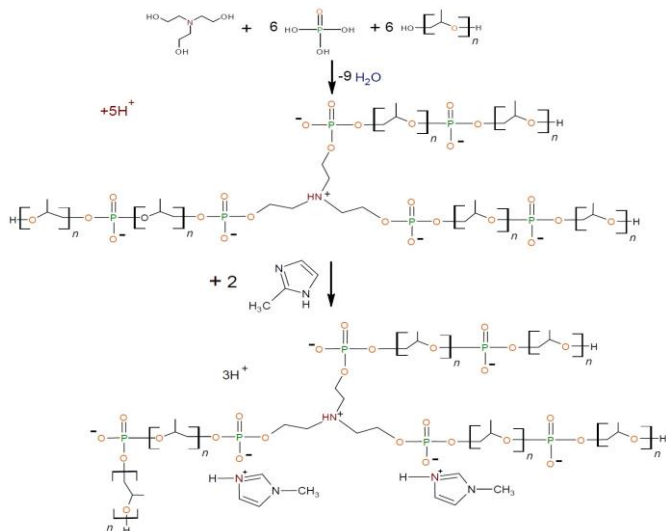


Рисунок 5 – Схема синтеза АЭФК-6-ППГ-1000-МИА

В сравнении с протоном, 2-метилимидазол имеет несравнимо большие размеры. Вследствие этого, здесь представляется затруднительным возникновение условий для кластеризации фосфат-ионов. Действительно, для АЭФК-ППГ-1000-МИА-ПУ наблюдается значительное понижение значений WVP с увеличением в составе таких полиуретанов содержания МИА.

3. Мембраны на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ

Гидрофобность ППГ-1000 явилась одной из основных причин кластеризации гидрофильных фосфат-ионов и образования протонпроводящих каналов. В связи с этим представляло интерес заменить ППГ-1000 на гидрофильный полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ). В данном исследовании в этом качестве был выбран ПЭГ с ММ=400 (ПЭГ-400).

В связи с особенностями формирования АЭФК-ПЭГ-400-ПУ плёночные образцы при С.О.=100 мас.% не были получены. Для исследований паропроницаемости и первапорационного разделения водно-спиртовых растворов, согласно предварительному тестированию, наиболее приемлемыми оказались образцы, синтезированные при С.О.=80 мас.%. Согласно данным, приведённым на рисунке 6, паропроницаемость плёночных образцов АЭФК-ПЭГ-400-ПУ возросла более, чем в три раза в сравнении с АЭФК-ППГ-1000-ПУ. При этом, наиболее высокие значения паропроницаемости наблюдаются для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ.

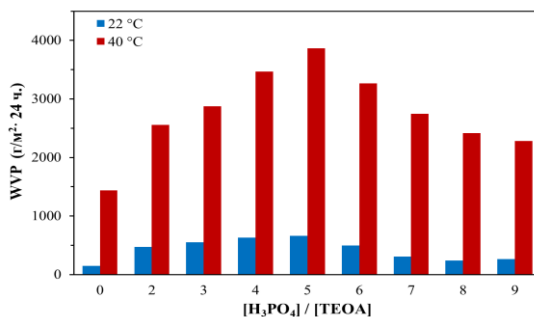


Рисунок 6 – Коэффициенты паропроницаемости для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ, полученных при различном мольном соотношении [ОФК]:[ТЭА]

Повышение значений паропроницаемости сопровождается значительным ростом первапорационных характеристик АЭФК-ПЭГ-400-ПУ в сравнении с АЭФК-ППГ-1000-ПУ (табл. 2). Аналогично росту коэффициента паропроницаемости от АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ до АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ, в этом же ряду наблюдается значительное повышение значений производительности мембран. С повышением температуры первапорационного разделения рост значений производительности мембран сопровождается закономерным понижением значений селективности. Однако, во всех случаях наблюдаются высокие значения показателя

первапорационного разделения (PSI). Наиболее высокие значения PSI достигаются для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ. Следует отметить, что значения PSI сопоставимы с PSI, достигнутыми для наиболее эффективных в настоящее время полимерных первапорационных мембран.

