

## ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. И. М. Давлетбаева<sup>а,\*</sup>, С. Э. Дулмаев<sup>а</sup>, О. О. Сазонов<sup>а</sup>, А. М. Гумеров<sup>а</sup>,  
Р. С. Давлетбаев<sup>б</sup>, Л. Р. Валиуллин<sup>с</sup>, Р. Г. Ибрагимов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68, Россия

<sup>б</sup> Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.М. Туполева  
420111 Казань, ул. К. Маркса, 10, Россия

<sup>с</sup> Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической и безопасности  
420075 Казань, Научный городок, 2, Россия

\*e-mail: davletbaeva09@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2019 г.

После доработки 30.12.2019 г.

Принята к публикации 13.02.2020 г.

С использованием модифицированных аминокэфиров борной кислоты синтезированы пористые полиуретаны, пористая морфология которых обусловлена особенностями гиперразветвленной макромолекулярной архитектуры аминокэфиров борной кислоты. Изменение структуры аминокэфиров борной кислоты введением концевых объемных заместителей с гидроксильными группами способствует изменению размеров и распределения по размерам пор полиуретанов, полученных на основе аминокэфиров борной кислоты. Установлено, что одной из причин термочувствительной паропроницаемости пористых полиуретанов является гидрофильная природа поверхности пор. Пленочные образцы пористых полиуретанов оказались эффективной подложкой для направленного выращивания соединительной ткани на клеточном уровне.

DOI: 10.31857/S2308113920040038

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка гиперразветвленных полимеров является быстро развивающимся направлением в области высокомолекулярных соединений [1–4]. Несмотря на то, что теоретическое обоснование синтеза разветвленных полимеров было предложено П. Флори еще в 1952 г. [5], первый синтез разветвленных систем с использованием алифатических аминов и сопровождающийся образованием каскадных полимеров был осуществлен в 1978 г. [6]. Гиперразветвленные полимеры исследованы в качестве катализаторов [7–13], новых материалов [14–23] и объектов для биомедицины [24–31]. Будучи классом полимеров с нерегулярной топологической структурой, гиперразветвленные полимеры состоят из случайно распределенных дендритных и линейных структурных элементов. Наличие многочисленных узлов ветвления и концевых функциональных групп придает таким полимерам уникальные свойства [32–35].

Чем выше степень разветвленности, тем ниже вязкость разветвленных полимеров, которая оказывает влияние на их относительную растворимость в различных средах и совместимость с другими полимерами. Механические свойства (предел прочности на разрыв и модуль упругости) отражают компактную высокоразветвленную структуру и регулируемую степень сшивания таких полимеров.

Гиперразветвленные полимеры можно использовать там, где не требуется структурное совершенство дендримеров. Сложные и многочисленные стадии синтеза дендримеров приводят к дорогим продуктам с ограниченным применением в крупнотоннажном производстве. Гиперразветвленные полимеры обладают схожими с дендримерами свойствами и могут быть легко синтезированы в одну стадию. Некоторые зарубежные компании (“Pestorp Group”, “DSM Fine Chemicals”) уже производят гиперразветвленные поли-

меры в промышленном масштабе. Использование гиперразветвленных полимеров основано на отсутствии спутанности между цепями и большом числе функциональных групп. Функциональность гиперразветвленных полимеров позволяет варьировать термические и реологические свойства растворов полимеров в широких пределах, что открывает огромные возможности для их применения [36–38].

Гиперразветвленные макромолекулярные структуры могут служить базой для формирования пустот в объеме полимера [39]. Однако сама по себе разветвленность не является достаточным условием для возникновения в полимере свободного объема. Важное значение здесь имеет создание пространственных затруднений и структурных элементов, делающих невозможной компактную упаковку макромолекул в пространстве.

Перспективными в этом направлении оказались полиуретаны (АЭБК-ПУ), синтезируемые на основе гиперразветвленных аминокэфиров борной кислоты (АЭБК). Было показано, что АЭБК-ПУ, полученные путем частичной замены гликолевой составляющей в составе АЭБК на 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, проявляют высокие значения газопроницаемости [40]. Основой для модификации служил АЭБК, в котором гликолевая составляющая – полиоксиэтиленгликоль.

Особенностью химического строения АЭБК является вовлечение узловых эфиров борной кислоты и терминальных гидроксильных групп в межмолекулярные взаимодействия с последующим образованием борат-анионов. Противоионы здесь – протоны и третичный аммоний. Константа диссоциации кислых боратов значительно превышает константу диссоциации борной кислоты. В результате в АЭБК присутствуют разделенные в пространстве ионные пары [41]. Благодаря этому обстоятельству АЭБК-ПУ проявляют свойства, присущие иономерам. Вследствие иономерной природы тонкопленочные образцы АЭБК-ПУ обладают способностью не только к высокоселективному газоразделению, но и к термочувствительной паропроницаемости [42].

При изучении морфологии поверхности АЭБК-ПУ с использованием порометрии было показано, что характерной особенностью таких полиуретанов является их способность к порообразованию [41]. Было высказано предположение, что причина порообразования обусловлена особенностями гиперразветвленной структуры АЭБК. Вместе с тем в указанных работах не была изучена

взаимосвязь между пористой структурой и паропроницаемостью АЭБК-ПУ.

