

На правах рукописи



Зарипов Ильназ Ильдарович

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

КАЗАНЬ – 2025

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

Научный консультант:

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Антипин Игорь Сергеевич

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор кафедры «Органической и медицинской химии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Амирова Лилия Миннихмедовна

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории №6 Научно-образовательного центра «Центр композитных технологий» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ»

Борисов Илья Леонидович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии» Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Защита диссертации состоится «11» февраля 2026 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

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

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

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте: www.kstu.ru/event?id=172093&id_cat=141.

Автореферат разослан _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Каримова Лиана Катибяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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-толуилendiизоцианата (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. 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

амфифильных блок-сополимеров (МИА), получаемых на основе пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО), частично терминированных калий-алкоголятными группами. В таких полимерах ПИО 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 с ММ=3000, Л4200 с ММ=4200 и Л6000 с ММ=6000) и содержанием периферийных ПЭО блоков;

- Синтез полимеров на основе МИА, 2,4-ТДИ и полиэдрального октаглицидил-силесквиоксана (GI-POSS), установление влияния содержания GI-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 силесквиоксанные 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 октаметилтетрациклосилоксана (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 (ПАО). 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 ПАО. 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 GI-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 GI-POSS создавать каркасные структуры.

4. Синтезированы новые сшиваемые изоциануратами полиорганосилоксановые блок-сополимеры (ИСБС). Показано, что надмолекулярная структура ИСБС имеет мультислойную природу, где внутреннее 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 силесквиоксановые 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 Perezтерификации посредством PSiO_2C концевых $-\text{SiOH}$ групп ИСБС. В результате происходит значительное 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 $\text{C}=\text{O}$ 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 сорбции органических реагентов (ОР).

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

Практическая значимость работы состоит в том, что ОБС, полученные с использованием 2,4-ТДИ и МИА 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 с силесквioxановыми фрагментами (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, определении способов их достижения и сравнении 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 проводилось путём измерения изотерм поверхностного натяжения.

Исследования надмолекулярной структуры синтезированных полимеров проводились с использованием атомно-силовой микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, ДМА и ТГА, измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь. Проводились измерения физико-механических и электрофизических показателей полученных полимеров. Сорбционная активность полимеров исследовалась 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 следствие инициируемого МИА раскрытия $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групп, входящих в состав 2,4-ТДИ по связи $\text{C}=\text{O}$;

- Влияние содержания периферийных ПЭО блоков в составе Л4200 на надмолекулярную организацию ОБС, морфологию их поверхности, химическое строение внутренней поверхности пустот и 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, Июкогама, 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), Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021, 2024), Международной научно-практической конференции Микитаевские чтения «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2021).

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 задач диссертационной работы, формулировании способов и методов их решения и анализе полученных результатов. При непосредственном участии автора защищены кандидатские диссертации: Мазильникова А.И., Джаббарова И.М. и Файзулиной З.З.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-43-160002), Российского научного фонда (грант № 23-23-10012), государственного задания в сфере научных исследований по заданию Министерства образования и науки РФ (проект № 4.5135.2017/8.9), программы «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 Web of Science и Scopus, 59 тезисах докладов, представленных на российских и международных научных конференциях, получено 2 патента РФ.

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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1 Синтез и исследование свойств полимеров на основе МИА и 2,4-ТДИ

Синтез и исследование амфифильных блок-сополимеров является одним из перспективных подходов для создания новых материалов. Направленное регулирование 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-толуиленизодицианата (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. Результатом раскрытия изоцианатных групп по связи $N=C$ является образование полиизоцианатов амидной природы (ПИА). 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 (ПИО). Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении полиизоцианатов ацетальной природы и их детальная характеристика.

Иницированное 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. Для этого 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-толуилendiизоцианатом 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 ПИО. При взаимодействии ППО-4000 с 2,4-толуилendiизоцианатом в широком диапазоне его мольного избытка относительно ППО-4000 (от 5 до 25) так же не наблюдается раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей, а образующийся полимер представляет собой стеклообразную массу. Было также исследовано влияние молекулярной массы блок-сополимеров пропилен- и этиленоксидов

(Л3030, Л4230 и Л6030, где ММ составляют 3000, 4200 и 6000 соответственно), 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, которые могут быть обусловлены не только присутствием активных центров анионной полимеризации, но и термодинамическими факторами.

1.1 Исследование влияния реакционных условий на закономерности взаимодействия МИА с 2,4-ТДИ

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 различное количество уксусной кислоты (УК) и воды. Предварительно было установлено, что возможность протекания полиприсоединения с участием 2,4-ТДИ и Л4230, сопровождаемая преимущественным формированием ППО блоков, определяется содержанием в составе ЭА уксусной кислоты и воды. В связи с неустойчивостью этих показателей для разных партий ЭА в качестве растворителя был использован 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 ОБС, содержащих жесткие полиизоцианатные блоки ацетальной природы, образование ОБС не наблюдалось в том случае, когда 2,4-ТДИ был заменён на монофункциональный фенилизотиоцианат (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 этилацетата влияет на возможность преимущественного образования ПИО блоков в ОБС позволило сделать предположение, что именно реакция NCO группы *орто*-положения с водой, 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 воды бралось эквивалентно содержанию в реакционной системе изоцианатных групп *орто*-положения. Количество УК и бисфенола-А (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 БФА (3), в среде ЭА (4), в среде толуола, содержащего наравне с УК и БФА экспериментально подобранные количества ТЭА и воды (5). Согласно ИК-спектрам (рис. 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 ИК- спектрах 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 при 1622 см^{-1} , которое соответствует связи $\text{C}=\text{O}$ в составе группы $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$. Это означает, что часть NCO групп, 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 наблюдается плечо при 1728 см^{-1} , характерное для карбонила в составе уретановых групп.

Наиболее интересным и ожидаемым в данном ИК-спектроскопическом анализе фактом является присутствие малоинтенсивной аналитической полосы при 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 при 1711 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 воды и ТЭА, УК и БФА в качестве сокатализаторов, наблюдается значимое уменьшение интенсивности аналитических полос при 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 и растёт интенсивность полосы при 1225 см^{-1} .

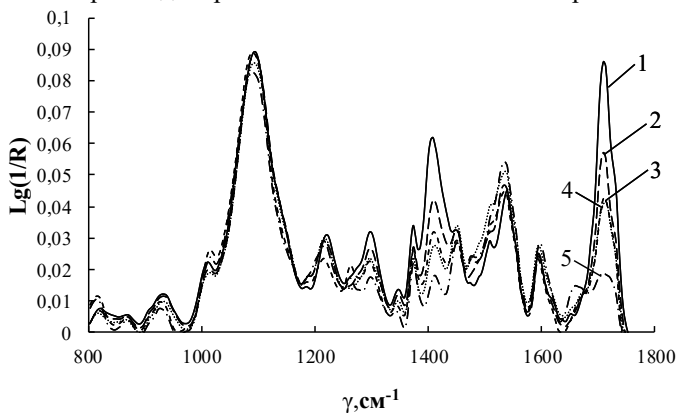


Рисунок 1 – ИК-спектры ОБС, полученных на основе $[\text{Л4230}]:[2,4\text{-ТДИ}]=1:15$ и при $T_{\text{синтеза}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Среда и использованные добавки: толуол, без добавок (1); толуол, H_2O , ТЭА (2); толуол, УК, БФА, (3); ЭА (4); толуол, УК, БФА, H_2O , ТЭА (5)

Плёночные образцы полученных полимеров были исследованы с использованием метода термомеханического анализа. Результаты ТМА анализа согласуются с данными ИК-спектроскопии. Были также проведены сравнительные исследования на основе измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь. Было выявлено, что

температурные условия являются важным фактором влияния на механизм раскрытия NCO групп 2,4-толуилنديзоцианата, инициируемого Л4230.