Таблица 2 – Обезвоживание смеси изопропанол – вода, с использованием первапорационных мембран с селективным слоем на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ

Полиуретан	Концентрация воды в пермеате, мас. %	Поток пермеата, г/м ² ч	Коэффициент разделения	Показатель первапорационного разделения, г/м ² ч
АЭФК-3-ПЭГ-ПУ	96,39	653	151	98.0
	92,70	1859	72	132.0
АЭФК-4-ПЭГ-ПУ	96,34	805	148	118.3
	92,58	2298	71	161.0
АЭФК-5-ПЭГ-ПУ	90,86	2039	56	112.2
	90,55	3734	54	197.9

Для объяснения столь значимых различий в эффективности транспорта воды сквозь мембраны с селективным слоем на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ и АЭФК-ППГ-1000-ПУ были проведены сравнительные исследования поверхностно-активных свойств АЭФК-ПЭГ-400, АЭФК-ППГ-400 и АЭФК-ППГ-1000/2000, использованных для синтеза соответствующих ПУ. Согласно исследованиям поверхностно-активных свойств, АЭФК-ППГ-1000 проявляет более высокую склонность к мицеллообразованию в сравнении с АЭФК-ПЭГ-400.

Анализ закономерностей изменения значений вязкости и плотности аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты подтвердил выводы о том, что природа используемых олигоэфирдиолов оказывает влияние на надмолекулярную организацию соответствующих АЭФК.

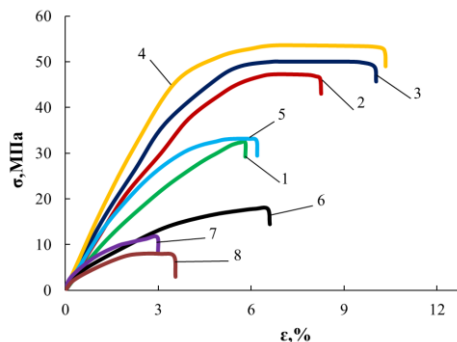


Рисунок 7 – Кривые напряжение – деформация для АЭФК-2-ПЭГ-400-ПУ (1), АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ (2), АЭФК-4-ПЭГ-400-ПУ (3), АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (4) АЭФК-6-ПЭГ-400-ПУ (5), АЭФК-7-ПЭГ-400-ПУ (6), АЭФК-8-ПЭГ-400-ПУ (7), АЭФК-9-ПЭГ-400-ПУ (8)

Высокая прочность (рис. 7) и термостабильность, характерные для АФЭК-ПЭГ-400-ПУ, делают такие полиуретаны перспективными мембранными материалами для первапорационного разделения смесей изопропанол – вода.

На особенности морфологии поверхности плёночных образцов АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ значительное влияние оказывает способ их формирования. Так, при отливке АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ с использованием растворной технологии (рис. 7а) на поверхности образца наблюдается выраженная глобулярная морфология, которая заметно изменяется при получении АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ непосредственно из реакционной массы без использования растворителя (рис. 8б).

Морфология поверхности АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ значительно отличается от АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ. Для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ наблюдаются кратеры, внутренняя поверхность которых имеет собственную морфологию (рис. 8с).

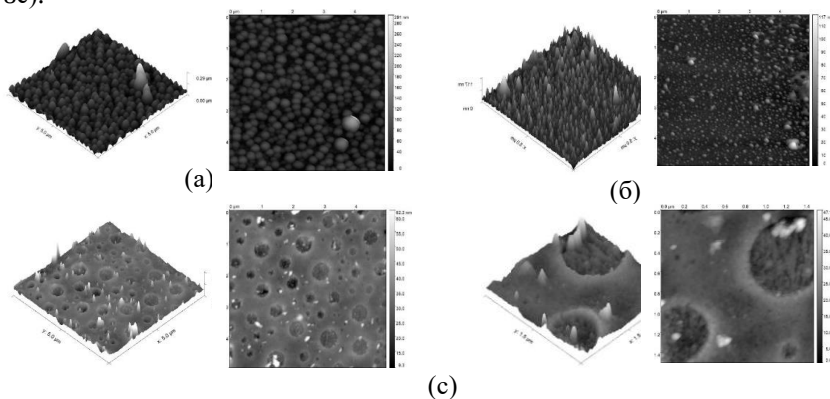


Рисунок 8 – Изображения АСМ для АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, полученного из раствора (С.О.=60 мас.%) (а), АЭФК-6 ППГ-1000-ПУ, полученного без использования растворителя (б), для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (с)

4. Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК, ПЭГ / ППГ

Исследования кинетических закономерностей синтеза АЭФК-ППГ-1000 были проведены в широком температурном диапазоне. Судя по рисункам 9 и 10, реакция этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем-1000 может протекать и при относительно низких температурах. Для проведения исследований был выбран процесс получения АЭФК-6-ППГ-1000. Согласно рисунка 9, повышение температуры приводит к закономерному увеличению константы скорости реакции этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем-1000 и ТЭА. При достижении $T_{\text{синт.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ дальнейшее повышение температуры не сопровождается увеличением константы скорости реакции.

Результаты кинетического анализа подтверждают также и данные анализа спектров ^{31}P ЯМР. С использованием спектроскопии ^{31}P ЯМР было также установлено, что с повышением температуры синтеза АЭФК-6-ППЭГ-1000 в их структуре растёт содержание полифосфатных структур.

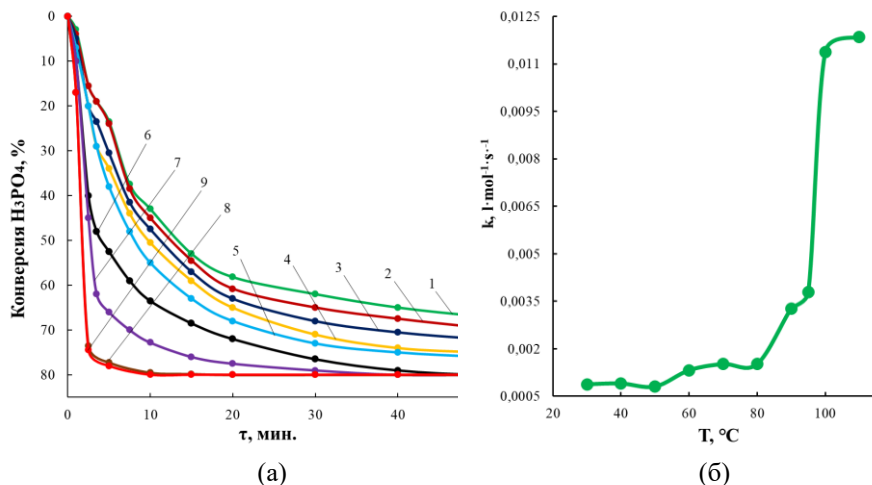


Рисунок 9 – Изменение конверсии ОФК в процессе синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 при $T = 40$ (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5), 90 (6), 95 (7), 100 (8), 110 (9) °C (а) и температурная зависимость начальной константы скорости реакции синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 (б)

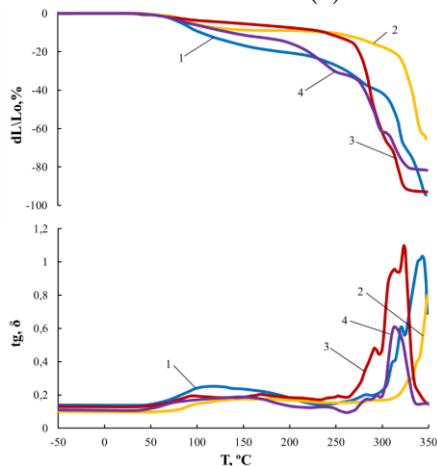


Рисунок 10 – Кривые ТМА (dL/L_0 , %) и ДМА ($\text{tg } \delta$) для АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ на основе АЭФК-6-ППГ-1000, полученных при 40 (1), 70 (2), 90 (3), 110 (4) °C

Структура АЭФК-6-ППЭГ-1000, определяемая температурой его синтеза, влияет и на термомеханическое поведение соответствующих АЭФК-6-ППЭГ-1000-ПУ (рис. 10). Наличие непрореагировавшей ОФК в составе АЭФК-6-ППГ-1000, полученного при 40 °C, приводит к некоторой

пластификации соответствующего АЭФК-6-ПЭГ-1000-ПУ, которая отражается в значительно более выраженном релаксационном переходе в области 80-100 °С в сравнении с АЭФК-6-ПЭГ-1000-ПУ на основе АЭФК-6-ППГ-1000, полученного при 70 °С. При повышении температуры синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 до 110 °С образующиеся в этих условиях полифосфаты способствуют снижению термостойкости АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ.

5. Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК и ПЭГ-400

Согласно анализу ИК-спектра, ОФК вступает в реакцию этерификации полиоксипропиленгликоля-400 в системе ТЭА – ОФК – ПЭГ-400. Были также проведены измерения конверсии ОФК в процессе синтеза АЭФК-ПЭГ-400. Изменяемыми величинами явились мольный избыток ОФК и ПЭГ-400 относительно ТЭА в соотношении [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]. Изменялась также температура синтеза. Было установлено, что повышение мольной доли ПЭГ-400 ведёт к росту конверсии ОФК. Оказалось, что температурный режим синтеза от $T=40$ °С до $T=100$ °С приводит к увеличению конверсии ОФК от 29% до 40%. При дальнейшем повышении температурного режима синтеза до $T=110$ °С конверсия ОФК уже превышает 50% (рис. 11).

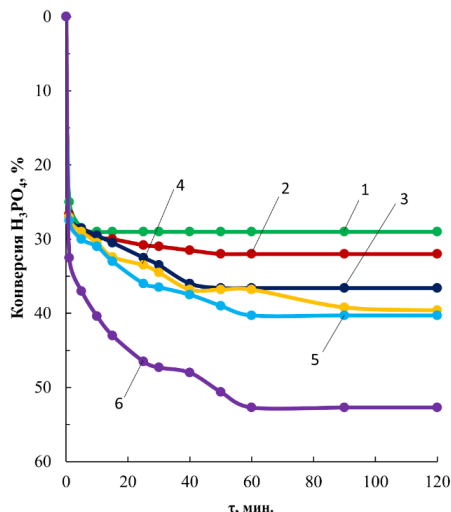


Рисунок 11 – Временные зависимости конверсии ОФК для реакционных систем на основе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:6. $T_{\text{синтеза}} = 40$ (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6) °С

Было установлено, что закономерности расходования фосфорноокислых групп в процессе взаимодействия в системах [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] и [ТЭА]:[ОФК]:[ППГ-1000] заметно различаются. Так, для АЭФК-6-ППГ-1000 характерна высокая конверсия ОФК. В случае системы ТЭА – ОФК – ПЭГ-400 реакция идёт с более высокой скоростью, но для систем на основе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:3:3, 1:3:6 и 1:5:6 конверсия ОФК уже на первой минуте реакции практически выходит на плато и

составляет от 27 до 33,5%. С увеличением мольного соотношения [ПЭГ-400]:[ТЭА] с 6 до 8 значения конверсии ОФК уменьшаются с 36% до 22%, а при последующем повышении соотношения [ПЭГ-400]:[ТЭА] с 8 до 20 конверсия ОФК растёт до 46%.

Результаты кинетических исследований позволяют сделать вывод о том, что ПЭГ-400 аналогично ППГ-1000 принимает участие в каталитически активированной третичным амином реакции этерификации ОФК. Для системы ТЭА – ОФК – ПЭГ-400 возможно взаимодействие по схеме, приведённой на рисунке 12, согласно которой ОФК одновременно участвует в реакции этерификации с ТЭА и ПЭГ-400. После полного вовлечения ТЭА в реакцию этерификации, избыток ОФК не реагирует с терминальными гидроксильными группами АЭФК-ПЭГ-400 и оставшимся количеством ПЭГ-400.