Настоящее исследование направлено на установление влияния объемных заместителей в составе аминокэфиров борной кислоты на процессы порообразования, паропроницаемости и на биологическую активность полиуретанов на основе АЭБК.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные реагенты*

В качестве исходных реагентов использовали триэтанолламин, диэтанолламин  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  (ДЭА) и моноэтанолламин  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  (МЭА) (Публичное акционерное общество “Казаньоргсинтез”); борную кислоту (99.99%) (“Sigma-Aldrich”); полиоксиэтиленгликоль  $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_9-\text{H}$  (Публичное акционерное общество “Нижекамскнефтехим”); эпоксидную смолу ЭД-20 (Акционерное общество “Химэкс Лимитед”, Санкт-Петербург), ГОСТ 10587-84 содержание эпоксидных групп 20–22.5%,  $M = 340-430$ ; полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата марки Wannate PM-200 (“Kumho Mitsui Chemicals”, Китай); октаглицидил-силсесквиоксан (GI-POSS) – продукт “Hybrid Plastics” (США).

### *Синтез модификаторов (аддуктов)*

Аддукт на основе ЭД-20 и ДЭА (АД-1) синтезировали при их мольном соотношении 1 : 2 согласно методике, описанной в работе [43]. Здесь же приведены экспериментальные данные, подтверждающие образование продуктов ожидаемого химического строения. Растворителем служил толуол. Синтез вели в одну стадию. Рассчитанное количество ЭД-20 (0.0348 моля, 12.0 г), ДЭА (0.071 моля, 7.41 г) и толуола (30 мл) перемешивали в трехгорлой колбе с обратным холодильником при 78°C в течение 2 ч. Поскольку молекулярная масса ЭД-20 варьируется в пределах 340–430, использованное содержание ДЭА является несколько избыточным и обеспечивает полное исчерпание эпоксидных групп. По окончании синтеза продукт взаимодействия помещали в кристаллизатор до полного испарения толуола.

Аддукты на основе ЭД-20, МЭА и ДЭА (АД-2) синтезировали при их мольном соотношении 1 : 1 : 1 в среде толуола аналогично АД-1. Аддукт на основе GI-POSS и ДЭА (АД-3) при их мольном соотношении 1 : 8 также синтезировали в среде толуола, как и АД-1.

### *Синтез аминокэфиров борной кислоты*

Модифицированные с использованием АД-1, АД-2 и АД-3 аминокефиры борной кислоты (АЭБК-1, АЭБК-2 и АЭБК-3 соответственно) получали на основе триэтаноламина, борной кислоты и полиоксиэтиленгликоля при их мольном соотношении 1 : 6 : 11. Синтез вели в две стадии. На первой рассчитанное количество борной кислоты (0.023 моля, 2.81 г), полиоксиэтиленгликоля (0.023 моля, 9.12 г) и соответствующего аддукта помещали в круглодонную колбу, нагревали до 90°C и в течение 2 ч выдерживали под вакуумом (при остаточном давлении 0.2–2.0 мм рт. ст.). Перемешивание осуществляли за счет барботирования реакционной массы пузырьками выделяющейся в процессе взаимодействия воды. На второй стадии добавляли оставшееся расчетное количество полиоксиэтиленгликоля (0.0608 моля, 24.32 г), триэтаноламина (0.0076 моля, 1.13 г), нагревали до 90°C и в течение 2 ч выдерживали при остаточном давлении 0.2–2.0 мм рт. ст. По окончании синтеза АЭБК выливали в емкость с притертой крышкой.

### *Синтез полиуретанов на основе аминокэфиров борной кислоты*

АЭБК-1, АЭБК-2 или АЭБК-3 смешивали с полиизоцианатом (1 : 1 по массе). Реакционную массу распределяли в виде тонкой пленки на стекле, и отверждали пленочные образцы АЭБК-1-ПУ, АЭБК-2-ПУ или АЭБК-3-ПУ при 80°C в течение 2 ч.

### *Методика исследований*

Кривые термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа получали на совмещенном термическом анализаторе ТГА–ДТА “Perkin Elmer STA-600” с температурным диапазоном 15–600°C при скорости нагревания 5 град/мин и точностью измерения температуры  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  в токе азота.

Для измерения сквозных пор исследуемых полимеров применяли газожидкостный порометр “POROLUX™ 100”. Стандартный анализ пористости состоит из измерений потока газа как функции давления при прохождении через сухой образец материала и пропитанный специальной жидкостью (жидкость Porefil (“Benelux Scientific”) с поверхностным натяжением 16 дин/см). При анализе полученных функциональных зависимостей графическим методом определяли характеристики пор.

Метод водопоглощения основан на определении весовым методом количества воды, которое

задерживается в элементарной пробе при определении водопоглощения (ГОСТ 2678–94).

Физико-механические характеристики определяли в соответствии с ГОСТ 11262–80 на разрывной машине “Inspektmini” с использованием образцов с длиной рабочего участка 40 мм и шириной рабочего участка 15 мм, при температуре испытания  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ; скорость нагружения 50 мм/мин.

Паропроницаемость измеряли по методу ASTM E 96–80В. Круглую горловину цилиндрической стеклянной чашки с диаметром 50 мм и высотой 70 мм заполняли деионизированной водой. Мембрану помещали поверх чашек и обеспечивали плотное уплотнение между чашкой и мембраной. Зазор между мембраной и поверхностью воды составлял около 15 мм. Чашки помещали в камеру с постоянной температурой и через 24 ч измеряли потерю массы. Во время измерений паропроницаемости воздух, окружающий мембрану, имел постоянную температуру и относительную влажность 70%. Толщина образцов для всех измерений находилась в диапазоне приблизительно 120 мкм.