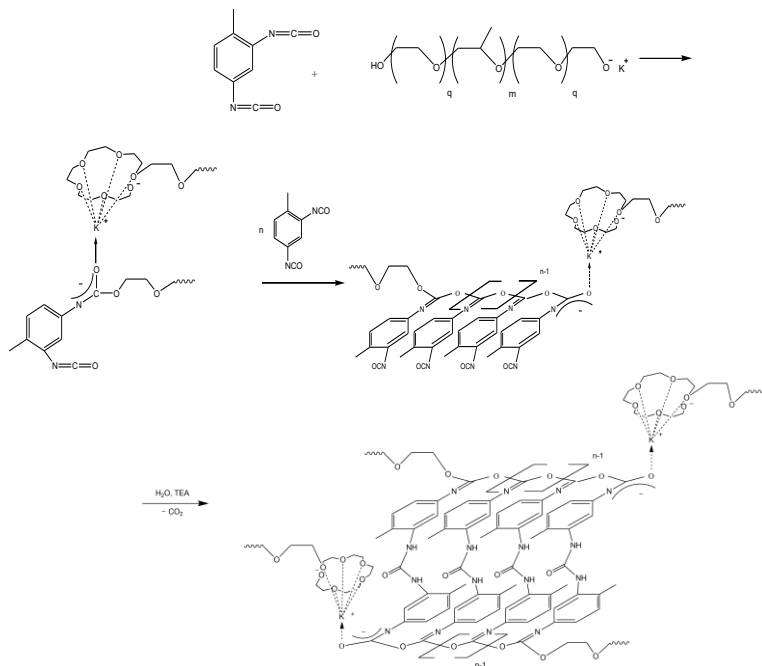


Рисунок 2 – Схема взаимодействия в реакционной системе на основе [Л4230]: [2,4-ТДИ]=1:15 в присутствии дозированных количеств H₂O и ТЭА, УК, БФА

В связи с тем, что блочные структуры полиизоцианатов ацетальной природы могут создавать элементы сопряжения с участием связи C=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 $T_{\text{син.}} = 20^\circ\text{C}$ в различных реакционных условиях. Для сравнения – значения ρ_v для полимеров, синтезированных в среде толуола достигают $1,0 \cdot 10^{14}$ Ом·см, а для образцов полимера, полученного в среде толуола в присутствии УК, БФА, ТЭА и H₂O составляют уже $1,4 \cdot 10^{11}$ Ом·см. Значения ρ_v проявляют выраженную зависимость и от температуры синтеза ОБС. Так, образец ОБС, температура синтеза которого составила 2°C , проявляет наименьшее значение ρ_v , 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.

Было также установлено, что молекулы воды под каталитическим воздействием ТЭА взаимодействуют с изоцианатными группами *орто*-положения соседствующих ПИО блоков с последующим образованием карбамидов, которые и являются причиной объединения этих блоков (рис. 2).

1.2 Исследование влияния содержания ПЭО блоков в составе Л4200 на строение, свойства и надмолекулярную структуру ОБС

Так как активные центры используемого в данной работе макроинициатора Л4200 представляют собой калий-алкоголятные группы, являющиеся составной частью терминальных этиленоксидных звеньев, было исследовано влияние протяжённости ПЭО блоков в составе Л4200 на формирование надмолекулярной структуры ОБС и их свойства. 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 УК, БФА, ТЭА, Н₂О и относительно низких температур, реакция ППО с 2,4-ТДИ 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 НСО групп необходимо поддержание установленных выше реакционных условий. К ним относятся использование каталитических добавок УК, БФА, ТЭА, воды, поддержание температур ниже 20 °С и низкого содержания сухих веществ (около 17 мас.%) в реакционном растворе. Для обозначения 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. 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 концевых калий-алкоголятных групп Л4200, содержащих от 15 до 30 % ПЭО блоков, инициировать раскрытие изоцианатных групп 2,4-ТДИ по С=О связи в условиях использования каталитических количеств УК, БФА, ТЭА 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. На основе сделанных выводов для последующих исследований использовали Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240.

Так как Л4200 является амфифильным блок-сополимером пропиленоксида и этиленоксида, 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 об объединении ППО и ПЭО 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 Л4200 (рис. 3а). Для Л4230 наблюдается одна область α -перехода, соответствующая -47°C . Это означает, что в данном случае ППО и ПЭО блоки сосуществуют в одной микрофазе. Для Л4240 переход при -47°C принимает форму плеча, а пиковая зона α -перехода смещается до температуры -30°C . Уменьшение же доли ПЭО блоков до 20 и 15 % в составе Л4215 и Л4220 и соответственно увеличение доли ППО блоков приводит к тому, что плечо в области -27°C становится более выраженным. Наблюдаемая наименьшая температура стеклования, соответствующая области -47°C , обусловлена процессами α -перехода ППО блока, а зона α -перехода при -27°C , соотнесена с началом сегментальной подвижности ПЭО блока.

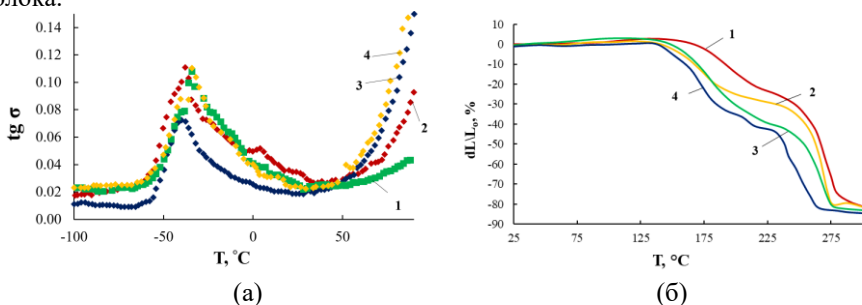


Рисунок 3 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) (а) и ТМА (б) для ОБС, полученных при [Л-4230]:[2,4-ТДИ]=1:15. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас.%

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.

Полученные кривые ТМА были использованы для изучения механического поведения полимеров в высокотемпературной области. В этой области может происходить разрушение межмолекулярных связей в надмолекулярных структурах, образованных на основе жесткоцепной

составляющей (в данной работе полиизоцианатных блоков ацетальной природы). Для измерения кривых термомеханического анализа (рис. 3.б) также были использованы образцы ОБС, полученные при [Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:15, в среде толуола в условиях использования каталитических количеств уксусной кислоты, БФА, триэтиламина и воды при температуре 2 °С и содержании нелетучих компонентов 17 мас.%. Полученные фрагменты кривых 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, со 170 до 150 °С, то есть в более низкотемпературную область.

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 ПИО блоки. 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. Для исследования морфологии поверхности ОБС была использована атомно-силовая микроскопия (рис. 4).

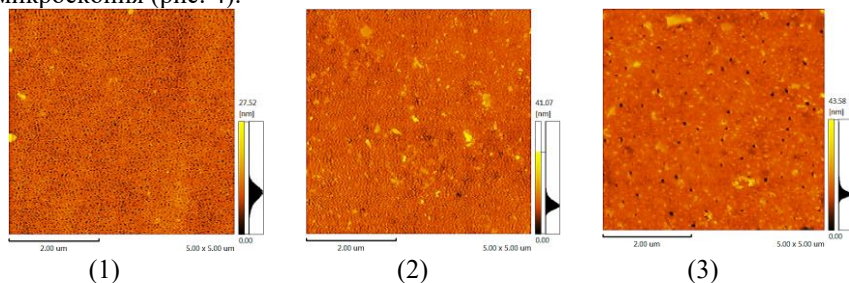


Рисунок 4 – АСМ изображения морфологии поверхности для образцов ОБС, полученных с использованием толуола в качестве растворителя и с применением УК, БФА, воды и ТЭА. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), мас.%

Согласно рисунку 4, для образцов ОБС, полученных на основе Л4215 и Л4220 с использованием каталитических количеств УК, БФА, ТЭА, Н₂О и толуола в качестве среды сохраняется вид рельефа поверхности образцов. Было исследовано влияние содержания ПЭО блоков в составе Л4200 на

поверхностные свойства ОБС и их сорбционную активность. 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 ОБС (рис. 5).

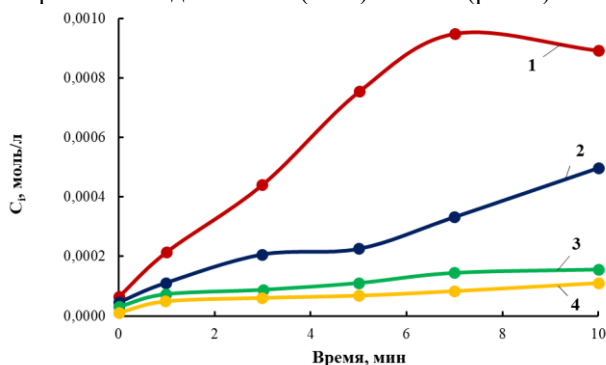


Рисунок 5 – Временные зависимости сорбции R6G на образцы ОБС. Содержание ПЭО – 15 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), мас.%

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 концентрацией в использованном для проведения сорбции 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 ППО блоков, проявляя наименьшую способность к удерживанию как красителя R6G, так и других ОР.

1.3 Газотранспортные характеристики ОБС

Для ОБС, полученных при различном содержании ПЭО составляющей в составе исходного Л4200, были исследованы их газотранспортные свойства. Газообразными веществами служили He, N₂, CH₄, CO₂, H₂S и NH₃ (табл. 1-6). Было установлено, что проницаемость сквозь ОБС для полярных молекул H₂S и NH₃ в значительной степени превышает коэффициент проницаемости (Р), полученный для неполярных молекул He, N₂ и CH₄. Относительно высокие значения проницаемости наблюдаются и для CO₂. При этом, протяжённость 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. Для использованных при проведении исследований газов коэффициент диффузии растет с увеличением в составе ОБС доли ПЭО составляющей. Полученные закономерности согласуются с предположением, согласно которому на поверхность пустот в структуре ОБС, полученных на основе Л4215 и Л4220, выступает ППО составляющая, приводя к понижению объема внутреннего пространства пустот.