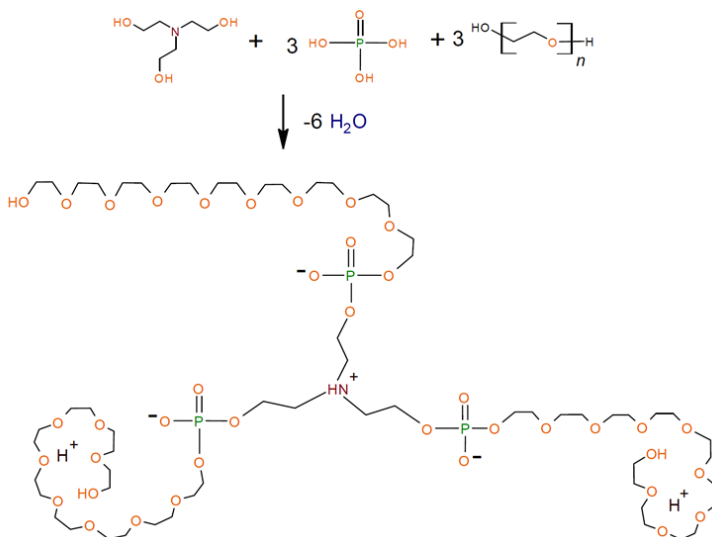


Рисунок 12 – Схема синтеза АЭФК-ПЭГ-400

При построении химической структуры АЭФК-ПЭГ-400, приведённой на рисунке 12, учитывалась возможность отрыва протона от оставшейся в непрореагировавшем состоянии фосфорнокислой группы. Отрыв протона может происходить благодаря способности макроцепи ПЭГ-400 сворачиваться в краун-конформацию и захватывать в сформированную полость протон.

Закономерности изменения значений плотности АЭФК-(3-9)-ПЭГ-400 и их поверхностного натяжения позволяют судить о возможности непрореагировавшей ОФК встраиваться в структуру АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 за счёт специфических ассоциативных взаимодействий. Так, для АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 в отличие от АЭФК-(3-6)-ППГ-1000 с увеличением мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА] поверхностное натяжение растёт. То есть,

повышение мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА] не ведёт к возрастанию содержания ионогенных групп в составе АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400. Однако, при этом наблюдается заметное возрастание плотности АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 с ростом мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА].

Плотность АЭФК-6-ПЭГ-400 при мольном соотношении [ОФК]:[ТЭА] ≥ 5 начинает резко возрастать аналогично закономерностям роста плотности раствора ОФК в воде с ростом содержания ОФК. Возрастание плотности ОФК обусловлено сильным ассоциативным взаимодействием, характерным для *орто*-фосфорной кислоты.

Таким образом, для АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 характерно образование структуры, приведённой на рисунке 12. Благодаря особенностям строения АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 *орто*-фосфорная кислота вовлекается в формирование устойчивых ассоциатов в матрице АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400.

В подтверждение сделанных выводов были произведены измерения размера частиц АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 в воде и в ацетоне (рис. 13). Размеры частиц максимальны для АЭФК-4-ПЭГ-400 вследствие того, что всё количество ОФК прореагировало с ТЭА. Остатки ОФК прочно ассоциированы со структурой АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400. Судя по относительно большим размерам АЭФК-4-ПЭГ-400, *орто*-фосфорная кислота ещё остаётся в её структуре и не диффундирует в воду. Размеры АЭФК-5-ПЭГ-400, полученного с более высоким содержанием ОФК в сравнении с АЭФК-4-ПЭГ-400, уменьшаются благодаря тому, что часть не прореагировавшей ОФК перестаёт удерживаться ассоциативными взаимодействиями в структуре АЭФК-5-ПЭГ-400 и переходит в окружающую её водную среду.

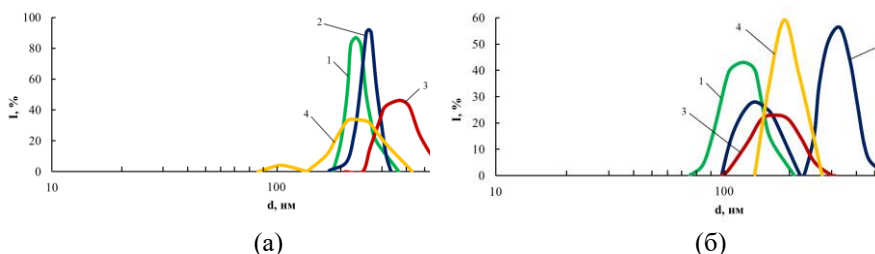


Рисунок 13 – Распределение по размерам частиц ПЭГ-400 (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3) и АЭФК-5-ПЭГ-400 (4) в водной среде (а) и в среде ацетона (б)