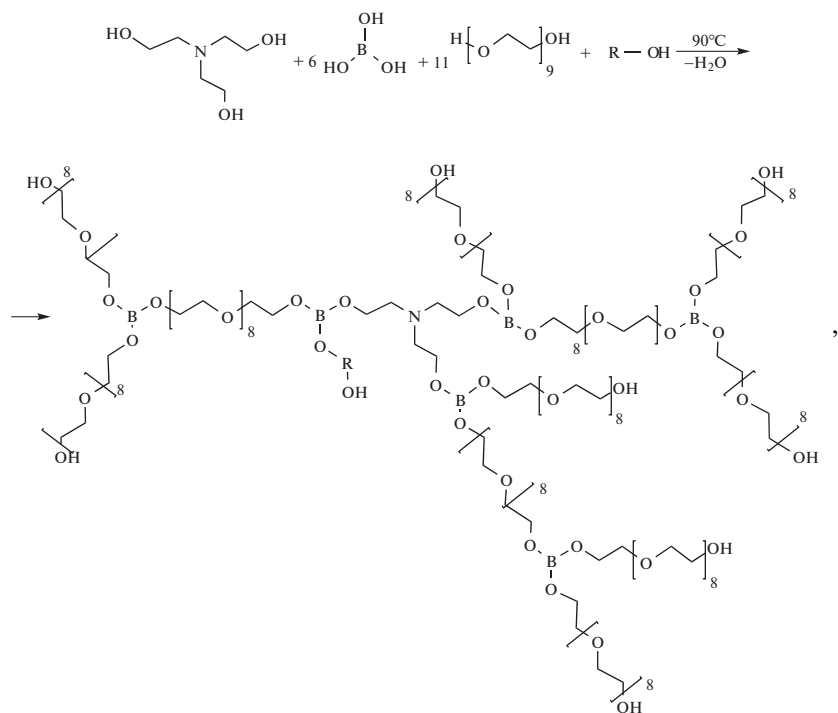
### *Материалы и методы культивирования клеток на поверхности пористых АЭБК-ПУ*

В исследовании использовали первичные фибробласты человека. Клетки культивировали в среде DMEM в присутствии 10% фетальной телячьей сыворотки при 37°C и 5% CO<sub>2</sub>. DMEM представляет собой растворенную в очищенной воде смесь неорганических солей, аминокислот, витаминов, глюкозы и фенолового красного, простерилизованную через фильтры с размером пор 0.1 мкм. Среда при этом имеет более высокую буферную емкость и дольше поддерживает необходимый для культивирования клеток pH. Исследуемые вещества в концентрации 50 г на 100 мл добавляли в среду для культивирования клеток.

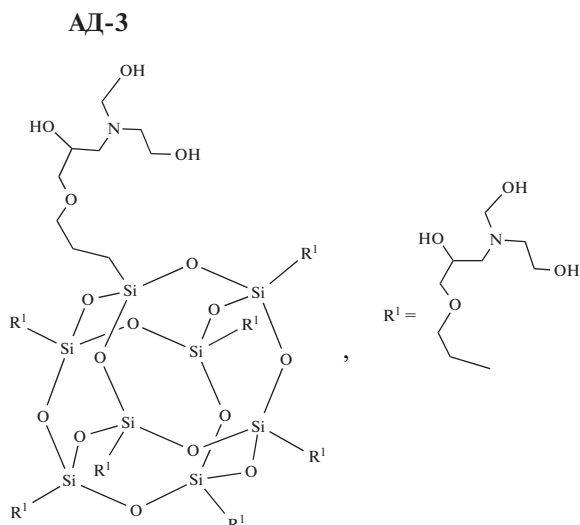
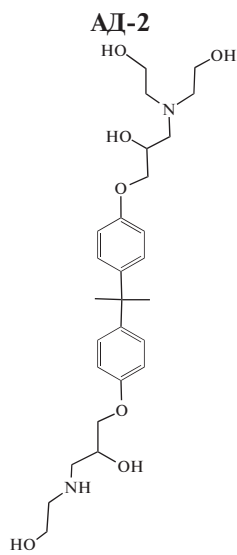
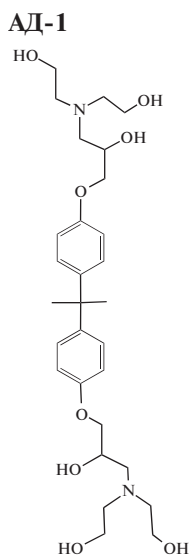
Влияние исследуемых веществ на клетки изучали методом культивирования клеток в присутствии препаратов. После 24 ч культивирования клеточный слой с помощью инвертированного микроскопа (“Nikon Eclipse TS 100”) оценивали по следующим параметрам: процент покрытия поверхности, форма клеток, количество клеточных агрегатов, количество плавающих клеток. Подсчет клеток осуществляли в камере Горяева. Количество живых и мертвых клеток оценивали окраской трипановым синим (0.1%-ный раствор) [44].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведено химическое строение АЭБК с использованными объемными заместителями.



где R—OH:



Разница в химическом строении АЭБК-1, АЭБК-2 и АЭБК-3 состоит в функциональности, симметричности и объемности ответвления. Так как АД-1 и АД-2 получены на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, в их структуре присутствует жесткий блок, а разница заключается в их разветвленности и соответственно количестве терминальных гидрок-

сильных групп. В случае АД-2 возможно образование трех модификаций аддукта; выше показана одна из наиболее его вероятных форм. Кроме того, при синтезе АД-1 и АД-2 использовали эпоксидную смолу ЭД-20, в которой содержание диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана составляет около 80%. В связи с этим, выше представлено химическое строение

продуктов взаимодействия ДЭА и МЭА только с данным эфиром. Для получения АД-3 использована многофункциональная объемная структура GI-POSS.