Значения коэффициентов сорбции для NH_3 и H_2S оказались значительно более высокими в сравнении с коэффициентами сорбции, полученными для газов неполярной природы. Изменение значений коэффициента сорбции для ОБС мембран от содержания ПЭО в составе Л4200 для всех изучаемых газов носит экстремальный характер. С увеличением содержания ПЭО составляющих коэффициент сорбции сначала падает, а затем начинает возрастать.

В том случае, когда ОБС преимущественно содержат ППО блоки, изменение протяженности полиэтиленоксидного сегмента влечет заметные изменения в механическом поведении полимеров (рис. 6). При этом наблюдается изменение формы кривых и закономерное увеличение относительного удлинения при разрыве образцов с ростом протяженности ПЭО в составе Л4200, отражающие различия в надмолекулярной организации ОБС.

Таблица 1 – Значения Р 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

Таблица 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 – Коэффициенты сорбции для ОБС

ПЭО, мас.% в составе Л4200	$S \times 10^5, \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1}$					
	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

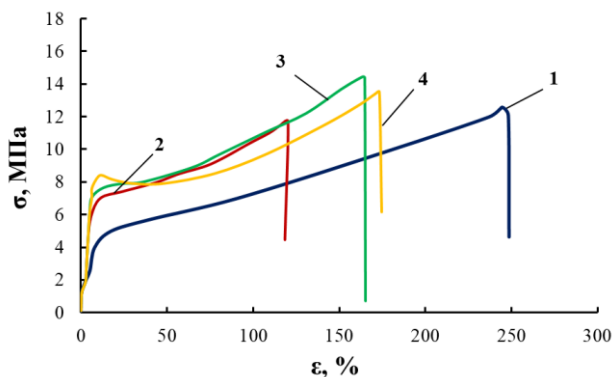


Рисунок 6 – Зависимости напряжения деформации для ОБС. Содержание ПЭО в составе Л4200 - 0 (1); 15 (2); 20 (3); 30 (4) мас.%

При использовании Л4215 в синтезе ОБС полипропиленоксидные блоки располагаются на поверхности внутренней 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.

2. Синтез ОБС с использованием GI-POSS

Симметричность, выстраивание в одной плоскости полиизоцианатных структур ацетальной природы (ПИО) в сочетании с амфифильностью гибкоцепной составляющей лежат в основе ячеистой геометрии надмолекулярной структуры ОБС и формирования пустот. Способность ПИО блоков создавать каркасные структуры и существование оксанионов в качестве основной составляющей активного центра полиприсоединения явились предпосылкой использования полиэдральных олигомерных силесквioxанов, функционализированных эпоксидной группой (GI-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 $[\text{Л4230}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15$, а

содержание Gl-POSS изменялось в диапазоне 0,1-20 мас.%. Для проведения синтеза ОБС (ОБС-Gl-POSS) 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 УК. В процессе всех синтезов использовался ЭА одной марки. Результаты золь-гель анализа показали практически полное вовлечение исходных реагентов в полимеризационные процессы. Основным направлением взаимодействия в изученной реакционной системе является полиприсоединение 2,4-ТДИ и инициированное концевым ПИО звеном раскрытие эпоксидного кольца. Далее NCO-группы *пара*-положения вовлекаются в полиприсоединение, а NCO-группы *орто*-положения – во взаимодействие с латентной водой с последующим формированием мочевины в процессе отверждения. Использование Gl-POSS оказывает значительное влияние на механическое поведение ОБС-Gl-POSS. Так же, как и контрольный образец ОБС, полученный без использования Gl-POSS, полимеры являются высокомодульными и не являются типичными эластомерами. Само значение напряжения при деформациях удлинения 7-8 % для ОБС-Gl-POSS зависит от содержания Gl-POSS и достигает 60 МПа при 2 % Gl-POSS. 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 ОБС-Gl-POSS 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 разрушающего напряжения, сопровождающийся резким понижением удлинения при разрушающем напряжении (рис. 7).

На рисунке 8 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 полиэтиленоксидному блоку.

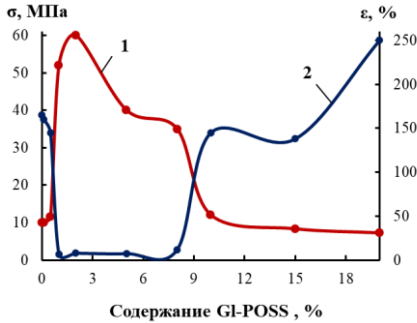


Рисунок 7 – Зависимости разрушающего напряжения (1) и относительного удлинения при разрыве (2) для ОБС-Gl-POSS от содержания Gl-POSS

Пик на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ОБС-Gl-POSS с наибольшей вероятностью обусловлен началом сегментальной подвижности (α -переходом) пропиленоксидного блока. При содержании Gl-POSS 2 и 5 мас.% α -переход при $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически исчезает и остается только область α -перехода в области $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти данные свидетельствуют о том, что в создавшихся обстоятельствах ПЭО составляющая, непосредственно примыкающая к жесткому ПИО 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 от $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 гибкоцепной составляющей.

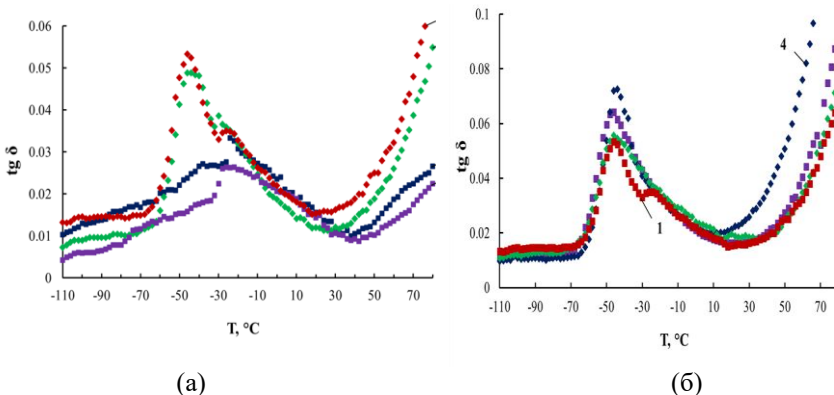


Рисунок 8 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ОБС-Gl-POSS, полученных при содержании Gl-POSS: 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 5 (4) (а) мас.% и Gl-POSS: 0 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) мас.% (б)

2.1. Исследования с использованием рентгеноструктурного анализа

Данные рентгенофазового анализа образцов ОБС-GI-POSS 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 ОБС-GI-POSS 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.

На рисунке 9 представлены одномерные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для ОБС-GI-POSS 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. Характерной особенностью картины рассеяния образца ОБС-GI-POSS с наибольшим содержанием GI-POSS (15 мас.%) является интенсивное рассеяние в области наименьших углов рассеяния, что обусловлено, прежде всего, присутствием крупных неоднородностей, размеры которых приближаются к верхнему пределу измеряемых данным методом значений (10 - 800 Å). Учитывая принцип Бабиня, 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. Для каждого из образцов получены три двумерные картины малоуглового рентгеновского рассеяния, соответствующие исходному состоянию, набухшему состоянию и после 2-дневной их выдержки в комнатных условиях.

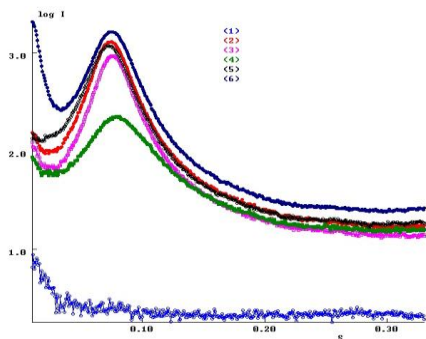
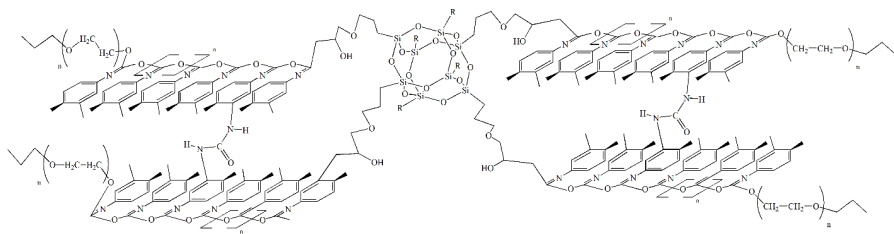


Рисунок 9 - Малоугловые кривые, полученные в результате интегрирования двумерных картин рассеяния при 23 °С (в логарифмическом масштабе): фоновое рассеяние (1) и для ОБС-GI-POSS с содержанием GI-POSS: 0,1 (2), 0,5 (3), 5 (4), 10 (5) и 15 (6) мас.%. Вектор рассеяния $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$, Å⁻¹; $\lambda = 1,5418\text{Å}$ - длина волны рентгеновского луча

Можно отметить, что для ОБС-GI-POSS с наибольшим содержанием GI-POSS (15 мас.%) наблюдается необратимое исчезновение рассеяния в области наименьших углов, что в некоторой степени подтверждает предположение о наличии пустот в этом образце. Анализ данных ОБС-GI-POSS, полученных до набухания, после набухания в воде и после отстаивания в комнатных условиях, позволил подтвердить выводы, основанные на результатах физико-механических испытаний. 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. Размер пор измеряли с помощью порометра вытеснения газ-жидкость POROLUXTM 500. Максимальный размер пор составляет менее 9 нм для диапазона 0,1-2 мас.% GI-POSS и менее 6 нм для диапазона 5-8 мас.% GI-POSS. 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:



Значения проницаемости для исследованных в качестве мембран ОБС-GI-POSS, измеренные при 1,1 бар и температуре окружающей среды, представлены в таблице 4. Образцы малопроницаемы для молекул N_2 и H_2 , и проявляют высокие значения проницаемости для аммиака.