Дальнейшие исследования были связаны с использованием спектроскопии ^1H ЯМР и ^{31}P ЯМР. На спектрах ^1H ЯМР (рис. 14а) для ОФК проявляется один узкий резонансный сигнал на протонах с химическим сдвигом $\delta=4.7$ м.д. Для АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 сигнал протонов фосфорнокислых групп смещается с $\delta=7$ м.д. для АЭФК-3-ПЭГ-400 до $\delta=8$ м.д. для АЭФК-5-ПЭГ-400. Для АЭФК-4-ПЭГ-400 и АЭФК-5-ПЭГ-400 этот сигнал

расширяется за счёт его расщепления. С увеличением мольной доли ОФК при синтезе АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 наблюдается также изменение формы и смещение в более слабое поле (на 0.5 м.д.) малоинтенсивных резонансных сигналов с химическим сдвигом $\delta=3.7$ м.д., соответствующих протону в составе гидроксильных групп ПЭГ-400. Анализ ^1H ЯМР спектров позволяет подтвердить сделанный ранее вывод о том, что *орто*-фосфорная кислота перестаёт существовать в составе аминоэфиров ОФК в исходном состоянии. Фосфат-ионы в составе АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 вовлекают в ассоциативные взаимодействия непрореагировавшие молекулы ОФК. Смещение сигнала протонов в область слабого магнитного поля с наибольшей вероятностью является следствием их захвата полостью, сформированной открыто-цепным аналогом краун-эфира, которым является ПЭГ-400 в соответствии со схемой, приведённой на рисунке 12.

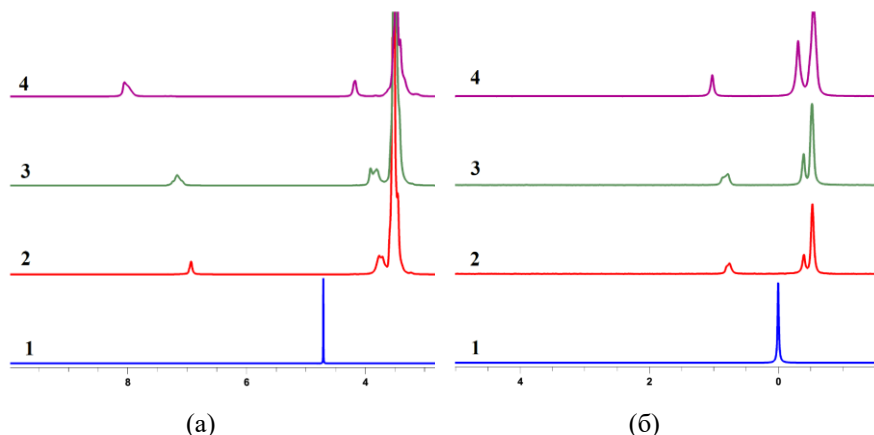


Рисунок 14 – Спектры ^1H ЯМР (а) и спектры ^{31}P ЯМР (б) для ОФК (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3), АЭФК-5-ПЭГ-400 (4)