В работе [42] были исследованы полиуретаны, полученные на основе АЭБК-2 и АЭБК-3 (соответственно АЭБК-2-ПУ и АЭБК-3-ПУ) в качестве термочувствительных паропроницаемых мембран и было высказано мнение, что паропроницаемость этих полиуретанов связана с существованием в составе АЭБК разделенных в пространстве ионных пар. Однако не была рассмотрена связь между свойствами полиуретанов и закономерностями их порообразования. Кроме того, в настоящей работе дополнительно был получен и исследован АЭБК-1-ПУ.

Согласно табл. 1, степень разветвления аддуктов оказывает влияние на размеры пор. Так, для АЭБК-3-ПУ, полученного на основе наиболее разветвленного аддукта, поры оказались наибольшими. Во всех случаях размер пор не изменяется аддитивно содержанию аддуктов в составе АЭБК. Наблюдается также заметный разброс в размерах маленьких и больших пор.

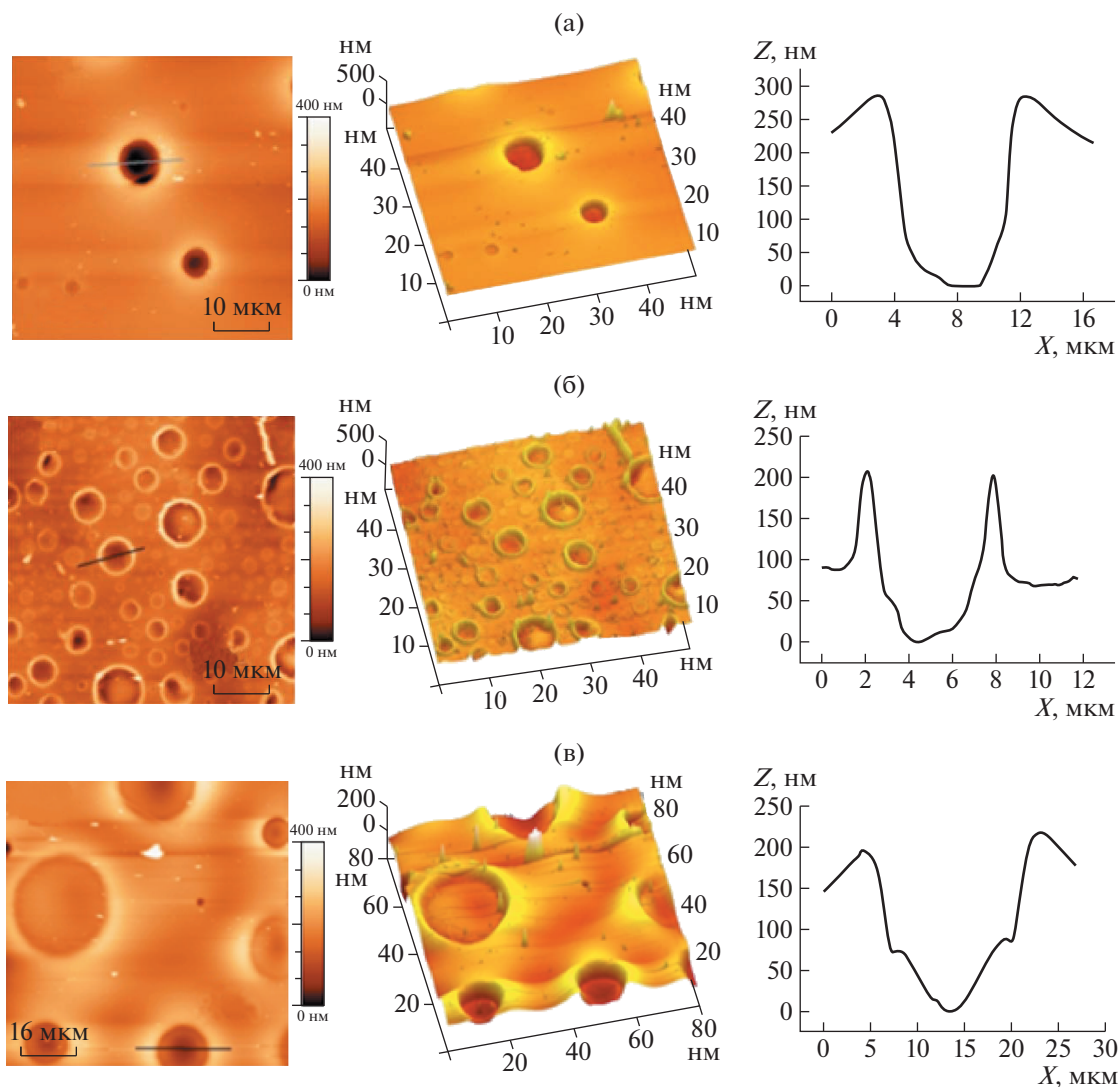
Пористость изучаемых полиуретанов отражается и на морфологии их поверхности. Согласно рис. 1, на поверхности полиуретановых пленочных материалов также наблюдается видимый разброс пор по размерам. Рельеф выделенных на снимках пор приведен также в графическом отображении, где размеры сечения пор отображает ось  $X$ , а их глубину ось  $Z$ . Наблюдаемая большая разница в размерах пор для каждого отдельно взятого образца свидетельствует о том, что их формирование основано не на процессах надмолекулярной организации полимера, а обусловлено особенностями гиперразветвленной макромолекулярной архитектуры АЭБК.