Таблица 4 - Коэффициенты проницаемости ОБС-GI-POSS

GI- POSS мас. %	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

3. Синтез и исследование устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов

Структура GI-POSS относится к силескквиоксанам. 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 силескквиоксановых 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.

3.1 Синтез и исследование строения $PSiO_2C$, получаемых с использованием ТЭОС

Для получения устойчивых к самоконденсации кремнезёмных (SiO_2) каркасов ($PSiO_2C$) на основе тетраэтоксисилана - $Si(OCH_2CH_3)_4$, были использованы полиэтиленоксид (ПЭО, ММ=400) и полидиметилсилоксан (ПДМС, ММ=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 гидролизованнные $\equiv Si-OCH_2CH_3$ фрагменты подвергались реакции перезтерификации полиэтиленоксидом (рис. 10).

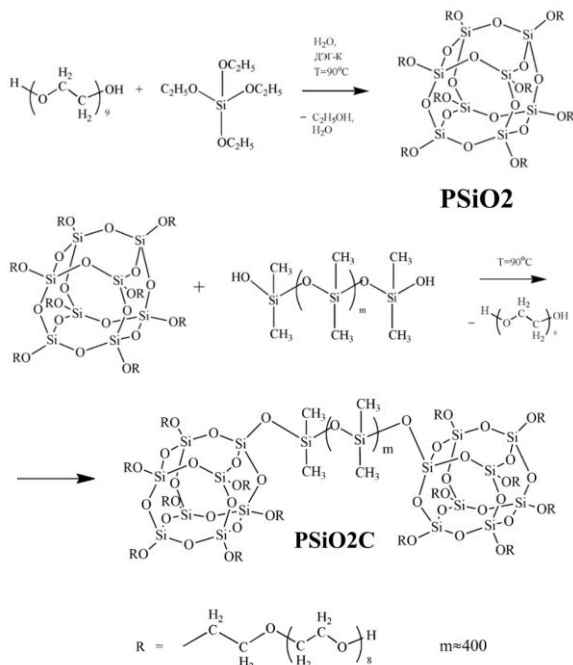


Рисунок 10 – Схема реакций, протекающих при формировании PSiO₂ и PSiO₂C

Основываясь на том обстоятельстве, что реакция переэтерификации Si-O-CH₂CH₃ групп в составе ТЭОС посредством Si-OH, входящих в состав ПДМС по своей природе необратима, полидиметилсилоксан вводился в реакционную систему по окончании формирования SiO₂ ядра. Выделяющийся CH₃CH₂OH в результате гидролиза ТЭОС удалялся путём непрерывного вакуумирования реакционной системы.

Для установления завершённости реакции были использованы методы определения размера частиц с использованием динамического светорассеяния, определения поверхностно-активных свойств синтезируемых PSiO₂C, ИК-, ²⁹Si ЯМР и ¹H ЯМР спектроскопии, а также измерения с использованием СЭМ и ПЭМ изображений препарированной водной эмульсии PSiO₂C. 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 PSiO₂ и PSiO₂C 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. 11).

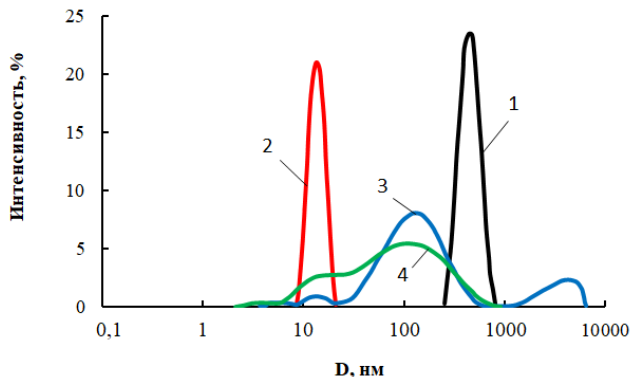


Рисунок 11 –
Распределение
частиц по
размерам для
ПЭО (1), ПДМС
(2), PSiO₂ (3) и
PSiO₂C (4) в
толуоле

Относительно большие размеры частиц PSiO₂ и PSiO₂C и широкое их распределение может являться следствием ассоциативных взаимодействий с участием полиэтиленоксидных ответвлений. 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 в результате поликонденсационных процессов с участием высвобождаемых в результате гидролиза силанольных групп.

Для ТЭОС, ПДМС, PSiO₂ и PSiO₂C были измерены спектры ¹H ЯМР и ²⁹Si ЯМР. На спектре ²⁹Si ЯМР, измеренного для ТЭОС, присутствует сигнал с относительно низкой интенсивностью при $\delta = -81,963$ м.д. На спектрах ²⁹Si ЯМР, измеренных для ПДМС, присутствует резонансный сигнал с химическим сдвигом $\delta = -21,920$ м.д. Измерены также спектры ²⁹Si ЯМР для PSiO₂C. Была обнаружена низкая интенсивность резонансных сигналов с химическим сдвигом $\delta = -82$ м.д., которая подтверждает практически полное отсутствие тетраэтоксисилана в составе PSiO₂C и, соответственно, завершённость реакции, представленной на схеме (рис. 10). Существование резонансного сигнала с химическим сдвигом $\delta = -108$ м.д. указывает на существование в структуре PSiO₂C производного SiO₂ кубической структуры. Это обстоятельство также подтверждает протекание реакции в соответствии с предложенной схемой. Были исследованы поверхностно-активные свойства PSiO₂C и PSiO₂, показывающие их способность к самоорганизации и отражающие особенности их строения.

Согласно измерениям концентрационных зависимостей поверхностного натяжения в воде, приведённым на рисунке 12,

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.

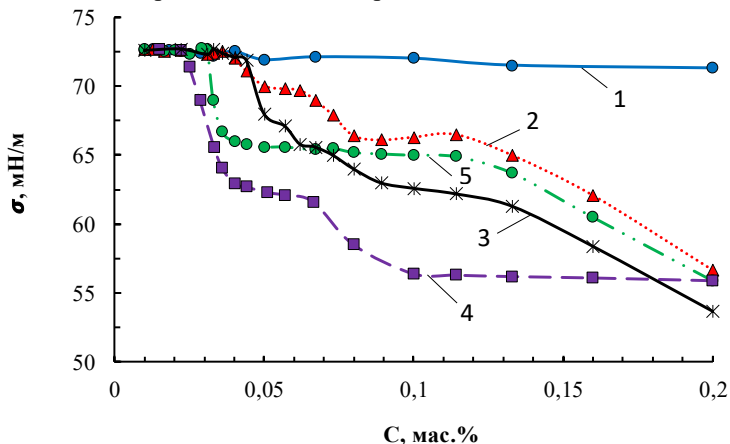


Рисунок 12 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения в воде для ПЭО (1), PSiO₂ (2) и PSiO₂C, полученных при содержании [ПДМС]=1 (3), 6 (4), 22 (5) мас.%

На закономерности проявления концентрационных зависимостей поверхностного натяжения в воде для PSiO₂C оказывает влияние содержание в составе этих продуктов полидиметилсилоксановой составляющей. Так, по мере повышения содержания ПДМС в составе PSiO₂C значения поверхностного натяжения падают. Основываясь на результатах проведённых исследований, предложена схема образования PSiO₂C и их агрегатов в воде (рис. 13).

Путём частичного замещения тетраэтоксисилана на АГМ-9 синтезированы и исследованы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие силесквioxановые фрагменты SiO₂S-(10–100). Установлено, что по мере увеличения содержания АГМ-9 при синтезе SiO₂S возрастает и вероятность формирования силесквioxановых структур. ОБС были модифицированы SiO₂S-10 и PSiO₂ и исследованы в качестве газопроницаемых мембран. Было установлено, что модификация ОБС приводит к повышению коэффициентов диффузии исследуемых газов.