На ^{31}P ЯМР спектрах (рис. 14б) АЭФК-(3–4)-ПЭГ-400 наблюдаются интенсивные резонансные сигналы ядер ^{31}P при $\delta = -1.4$ м.д. в составе ОФК и слабые сигналы, соответствующие ^{31}P в составе фосфат-ионов при $\delta = -1.5$ м.д. Результаты кинетических исследований, согласно которым в процессе синтеза АЭФК-(3–4)-ПЭГ-400 наблюдается относительно низкая конверсия фосфорнокислых групп подтверждается также низкой интенсивностью сигналов в области $\delta = 0.7$ м.д., соответствующих связи Р-О-С. По мере повышения содержания ОФК до АЭФК-5-ПЭГ-400 сигнал, соответствующий связи Р-О-С смещается до $\delta = 1.0$ м.д. Происходит также смещение сигналов, соответствующих ^{31}P в составе фосфат-ионов в более сильное поле, а сигнала ядер ^{31}P в составе ОФК в более сильное поле. Такое смещение сигналов и их расщепление в области $\delta = 0.7$ м.д. отражает вовлечение ОФК не только в химические, но и в специфические ассоциативные взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основе аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной (АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400) и гидрофобной (АЭФК-(3-6)-ППГ-1000) природы, получены полиуретановые иономеры в качестве селективного слоя первапорационных мембран. Установлено, что паропроницаемость и индекс первапорационного разделения для смесей изопропанол – вода возрастают с увеличением ионогенных групп в составе АЭФК-(3-6)-ППГ-1000-ПУ и связаны с кластеризацией фосфат-ионов.
2. Изучена реакция этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем-1000 в широком температурном интервале в присутствии третичных аминов. Показано, что реакция протекает при относительно низких температурах, повышение температуры до 100 °С ведёт к преимущественному образованию полифосфатов.
3. Установлено, что содержание нелетучих компонентов в составе растворов уретанобразующей системы на основе АЭФК-6-ППГ-1000 и ПИЦ оказывает значительное влияние на надмолекулярную организацию, морфологию поверхности, физико-механические свойства и паропроницаемость полиуретанов.
4. Показано, что благодаря гидрофильности полиоксиэтиленгликоля-400 и присутствию в составе АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400-ПУ ионогенных групп усиливается диффузия молекул воды и достигаются значительно более высокие значения паропроницаемости и индекса первапорационного разделения для АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400-ПУ в сравнении с АЭФК-(3-6)-ППГ-1000-ПУ. Полиуретановые мембраны проявляют высокую производительность, возрастающую с повышением содержания ионогенных групп в их составе.
5. Установлено, что склонность к образованию мицеллярных структур для АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 заметно понижается с повышением мольной доли ОФК при их синтезе. Непрореагировавшая *орто*-фосфорная кислота может образовывать ассоциаты с фосфат-ионами в структурах АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400 и АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400-ПУ.
6. Высокие прочность и термостабильность, характерные для АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400-ПУ, делают такие полиуретаны перспективными материалами в качестве селективного слоя композитных мембран, используемых для первапорационного разделения смесей изопропанол – вода.

Перспективным направлением дальнейших работ является модификация структуры аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты для усиления их ионогенности и диффузионных характеристик.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях,
рекомендованных для размещения материалов диссертаций

1. Davletbaeva, I.M. Organophosphorus polyurethane ionomers as water vapor permeable and pervaporation membranes / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, **I.N. Zakirov**, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin // Polymers. – 2021. – Vol. 14. – № 19. – P. 1442. Q1.
2. Davletbaeva, I.M. Catalytic Etherification of *ortho*-Phosphoric Acid for the Synthesis of Polyurethane Ionomer Films / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, **I.N. Zakirov**, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 16. – P. 3295. Q1.
3. Сазонов, О.О. Термочувствительные паропроницаемые полиуретаны на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, Р.С. Давлетбаев, А.А. Коробкина, М.И. Сидорова, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 1. С. 37-40.
4. Сазонов, О.О. Влияние реакционных условий на свойства фосфорорганических полиуретановых иономеров / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, А.А. Коробкина, А.В. Латул, А.Р. Сайфиева, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 22. – № 1. С. 67-70.
5. Сазонов, О.О. Паропроницаемые полиуретаны на основе разветвленных фосфорорганических соединений / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, Р.С. Давлетбаев, И.Г. Ахметов, Н.А. Мельников, И.М. Давлетбаева // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 67. – № 7. С. 69-74.
6. Сазонов, О.О. Влияние температуры синтеза аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты на свойства полиуретановых иономеров на их основе / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, Р.С. Давлетбаев, Н.М. Панов, И.М. Давлетбаева, С.В. Ефимов, В.В. Клочков // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 11. С. 77-81. К3
7. Сазонов, О.О. Исследование гидрофобно-гидрофильных взаимодействий третичных аминов с полиоксипропиленгликолем / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, А.Р. Давлетбаева, И.М. Мухамедеев, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 10. С. 77-82. К3
8. Сазонов, О.О. Исследование реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, Р.С. Давлетбаев, Н.М. Панов, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 10. С. 88-91. К3