Как видно на рис. 2, изменение прочности АЭБК-1-ПУ и АЭБК-3-ПУ с повышением в их составе содержания АД-1 и АД-3 носит иерархический характер, а закономерности изменения размеров пор АЭБК-1-ПУ и АЭБК-3-ПУ не находят корреляции с их физико-механическими свойствами. Следует отметить, что начиная с некоторого значения количества аддукта (1.0% для АД-1 и 0.6% для АД-3) происходит заметное изменение характера кривых напряжение–деформация соответствующих полимерных образцов: наряду с падением прочности существенно растут значения пластической деформации.

Введение аддуктов в состав АЭБК приводит к незначительным изменениям термической стабильности ПУ на их основе. Небольшие измене-

**Таблица 1.** Размеры пор для ПУ, полученных на основе модифицированных АЭБК

Содержание аддукта в составе АЭБК, мас. %	Размер пор, нм		
	малых	средних (расчетных)	больших
0	78	597	1115
АД-1			
0.05	106	302	498
0.3	95	236	377
0.4	114	475	835
0.6	112	310	509
1.0	106	217	328
1.4	92	188	283
1.6	132	232	331
1.7	84	513	942
1.8	113	207	301
2.0	82	153	224
2.2	101	184	267
АД-2			
0.1	10	193	376
0.25	112	426	741
0.5	78	171	264
1.0	9	131	253
1.25	130	363	596
1.5	106	556	1004
АД-3			
0.3	76	1256	2436
0.6	76	1145	2214
1.1	87	1239	2391
1.2	118	1962	3806
1.3	79	1319	2559
1.5	103	1610	3116
1.6	115	623	1131



**Рис. 1.** АСМ полиуретанов на основе АЭБК-1 ([АД-1] = 0.3 мас. %) (а), АЭБК-2 ([АД-2] = 1.25 мас. %) (б), АЭБК-3 ([АД-3] = 0.3 мас. %) (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии журнала.

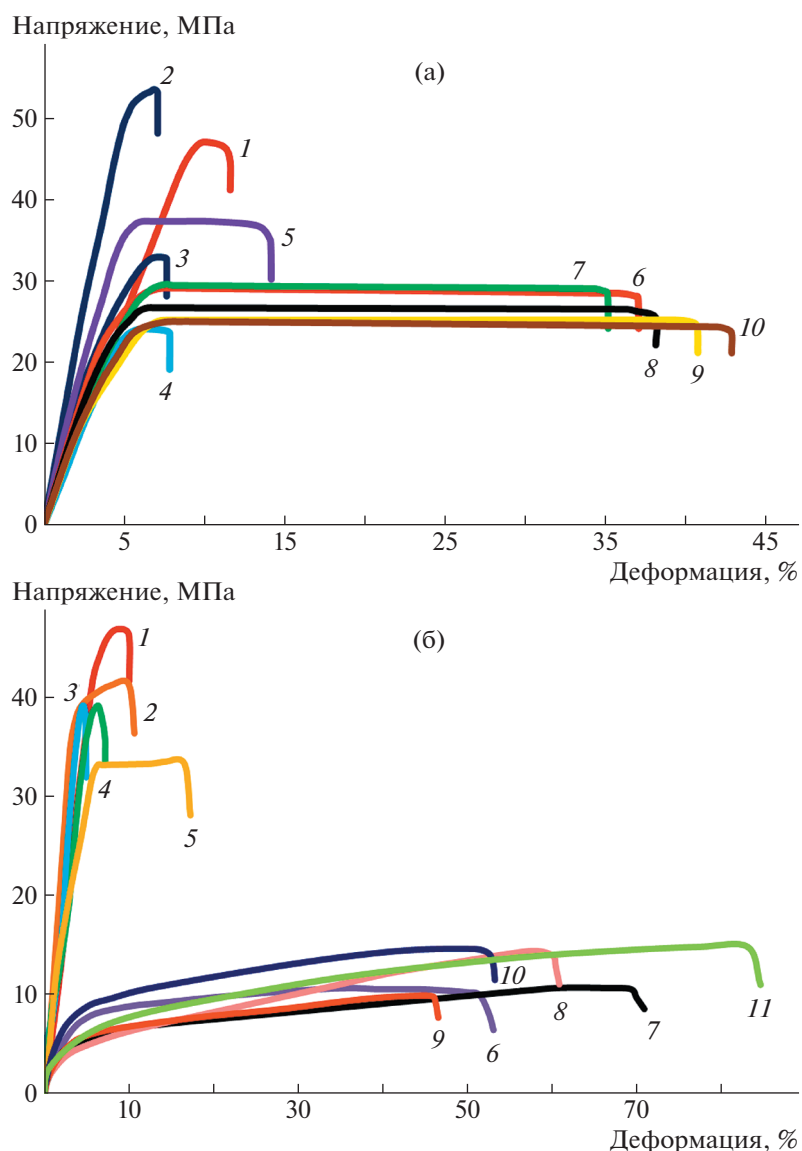
ния наблюдаются для АЭБК-3-ПУ, полученного с использованием наиболее разветвленного и функционализованного АД-3.

На примере АЭБК-1-ПУ видно (рис. 3), что паропроницаемость практически не зависит от содержания аддукта, но несколько увеличивается при 40°С, после 1%-ного содержания АД-1.

Согласно данным [45], одна из причин проникновения паров воды сквозь пористый материал может быть связана с тем, что поры гигроскопичны и легко заполняются водой. Для подтверждения этого было исследовано водопоглощение исходных и предварительно прогретых образцов

пористых полиуретанов (табл. 2). Оказалось, что для прогретых образцов водопоглощение меньше, чем для не прогретых.