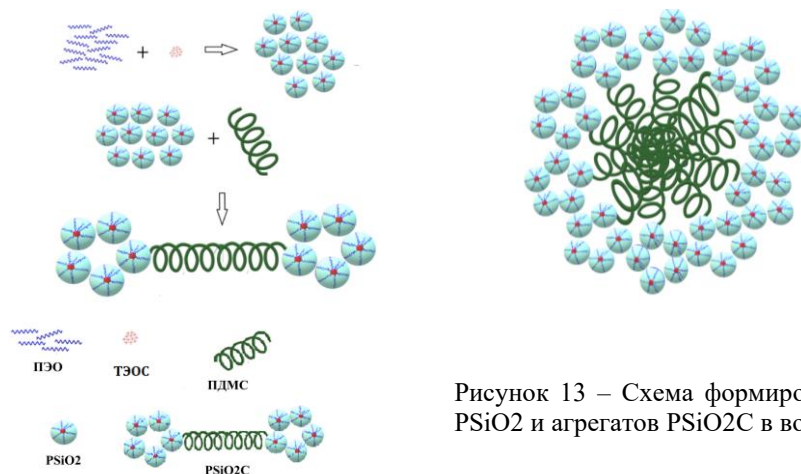


Рисунок 13 – Схема формирования PSiO₂ и агрегатов PSiO₂C в воде

4. Сшиваемые изоциануратами блок-сополимеры (ИСБС), полученные с использованием Л4230, 2,4-ТДИ и Д4

Разработан новый подход к синтезу полиорганосилоксановых блок-сополимеров (SiBC), используемых далее в качестве полупродуктов для последующей их сшивки полиизоциануратами как результата взаимодействия с 2,4-ТДИ. Для этих целей было проведено полиприсоединение октаметилциклотетрасилоксана (Д4) к макроцепи Л4230, иницируемое терминальными калий-алкоголятными группами (рис. 14). 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 надмолекулярные архитектуры, построенные по типу «ядро-оболочка», в которой полиизоцианураты оказываются центром макромолекулярного формирования, создающего своеобразное «ядро» (жесткую внутреннюю структуру) с ответвлениями, состоящими из гибкоцепного SiBC. Структура «ядро-оболочка» приводит к образованию свободного пространства в полимерной матрице (рис. 14). При модификации SiBC с использованием PSiO₂C протекает реакция переэтерификации, в итоге которой свободное пространство заполняется полидиметилсилоксановыми макроцепями (рис. 15).

В качестве основного метода исследования была использована ИК-спектроскопия. Образование сегментов ПДМС в составе SiBC, полученных при [Д4]:[Л4230] = 5, 10 и 15, подтверждают и исследования, проведенные с использованием спектроскопии ¹H ЯМР. Число октаметилтетрасилоксановых звеньев (*n*) в составе SiBC и степень превращения (конверсию) Д4 вычисляли

по соотношению интенсивности сигналов протонов $-\text{CH}_3$ группы в $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ фрагменте и сигналов протонов от $-\text{CH}_3$ группы, входящей в состав полипропиленоксидных звеньев. Согласно полученным результатам, увеличение мольной доли Д4 относительно Л4230 приводит к возрастанию конверсии Д4.

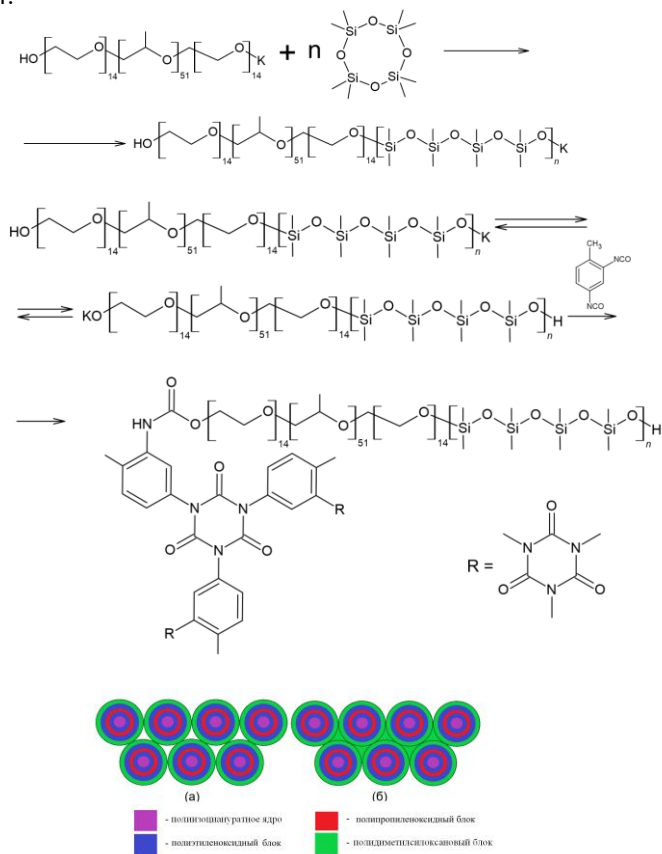


Рисунок 14 – Схема синтеза SiBC с использованием Л4230 и взаимодействия SiBC с 2,4-ТДИ

Было установлено, что содержание золь-фракции для ИСБС, полученных при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:(0-15):8$ и $1:(0-15):15$ изменяются от 1 до 3 мас.%, подтверждая полноту протекания реакции согласно предложенной схеме (рис. 14).

Так как характерной чертой полиизоциануратов является их высокая термостабильность (350 °C), для чего полученные ИСБС были исследованы с использованием термогравиметрического анализа. На кривых ТГА начало 5%

потери массы приходится на 230 °С. После потери массы до 20% следующая область термического разложения находится при T=340 °С. При повышении относительного содержания 2,4-толуилendiизоцианата и Д4 при синтезе ИСБС температура термического разложения образцов практически не изменяется.

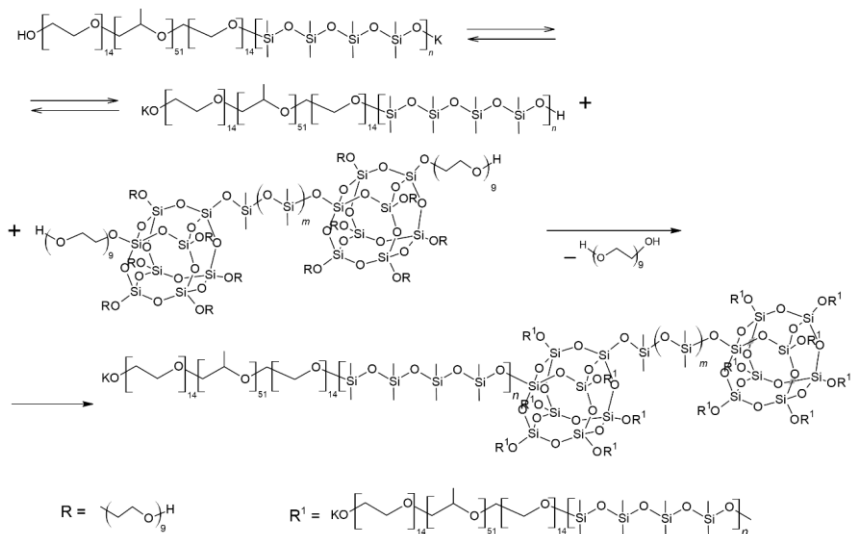
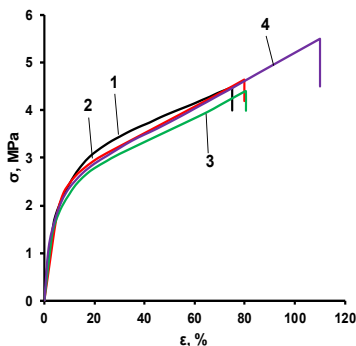
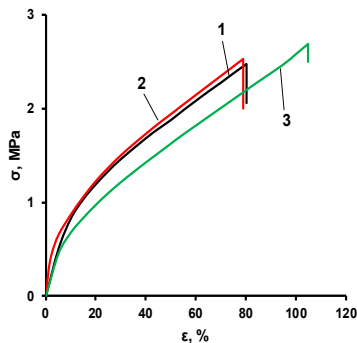


Рисунок 15 – Переэтерификация с участием PSiO₂C и SiБС, полученного на основе Л4230

Для ИСБС были проведены измерения кривых напряжение – деформация, согласно которым в случае большого содержания 2,4-ТДИ ([Л4230]:[2,4-ТДИ]=1:10), количество использованного Д4 практически не влияет на ход кривых напряжение – деформация (рис. 16а). 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. 16б). 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 ПЭО, ППО и ПДМС блоков и соответственно наиболее благоприятные условия для формирования структуры по типу «ядро-оболочка». В этом случае контакт полиизоциануратов в составе ядра становится наиболее затруднительным.