Патенты

9. Пат. RU 2753406, С1 Российская Федерация. Асимметричная полимерная пермеационная мембрана / Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., **Закиров И.Н.**, Давлетбаев Р.С., Клинов А.В., Малыгин А.В., Фазлыев А.Р. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 20211100400, заявл. 01.11.2021, опубл. 16.08.2021. Бюл. 20.

10. Пат. RU 2767054, С1 Российская Федерация. Способ получения полиуретановой композиции для изготовления паропроницаемой мембраны / **Закиров И.Н.**, Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Давлетбаева Р.С. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 2021117918, заявл. 21.06.2021, опубл. 16.03.2022. Бюл. 8.

Тезисы докладов, труды и материалы конференций

11. Сазонов, О.О. Паропроницаемые мембраны на основе фосфорорганических полиуретановых иономеров / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, А.А. Низамов, З.З. Файзулина, А.А. Коробкина, И.М. Давлетбаева // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXVI Всероссийской конференции. – 2020. – С. 176-177.

12. Сазонов, О.О. Полиуретановые иомеры на основе аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты в качестве паропроницаемых мембран / О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, А.Р. Давлетбаева, А.А. Коробкина, И.М. Давлетбаева // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020»: сборник тезисов. – 2020. – С. 157.

13. **Закиров, И.Н.** Паропроницаемые плёночные материалы на основе фосфорорганических полиуретановых иономеров / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.А. Коробкина, А.В. Латул // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых: сборник тезисов докладов. – 2021. – С. 2-4.

14. Давлетбаева, А.Р. Термическое поведение фосфорорганических полиуретановых паропроницаемых мембран / А.Р. Давлетбаева, **И.Н. Закиров**, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 69.

15. **Закиров, И.Н.** Первапорационные мембраны на основе фосфорсодержащих иономерных полиолов / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, А.В. Малыгин // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 85.

16. **Zakirov, I.N.** Organophosphate polyurethane membranes with thermosensitive vapor permeability / I.N. Zakirov, O.O. Sazonov, Z.Z. Faizulina, A.R. Saifieva, N.A. Melnikov, I.M. Davletbaeva // The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», Book of abstracts. – 2021. – P. 775.

17. **Закиров, И.Н.** Фосфорорганические полиуретановые мембраны с термочувствительной паропроницаемостью / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.А. Коробкина, А.В. Латул // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Секция «Химия»: материалы конференции. – 2021. – С. 1046.

18. Давлетбаева, И.М. Каталитическая этерификация *орто*-фосфорной кислоты в синтезе полиуретановых иономеров / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров** // Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – 2022. – Т. 1. – С. 50-69.
19. Давлетбаева, И.М. Каталитическая этерификация *орто*-фосфорной кислоты в синтезе полиуретановых иономеров / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров** // Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – 2022. – Т. 2. – С. 9.
20. Давлетбаева, И.М. Первапорационные мембраны на основе полиуретановых иономеров / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, **И.Н. Закиров**, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, А.В. Малыгин // Мембраны-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – 2022. – С. 35-37.
21. **Закиров, И.Н.** Этерификация *орто*-фосфорной кислоты в синтезе полиуретановых иономеров / И.Н. Закиров, О.О. Сазонов, В.А. Килькинова, И.М. Мухамадиев, И.М. Давлетбаева // 16-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием: тезисы докладов. – 2022. – С. 64.
22. Давлетбаева, А.Р. Фосфорорганические полиуретановые иомеры в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов / А.Р. Давлетбаева, **И.Н. Закиров**, О.О. Сазонов, З.М. Хисматуллин, И.М. Давлетбаева // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIX Международной научно-практической конференции. – 2023. – С. 124.
23. **Закиров, И.Н.** Мицеллярный катализ в синтезе фосфорорганических полиолов / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIX Международной научно-практической конференции. – 2023. – С. 158.