На примере АЭБК-1-ПУ обнаружена также разница между скоростью паропроницаемости прогретых, не прогретых и предварительно выдержанных в воде (“мокрых”) образцов пористых полиуретанов (рис. 4). Полиуретановые пленочные образцы до прогревания содержат на поверхности пор сорбированную из воздуха влагу. В связи с этим скорость паропроницаемости в данном случае выше в сравнении с паропроницаемостью предварительно прогретых



**Рис. 2.** Зависимости напряжение–деформация для АЭБК-1-ПУ (а) и АЭБК-3-ПУ (б). [АД-1] = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 0.75 (5), 1.0 (6), 1.25 (7), 1.5 (8), 1.75 (9) и 2.0 мас. % (10); [АД-3] = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.8 (8), 0.9 (9), 1.0 (10) и 1.1 мас. % (11).

при 100°C образцов. В то же время наибольшая паропроницаемость наблюдается для “мокрых” образцов АЭБК-1-ПУ.

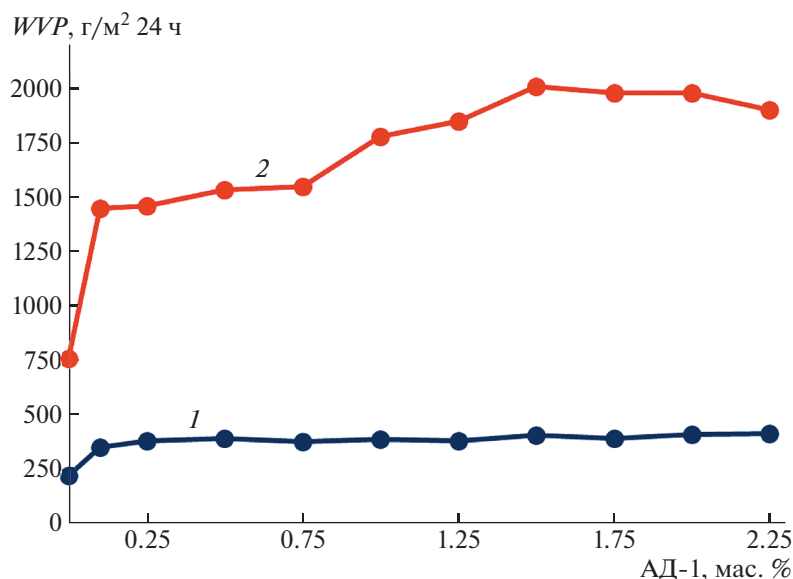
Конечные значения паропроницаемости для АЭБК-1-ПУ, полученных при 1.5%-ном содержании АД-1, в составе АЭБК-1 составляют для прогретых образцов 1850 г/м<sup>3</sup>, не прогретых 2010 г/м<sup>3</sup> и для мокрых образцов 2400 г/м<sup>3</sup> за 24 ч.

Таким образом, гидрофильность поверхности пор наряду с иономерной природой АЭБК-ПУ

является одной из причин термочувствительной паропроницаемости указанных полимеров.

Полученные пористые полиуретановые пленочные материалы были исследованы в качестве подложки для выращивания биологических материалов. Это направление в настоящее время актуально для решения проблем восстановительной медицины.

В качестве матрицы для выращивания биологических тканей в настоящей работе был использован АЭБК-1-ПУ (рис. 5). На пористой по-



**Рис. 3.** Зависимости значений паропроницаемости  $WVP$  полимера АЭБК-1-ПУ от содержания АД-1 при 22 (1) и 40°C (2).

верхности инкубировались первичные фибробласты человека. В результате поверхность и особенности строения пор АЭБК-1-ПУ создали

благоприятное микроокружение для первичных фибробластов и стимулировали их миграцию, дифференцировку и пролиферацию по всей поверхности полимера. Первичные фибробласты в полимерном матриксе инкубировались в течение 20–25 дней до образования полноценной незрелой ткани. Согласно проведенным испытаниям, наличие в составе полимера разделенных в пространстве ионных пар уменьшает угрозу возникновения инфекции при пересадке ткани вследствие противомикробной активности эфиров борной кислоты к различным условно патогенным штаммам микроорганизмов (*Staphylococcus*).

На рис. 6 представлен снимок АЭБК-1-ПУ с выращенной на ее поверхности биологической тканью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

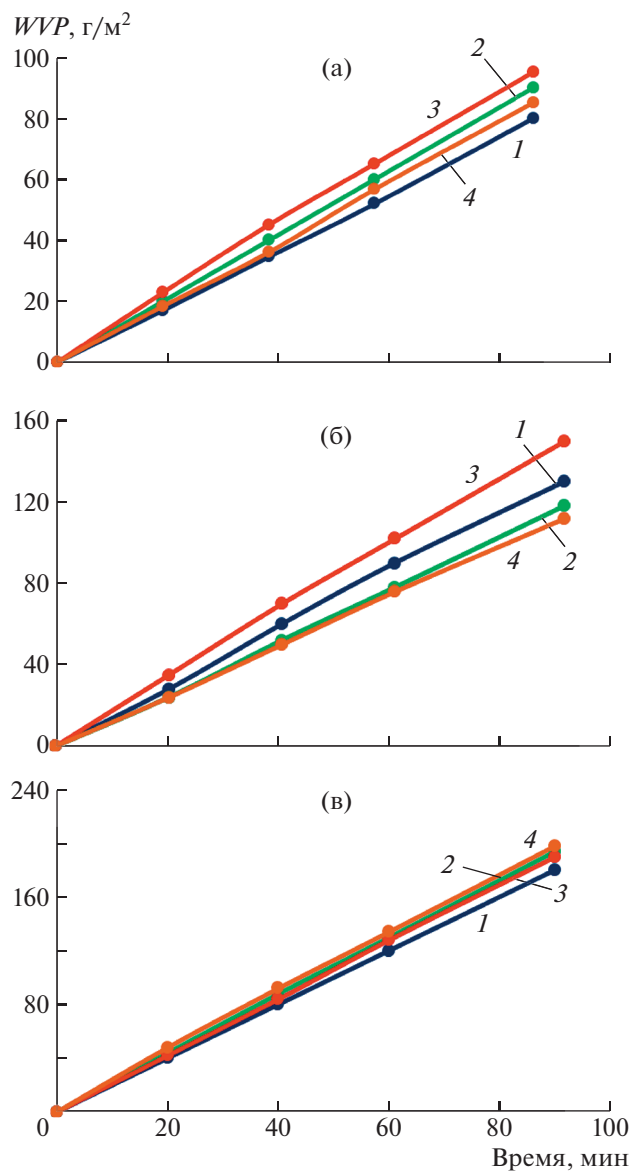
На основе аминокислот борной кислоты синтезированы пленочные образцы пористых полиуретанов и высказано предположение о том, что наиболее вероятной причиной возникновения пор является гиперразветвленная макромолекулярная архитектура АЭБК. Введение в структуру АЭБК объемных заместителей с концевыми гидроксильными группами ведет к изменению размеров и распределения по размерам пор. Установлено, что одна из причин термочувствительной паропроницаемости АЭБК-ПУ — гидрофильная природа поверхности пор. Пленочные образцы пористых полиуретанов оказа-