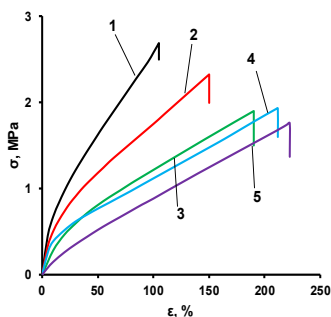


(a)

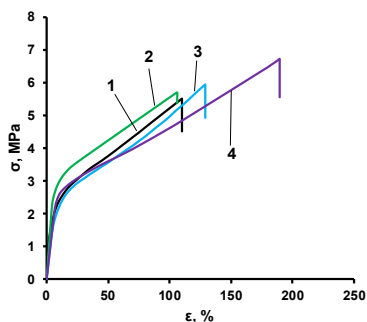


(б)

Рисунок 16 – 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) (a); [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:0:8 (1), 1:2:8 (2), 1:15:8 (3) (б).



(a)



(б)

Рисунок 17 – Кривые напряжение – деформация для ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 (a) и [Л4230]:[Д4]:[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. %

Использование PSiO_2C в случае ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 ведет к дальнейшему ухудшению прочности при разрыве (рис. 17) в результате того, что полидиметилсилоксановая составляющая проникает в пустоты (не даёт им сформироваться) и ещё больше препятствует контактированию полиизоциануратных структур. Использование же PSiO_2C для модификации ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:10, практически не влияет на форму кривых напряжение - деформация, приводя только к небольшому увеличению удлинения при разрыве.

Проведённые исследования позволили определить, что наиболее выраженное построение надмолекулярной структуры по типу «ядро-оболочка» происходит для ИСБС, полученных при $[L4230]:[D4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$. 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 $[L4230]:[D4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$.

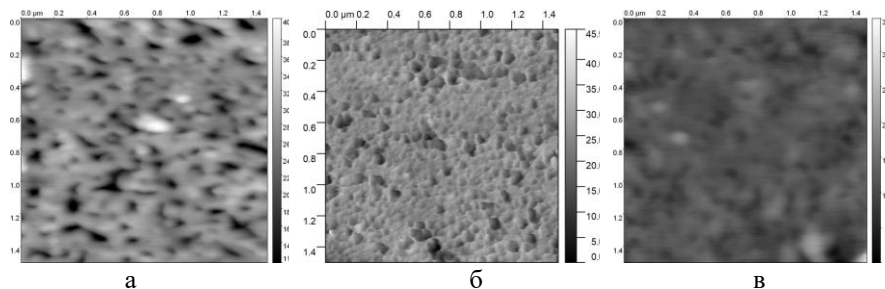


Рисунок 18 – Изображения АСМ для ИСБС, полученных при $[L4230]:[D4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$ (а) и с использованием $[PSiO_2C] = 0,2$ (б), (в) 1,0 мас.%

Для исследования морфологии поверхности ИСБС была использована атомно-силовая микроскопия. На изображении АСМ для ИСБС, синтезированных при соотношении $[L4230]:[D4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8$, можно выделить пустоты на фоне глобулярной морфологии (рис. 18). 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.

4.1 Исследование сорбционной активности ИСБС

Полученные ИСБС были исследованы в качестве сорбентов для ОР. Для установления закономерностей изменения сорбционной активности ИСБС в качестве ОР был использован R6G. Повышение содержания Д4 (соответственно повышение протяжённости ПДМС блока) при синтезе ИСБС ведёт к увеличению эффективности иммобилизации R6G на образцы ИСБС и подтверждает установленные выше закономерности формирования их надмолекулярной структуры.

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

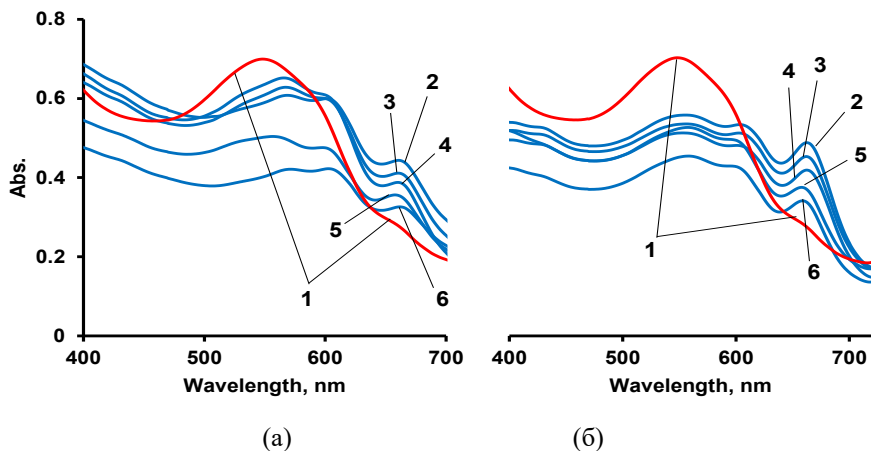


Рисунок 19 – Спектры AS III (1) и комплексов AS III с La(III) при pH=7 (а) и pH=3 (б), сорбированных на ИСБС состава $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$. $[\text{LaCl}_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $1 \cdot 10^{-3}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), $1 \cdot 10^{-5}$ (6) г/дм³

В качестве полимерной подложки для иммобилизации AS III и последующего определения ионов La(III) использовали ИСБС, полученные при $[\text{Л4230}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:8$ и $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}]=1:15:8$ (рис. 19). Использовались также ИСБС, полученные при $[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:8$ и модифицированные 0,2 мас.% PSiO_2C (рис. 20).

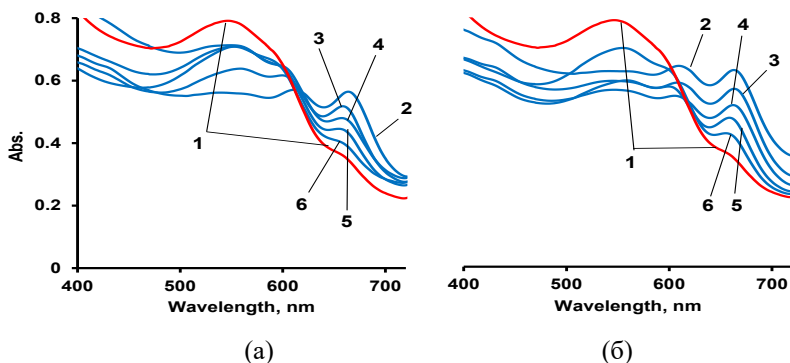


Рисунок 20 – Спектры AS III (1) и комплекса AS III с La(III) при pH=7 (а) и pH=3 (б), сорбированных на ИСБС, полученных при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 с использованием 0,2 мас.% PSiO₂C. [LaCl₃] = 1·10⁻¹ (2), 1·10⁻² (3), 1·10⁻³ (4), 1·10⁻⁴ (5), 1·10⁻⁵ (6) г/дм³

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. 19-21), комплексообразование AS III с La(III) протекает эффективнее при pH=3.

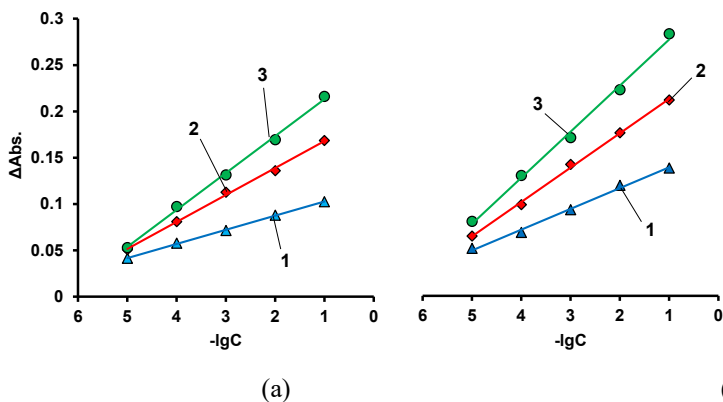


Рисунок 21 – Градуировочные зависимости значений сорбции на ИСБС комплексов AS III с La(III), измеренных при pH=7 (а) и pH=3 (б) ($\lambda=650$ nm). ИСБС получены при [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:8 (1), [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 (2), [Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ]=1:15:8 с использованием 0,2 мас.% PSiO₂C (3)

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 $[L4230]:[2,4\text{-ТДИ}]=1:8$, 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 $La(III)$.

4.2 Газотранспортные свойства ИСБС, полученных на основе L4230, 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 $[L4230]:[D4]:[2,4\text{-ТДИ}]=1:15:10$. 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 $PSiO_2C$, которое явилось причиной заполнения пустот макроцепями ПДМС. В результате становится возможным достижение газотранспортных свойств, присущих полидиметилсилоксанам в сочетании с высокой селективностью, обусловленной надмолекулярной организацией ИСБС.