**Таблица 2.** Водопоглощение АЭБК-ПУ

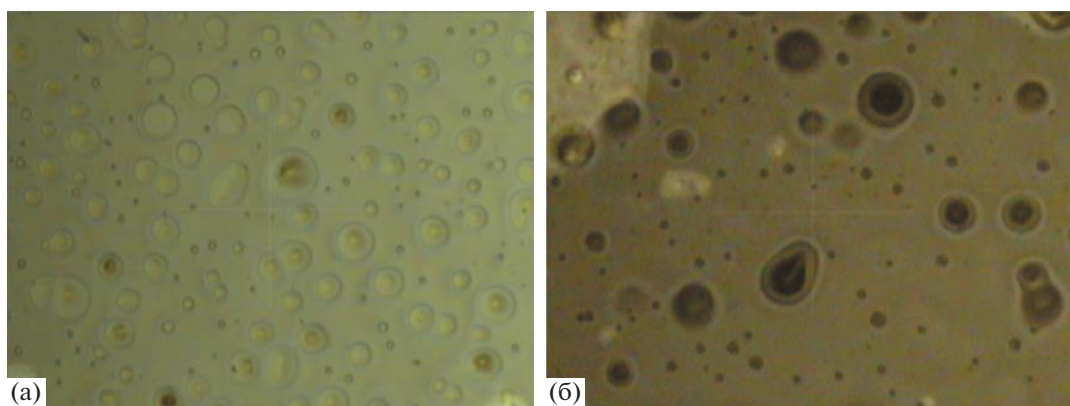
Количество аддукта, мас. %	Водопоглощение АЭБК-ПУ, мас. %	
	исходных	прогретых при 100°C, в течение 10 мин
АЭБК-1-ПУ/АЭБК-2-ПУ*		
0.1	12/10	8/9
0.5	11/8	8/7
1.0	16/9	12/7
1.5	12/13	7/12
2.0	13/12	11/10
АЭБК-3-ПУ		
0.1	15	14
0.4	13	10
0.8	12	10
1.0	11	8
1.2	12	11
1.4	10	8

\* В числителе — для АЭБК-1-ПУ, в знаменателе — для АЭБК-2-ПУ.

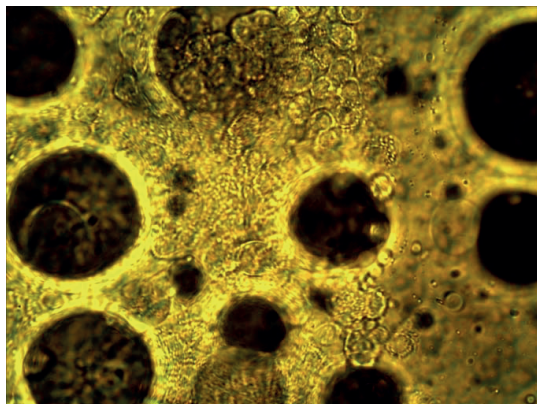




**Рис. 4.** Временные зависимости паропроницаемости при 40°C прогретых (а), исходных (б) и “мокрых” (в) пленочных образцов АЭБК-1-ПУ. [АД-1] = 0.1 (1), 0.25 (2), 1.50 (3) и 1.75 мас. % (4).



**Рис. 5.** Изображения поверхности пленочных образцов АЭБК-1-ПУ при содержании АД-1 0.01 (а) и 0.25 мас. % (б). Оптический микроскоп, увеличение 400.



**Рис. 6.** Изображение поверхности пленочного образца АЭБК-1-ПУ с выращенной на ее поверхности биологической тканью. [АД-1] = 0.1 мас. %. Оптический микроскоп, увеличение 400.

лись эффективной подложкой для направленно-го выращивания соединительной ткани на клеточном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00136).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin R. // *Polym. J.* 1985. V. 17. P. 117.
2. Newkome G.R., Yao Z., Baker G.R., Gupta V.K. // *J. Org. Chem.* 1985. V. 50. P. 2004.
3. Crooks R.M. // *ChemPhysChem.* 2001. V. 2. P. 644.
4. Hobson L.J., Feast W.J. // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 1279.
5. Flory P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 2718.
6. Buhleier E., Wehner W., Vogtle F. // *Synthesis.* 1978. V. 155. P. 2230.
7. Kirkorian K., Ellis A., Twyman L.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 6138.
8. Hu D., Jin S., Shi Y., Wang X., Graff R.W., Liu W., Zhu M., Gao H. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. P. 3629.
9. Li C.-Q., Wang F.-F., Gao R., Sun P., Zhang N., Wang J. // *Trans. Metal Chem.* 2017. V. 42. P. 339.
10. Zhang N., Wang S., Song L., Li C., Wang J. // *Chem. Papers.* 2016. V. 71. P. 1037.
11. Shi Y., Liu L., Zhang F., Niu M., Zhao Y., Fan Y., Liang Y., Liu M., Zhang Z., Wang J. // *Polymers.* 2017. V. 9. P. 459.
12. Huang X., Varyambath A., Kim M.R., Kim M., Kim I., Nanosci J. // *Nanotechnol.* 2017. V. 17. P. 7668.
13. Zhang N., Wang J., Huo H., Chen L., Shi W., Li C., Wang J. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 469. P. 209.
14. Li J., Bo Z.S. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 2013.
15. Kim K., Lee H.B., Lee J.W., Park H.K., Shin K.S. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 7178.
16. Selim M.S., Wang F.Q., Yang H., Huang Y., Kuga S. // *Mater. Design.* 2017. V. 135. P. 173.
17. Keramatinia M., Najafi F., Saeb M.R. // *Progr. Organic Coatings.* 2017. V. 113. P. 151.
18. Ban Q., Chen H., Yan Y., Tian N., Kong J. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 96. P. 474.
19. Gogoi G., Gogoi S., Karak N. // *Progr. Org. Coatings.* 2017. V. 112. P. 57.
20. Gao B., Zhang J., Hao Z., Huo L., Zhang R., Shao L. // *Carbon.* 2017. V. 123. P. 548.
21. Harinath Y., Reddy H.D.K., Sharma S.L., Seshaiiah K. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 4994.
22. Xiaofeng W., Siyuan, Y., Jincheng W. // *Polym. Int.* 2017. V. 66. № 9. P. 1284.
23. Tsegelskaya A., Dutov M., Serushkina O., Semenova G., Kuznetsov A. // *Macromol. Symp.* 2017. V. 375. № 1. P. 1600202.
24. Jin Q., Wang Y., Cai T., Wang H., Ji J. // *Polymer.* 2014. V. 55. P. 4641.
25. Mamajanov I., Callahan M.P., Dworkin J.P., Cody G.D. // *Orig. Life Evol. Biospheres.* 2015. V. 375. № 1. P. 123.
26. Zhang B., Wang J., Chen J., Zhang H., Yin D., Zhang Q. // *Biochem. Eng. J.* 2017. V. 127. P. 43.
27. Zhang L., Zhou Y., Shi G., Sang X., Ni C. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 79. P. 116.
28. Pearce A.K., Simpson J.D., Fletcher N.L., Houston Z.H., Fuchs A.V., Russell P.J., Whittaker A.K., Thurecht K.J. // *Biomaterials.* 2017. V. 141. P. 330.
29. Blokhin A.N., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 3. P. 307.
30. Pedziwiatr-Werbicka E., Milowska K., Dzmitruk V., Ionov M., Shcharbin D., Bryszewska M. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 119. P. 61.
31. Carr P.L., Davies G.R., Feast W.J., Stainton N.M., Ward I.M. // *Polymer.* 1996. V. 37. P. 2395.
32. Voit B. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 2505.
33. Yang Y., Feng L., Ren J., Liu Y., Jin S., Su L., Tan B. // *Macromol. Rapid Commun.* 2018. P. 1800441.
34. Spindler R., Frechet J.M. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 4809.
35. Kim Y.H., Webster O.W. // *Polym. Prepr.* 1988. V. 29. P. 310.
36. Kutyreva M.P., Usmanova G.Sh., Ulakhovich N.A., Medvedeva O.I., Syakaev V.V., Ziganshina S.A., Kutyrev G.A. // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 4. P. 201.
37. Medvedeva O.I., Kambulova S.S., Ulakhovich N.A., Vorobev V.V., Evtugin V.G., Khaldeeva E.V., Kutyreva M.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 1985.
38. Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Ulakhovich N.A., Terekhova N.V., Kutyrev G.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 51. P. 1376.

39. *Buhleier E., Wehner W., Vogtle F.* // *Synthesis*. 1978. V. 155. P. 2230.
40. *Davletbaeva I.M., Emelina O.Yu., Vorotyntsev I.V., Davletbaev R.S., Grebennikova E.S., Petukhov A.N., Akhmetshina A.I., Sazanova T.S., Loskutov V.V.* // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 65674.
41. *Davletbaeva I.M., Nurgaliyeva G.R., Akhmetshina A.I., Davletbaev R.S., Atlaskin A.A., Sazanova T.S., Efimov S.V., Klochkov V.V., Vorotyntsev I.V.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 111109.
42. *Davletbaeva I.M., Dulmaev S.E., Sazonov O.O., Klinov A.V., Davletbaev R.S., Gumerov A.M.* // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 23535.
43. *McCoy J.D., Ancipink W.B., Clarkson C.M., Kropka J.M., Celina M.C., Giron N.H., Hailesilassie L., Fredj N.* // *Polymer*. 2016. V. 105. P. 243.
44. *Nabatov A.A., Raginov I.S.* // *Infect Agent Cancer*. 2015. 10:49.
45. *Naotsugu I., Jun I., Takafumi S., Yasuhisa H.* // *Catalysis Today*. 2016. V. 268. P. 79.