В таблицах 5-8 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: $CO_2 < N_2 < CH_4$. Соответственно увеличению значения диаметров этих молекул, понижаются значения коэффициента их диффузии (D) через используемые мембраны. 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. Транспортные характеристики для исследуемых в данном разделе газов, где в качестве мембранного материала был использован ОБС, полученный с использованием L4230, изучены выше и газотранспортные характеристики для этих ОБС приведены в таблицах 1-3. Для ОБС была установлена микропористая надмолекулярная структура ячеистого типа. При использовании L4230 для синтеза ОБС внутренняя поверхность микропор в этом случае состоит из блоков полиизоцианатов ацетальной природы (ПАО

блоки), которые имеют минимальное сродство к проникающим в создаваемую ими полость молекулярных объектов.

При синтезе ИСБС раскрытие $-NCO$ групп, инициируемое терминальными калий-алкоголятными группами SiБС происходит по связи $N=C$. В результате образующиеся полиизоцианураты формируют ядро надмолекулярной структуры типа ядро-оболочка, а внешний периметр оболочки состоит из 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 увеличение протяжённости полидиметилсилоксановых сегментов путём увеличения мольной доли Д4 при синтезе ИСБС ведет к последовательному росту коэффициента проницаемости углекислого газа.

Таблица 5 – 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
$[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10$ с $[PSiO_2] = 0,2$ мас. %	251,4	8,8	30,7

Таблица 6 – Идеальная селективность для систем CO_2 /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
$[Л4230]:[Д4]:[2,4-ТДИ] = 1:15:10$ с $[PSiO_2C] = 0,2$ мас. %	8,2	28,6

Было проведено сравнение газотранспортных характеристик по углекислому газу мембранных материалов, полученных с использованием ИСБС и известных из литературы полимерных мембран, наиболее близких к ним по химическому строению. Результаты исследования газотранспортных свойств полиуретановых мембранных материалов присутствуют в литературных источниках. Так, исследованы сегментированные полиэтиленоксидные блок-сополимеры в качестве газоразделительных мембран (Nebirasagil, etc. Polymer. 2017. 118. Р. 256). Установленные авторами этих работ коэффициенты проницаемости для углекислого газа достигают 197 Баррер, а для метана составляют 32 Баррер. В другой работе (Н. Li, etc. J. Membr. Sci. 2011. 369. Р. 49) 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, описанных в работе (M. Yoshino, etc. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. 38. P. 1707), наиболее высокий коэффициент проницаемости составляет 134 Баррер по CO_2 и 8.5 Баррер по CH_4 . В исследовании (S. Park, etc. J. Membr. Sci. 2016. 516. P.202) с использованием лестничных силесквиоксанов получены органо-неорганические полимерные мембраны. В этом случае коэффициенты проницаемости составляют 48 Баррер для CO_2 и 36 Баррер для CH_4 . В работе (W.R. Kang. J. Membr. Sci. 2015. 475. P.384) исследованы аналогичные органо-неорганические полимеры, значения проницаемости находятся в пределах 100 Баррер для CO_2 и 9 Баррер для CH_4 .

Таблица 7 – Коэффициенты диффузии (D) для полимерных мембран

Условия синтеза полимерных мембран	$D \times 10^{10}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		
	CO_2	N_2	CH_4
$[\text{Л4230}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:10$	4,00	2,63	1,01
$[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:10$	4,10	2,70	1,20
$[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:10$ $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0,2 \text{ мас. \%}$	4,40	2,64	1,28

Таблица 8 – Коэффициенты сорбции (S) для полимерных мембран

Условия синтеза полимерных мембран	$S \times 10^5, \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{Па}^{-1}$		
	CO_2	N_2	CH_4
$[\text{Л4230}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:10$	14,01	1,12	5,50
$[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:10$	18,09	1,12	7,95
$[\text{Л4230}]:[\text{Д4}]:[\text{2,4-ТДИ}] = 1:15:10$ $[\text{PSiO}_2\text{C}] = 0,2 \text{ мас. \%}$	19,13	1,12	8,03

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 .

5. Использование PSiO_2C в синтезе полидиметилсилоксанов

При синтезе полидиметилсилоксанов скорость полимеризации октаметилциклотетрасилоксана определялась визуально по нарастанию вязкости реакционной системы (рис. 22). Результаты исследований позволяют заключить, что PSiO_2C , PSiO_2 , SiOS-10 и SiOS-50 ускоряют полимеризацию Д4 в значительной степени. 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 ПЭО в чистом виде. В этом случае время начала повышения вязкости ПДМС составило 10 минут.

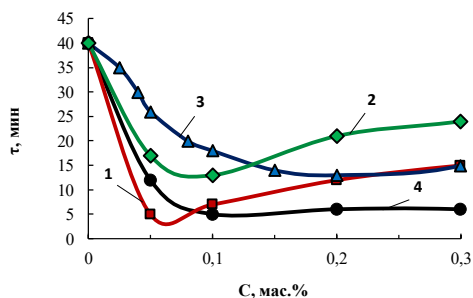


Рисунок 22 - Зависимости начала нарастания вязкости (τ , мин.) в процессе полимеризации Д4 от количества использованного для модификации PSiO₂C (1), PSiO₂ (2), SiOS-10 (3) и SiOS-50 (4)

Предложен механизм, согласно которому ПЭО составляющие, сворачиваясь в конформацию краун-эфиров, захватывают ионы K^+ , усиливая разделение в пространстве силоксанолят-анионов и ионов калия, разрушая их ассоциаты и повышая в итоге скорость полимеризации Д4. Показано, что PSiO₂C, оставаясь в составе получаемых с их использованием полидиметилсилоксанов, оказываются причиной значительного повышения когезионных взаимодействий в ПДМС. Применение чистого ПЭО не приводит к повышению когезионных взаимодействий для ПДМС. Использование модифицированных ПДМС позволяет оказывать эффективное воздействие на физико-механические свойства герметизирующих композиций на их основе.

6. Ароматические полиуретаны каркасной структуры на основе Л4230, МДИ и БФА

На основе анионного макроинициатора Л4230, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (бисфенол-А, БФА) и бис(4-изоцианатофенил)метана (МДИ) получены ароматические полиуретаны (АПУ-МДИ). Было установлено, что гидроксильные группы 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилолпропана полностью расходуются в реакции уретанообразования. Изменение мольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп позволяет получать сегментированные полиуретаны с длинной цепью жесткого ароматического блока. Симметричность жесткого блока, предопределенная химическим строением МДИ и БФА, и высокая доля уретановых групп в составе этого сегмента, задаваемая мольным соотношением исходных реагентов, создает благоприятные условия для эффективных межмакромолекулярных взаимодействий в АПУ-МДИ, основными участниками которых являются уретановые связи (рис. 23). 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.

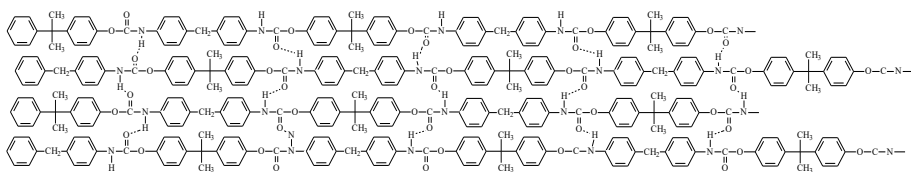


Рисунок 23 - Межмолекулярные взаимодействия в АПУ-МДИ

Катализируемое калий-алкоголятными группами макроинициатора взаимодействие БФА и полиизоцианата (ПИЦ), представляющего собой смесь МДИ и его полифункциональных производных, позволила получить ароматические полиуретаны каркасной структуры (АПУ-ПИЦ) (рис. 24).

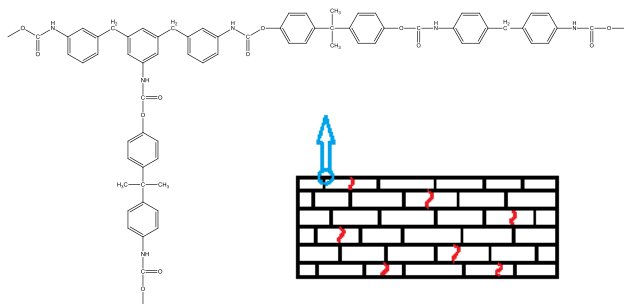


Рисунок 24 - Схема формирования каркасной макромолекулярной структуры в АПУ-ПИЦ

Увеличение доли МДИ и ПИЦ в АПУ приводит к повышению их стабильности в углеводородных средах. В АПУ-ПИЦ, полученных на основе как Л4230, так и Л6030, не происходит микрофазного разделения гибких и жестких сегментов. АПУ-ПИЦ проявляют высокую механическую прочность, теплостойкость и меньшие значения удельной плотности в сравнении с АПУ-МДИ.

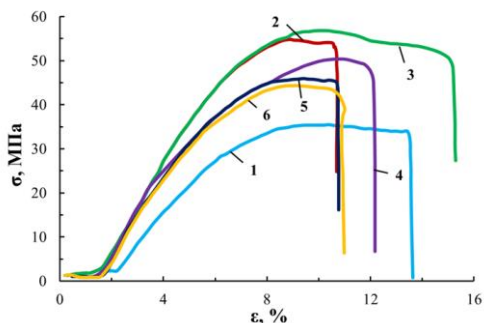


Рисунок 25 - Кривые напряжение — деформация для АПУ-ПИЦ, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА]=1:18:14 при содержании МК: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 7 (4), 11 (5), 18 (6), мас. %

На основе безводного хлорида железа (III) и полиэтиленоксида с $MM=1500$ (ПЭО-35) получена и исследована модифицирующая металлокомплексная система (МК). Модификация ароматических полиуретанов каркасной структуры осуществлялась в диапазоне содержания МК от 0,5 до 20%. При содержании 4-7 мас.% МК полимер проявляет высокую устойчивость к воздействию углеводородов, высокие механические характеристики (рис. 25) и термостабильность (рис. 26). Установлено, что внутренняя полость ароматического каркаса заполняется как гибкоцепной составляющей, так и металлокомплексной системой, приводя к созданию дополнительных межмолекулярных взаимодействий.

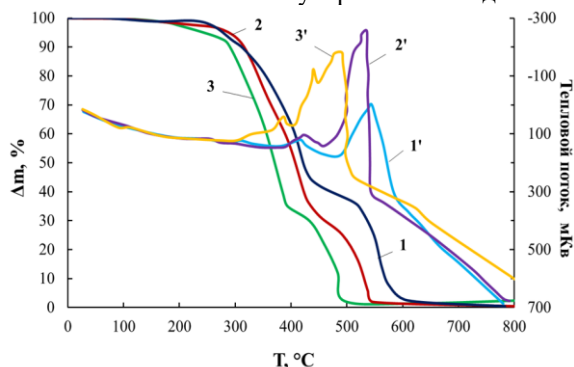


Рисунок 26 - Кривые ТГА (1-3) и ДТА (1'-3') для АПУ на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА] = 1:18:14, при содержании МК: 0 (1, 1'), 4 (2, 2'), 20 (3, 3'), мас.% в токе кислорода

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. Согласно рисунку 26 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.

Образцы, полученные с использованием МК в области относительно небольшого его содержания, не ухудшают термическую стабильность АПУ-ПИЦ. 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.

Заметные изменения наблюдаются на кривых ТМА и ДМА (рис. 27). Наибольшие изменения в термомеханическом поведении АПУ наблюдаются уже при содержании МК=1,2%. В зависимости от содержания МК температура начала термодеструктивного течения АПУ-ПИЦ располагается в области 170-200 °С.

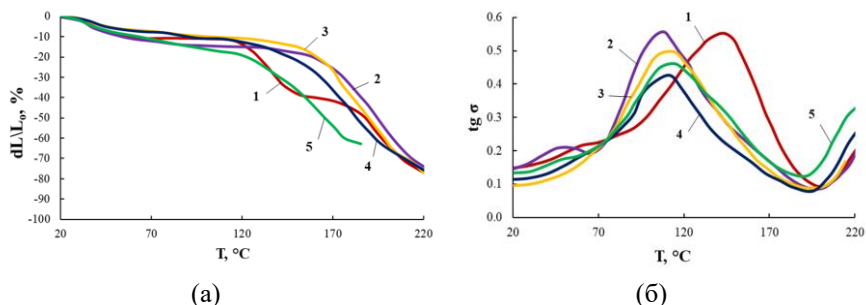


Рисунок 27 – Кривые ТМА (а) и ДМА (б) для АПУ-ПИЦ, полученных на основе [Л4230]:[ПИЦ]:[БФА]=1:18:14 при содержании МК: 0 (1), 1,2 (2), 2,5 (3), 7 (4), 15 (5), мас.%

Каркасная структура ароматических полиуретанов и распределение гибкоцепной составляющей и металлокомплекса в полостях каркаса препятствуют эффективному контакту координационно связанных ионов железа, находящихся в разных степенях окисления. Это приводит к тому, что понижение удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) до $7 \cdot 10^8$ Ом·м, обусловленное обменом электронов между ионами железа, находящимися в двух степенях окисления, наблюдается при содержании МК=20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Впервые установлено, что формированию ОБС, содержащих преимущественно полиизоцианатные структуры ацетальной природы, способствуют использование 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 GI-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 GI-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 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 SiBC.

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 промолоторов анионной полимеризации Д4 благодаря способными к сворачиванию в конформацию краун-эфиров и захвату ионов K^+ полиэтиленоксидным ответвлениям. 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. Путем каталитического воздействия макроинициатора Л4230 на реакцию 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и его полифункциональными производными впервые 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ
Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК
РФ для размещения материалов диссертации

1. Давлетбаева И.М. Исследование надмолекулярной организации металлокоординированных полиуретанов / И.М. Давлетбаева, Р.С. Давлетбаев, О.Р. Гумерова, **И.И. Зарипов**, В.В. Парфенов // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 85-90.

2. 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. – DOI: 10.1134/S10704272140400120. **(Q3)** [Давлетбаева И.М. Полиуретаны на основе макроинициаторов анионной природы, ароматических изоцианатов и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана/ И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, Ф.Б. Балабанова // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т.87. № 4. С. 475-481.]

3. 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. Gumerov, R.R. Sharifullin // Polymer Science. Series B. – 2014. – Vol. 56, № 6. – P. 781-788. – DOI: 10.1134/S1560090414060037. **(Q3)** [Давлетбаева И.М. Оптически прозрачные мезопористые полимеры на основе макроинициаторов анионной природы и 2,4-толуилنديизоцианата / И.М. Давлетбаева, А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, **И.И. Зарипов**, А.М. Гумеров, Р.Р. Шарифуллин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б – 2014. – Т. 56. – №6. – С. 543–551.]

4. 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.

5. **Зарипов И.И.** Синтез полимеров на основе макроинициаторов, 2,4-толуилنديизоцианата 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.

6. **Зарипов И.И.** Исследование надмолекулярной структуры полимеров на основе макроинициаторов, 2,4-толуилنديизоцианата 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.

7. **Зарипов И.И.** Физико-механические характеристики полимеров на основе макроинициаторов, 2,4-толуилنديизоцианата 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.

8. **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.

9. 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. – DOI: 10.1134/S096554411605011X. **(Q3)** [Сазанова Т.С. Изучение гибридных полимерных мембран с помощью атомно-силовой микроскопии: топографический анализ поверхности и оценка распределения размеров пор / Т.С. Сазанова, И.В. Воротынцев, В.Б. Куликов, И.М. Давлетбаева, И.И. Зарипов // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. - №2. – С. 166-175.]

10. 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. – DOI: 10.1134/S1560090417010043. **(Q3)** [Давлетбаева И.М. Ароматические полиуретаны каркасной структуры на основе анионного макроинициатора, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Синтез и исследование / И. М. Давлетбаева, И. И. Зарипов, Р. Р. Каримуллин, А. М. Гумеров, Р. С. Давлетбаев, Р. Р. Шарифуллин, В. В. Парфенов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – том 59. № 1. – С. 28–36.]

11. 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. – DOI: 10.1134/S1560090417010055. **(Q3)** [Давлетбаева И.М. Ароматические полиуретаны каркасной структуры на основе анионного макроинициатора, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Металлокомплексная модификация / И. М. Давлетбаева, И. И. Зарипов, Р. Р. Каримуллин, А. М. Гумеров, Р. С. Давлетбаев, Г. В. Бурмакина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – том 59. № 1. – С. 57–67.]

12. 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. – DOI: 10.1134/S1560090418010025.

(Q3) [Давлетбаева И.М. Особенности синтеза блок-сополимеров на основе макроинициатора и 2,4-толуилендиизоцианата / И.М. Давлетбаева, А.И. Мазильников, И.И. Зарипов, Р.С. Давлетбаев, А.М. Гумеров, В.В. Парфенов // Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2018, том 60, № 1, С. 34-40.]

13. 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.

14. 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.

15. **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.

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus/WoS

16. 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. – P. 4. – DOI: 10.3390/membranes6010004. **(Q2)**

17. 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. – DOI: 10.3390/membranes9030042. **(Q2)**

18. 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. 21233-21242. – DOI: 10.1039/C9RA03683K. **(Q1)**

19. **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. – DOI: 10.3390/membranes10050110. **(Q2)**

20. 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. – DOI: 10.3390/membranes11020094. (Q2)

21. 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. – DOI: 10.3390/polym13203579. (Q1)

22. Davletbaeva I.M., Optically transparent polydimethylsiloxane-ethylenoxide-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. – DOI: 10.3390/polym14132678. (Q1)

Объекты интеллектуальной собственности:

23. 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.

24. 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.

Статья в материалах конференции:

25. Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., **Зарипов И.И.**, Давлетбаев Р.С., Макромолекулярная архитектура в синтезе микро- и мезопористых органических полимеров, Сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров 2024. – г. Самара. – Том 1. – С.30-49.

Тезисы докладов

По материалам диссертации опубликованы тезисы 59 докладов на научных конференциях и симпозиумах.