_ МОДИФИКАЦИЯ _____ ПОЛИМЕРОВ _____

УДК 541.64:547.1.128

СИНТЕЗ НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕНА И 1,5-*БИС*-(ГЕКСЕНИЛ)ГЕКСАМЕТИЛТРИСИЛОКСАНА РЕАКЦИЕЙ ОЛЕФИНОВОГО МЕТАТЕЗИСА

© 2020 г. А. А. Моронцев^{а,*}, М. Л. Грингольц^а, М. П. Филатова^а, Ю. И. Денисова^а, Я. В. Кудрявцев^а, Е. Ш. Финкельштейн^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия *e-mail: morontsev@ips.ac.ru Поступила в редакцию 27.04.2020 г. После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 23.07.2020 г.

Получены новые сополимеры норборнена и 1,5-*бис*-(гексенил-5)-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана, содержащие в основной цепи гибкие силоксановые и жесткие норборненовые фрагменты. Для их синтеза использованы три разновидности реакции олефинового метатезиса: циклораскрывающая метатезисная полимеризация норборнена, метатезис несопряженного диена 1,5-*бис*-(гексенил-5)-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана и межцепная реакция макромолекулярного кроссметатезиса между полинорборненом и силоксансодержащим полиеном. Последняя реакция изучена впервые. С ее помощью получены и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ¹H, ЯМР ¹³С и ИК новые статистические мультиблок-сополимеры норборнена и 1,5-*бис*-(гексенил-5)-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана с различной средней длиной блоков. Изучено влияние строения сополимеров на их термические свойства.

DOI: 10.31857/S2308113920060091

введение

Широкое использование поликарбосилоксанов обусловлено уникальным сочетанием их полезных свойств, таких как высокая термическая и окислительная стабильность, низкая токсичность, хорошие электрические, оптические, антиадгезионные, газоразделительные и иные характеристики [1-4]. Вместе с тем низкая механическая прочность значительно сужает перспективы их практического применения. Относительно недавно К.В. Wagener с сотрудниками в цикле работ [4-7] продемонстрировали возможности реакции метатезиса несопряженных диенов – АДМЕТ-полимеризации (acyclic diene metathesis) в синтезе широкого ряда поликарбосилоксанов. Для улучшения механических свойств в ADMET-полимеры вводили метоксисилильные [2, 4, 8] и силациклобутановые [6, 9] группы, обеспечивающие дальнейшее сшивание. Другой подход заключался в синтезе сополимеров с жесткими и гибкими блоками по реакции ADMET, в том числе из телехеликов с концевыми диметилсилановыми хлор- или метокси-группами [4, 7, 10-13]. Варьируя соотношение реагентов, получали материалы с широким диапазоном механических характеристик.

В настоящей работе предложен метод синтеза новых сополимеров, содержащих карбосилоксановые и норборненовые блоки, способные сочетать свойства полисилоксанов и полинорборненов. Одним из реагентов выбран метатезисный полинорборнен (ПНБ) – широко известный полимер с температурой стеклования 39°С, обладающий выдающимися виброгасящими, адсорбционными и другими свойствами, выпускаемый под маркой Norsorex [14]. Можно ожидать, что в сополимере эти характеристики и хорошие механические свойства сохранятся за счет присутствия блоков норборнена, а силоксановые блоки придадут сополимеру адгезионные и газоразделительные свойства. Ранее было показано, что введение гибкого силоксанового заместителя в боковую цепь ПНБ обепечивает более эффективное разделение газовых смесей легких углеводородов [15]. Модификация двойных связей основной цепи также заметно влияет на газопроницаемость и селективность газоразделения [16, 17]. Введение гибких силоксановых блоков в относительно жесткую основную цепь ПНБ и его производных может улучшать газопроницаемость пленок из таких сополимеров. Для их синтеза в данной работе использован макромолекулярный кросс-метате-

зис – новая межцепная реакция, позволяющая получать статистические мультиблок-сополимеры из гомополимеров [18-30]. С помощью макромолекулярного кросс-метатезиса решаются проблемы синтеза сополимеров из мономеров со значительно отличающейся полимеризационной активностью либо полимеризующихся по различным механизмам [18-21, 23]. Синтез сополимеров норборнена (НБ) и карбосилоксановых диенов из мономеров затруднен, так как их гомополимеризация требует существенно различных условий проведения реакции. Так, ROMP (ringopening metathesis polymerization) напряженной бициклической молекулы НБ – необратимая цепная реакция, которая протекает очень быстро с образованием высокомолекулярного ПНБ [14]. ADMET-полимеризация карбосилоксановых диенов является ступенчатой равновесной реакцией поликонденсации с последовательным образованием ди-, три-, тетрамеров и формированием высокомолекулярных продуктов только на последней стадии. Побочный продукт ADMET – низкомолекулярное соединение (чаще всего этилен), которое необходимо удалять из зоны реакции для смещения равновесия процесса в сторону образования полимера. В связи с этим ADMET осуществляют в глубоком вакууме, при повышенных температурах, иногда с использованием высококипящих растворителей [7, 31].

В научной литературе лишь недавно появились публикации, посвященные макромолекулярному кросс-метатезису. Ранее реакцию метатезиса с участием полимеров рассматривали в основном как нежелательный процесс переноса цепи, приводящий к образованию циклоолигомеров, перегруппировке мономерных звеньев и уширению ММР [14, 24, 32, 33]. В настоящее время показано, что с помощью макромолекулярного кросс-метатезиса можно получать статистические мультиблок-сополимеры из поликарбоната и полиоктенамера (ПЦО), способные к самоорганизации [18], сополимеры из полибутадиена и полиуретана, демонстрирующие улучшенные механические свойства [21], региорегулярные сополимеры из 3-замещенных полиоктенамеров [22]. На примере кросс-метатезиса между ПНБ и ПЦО разработана кинетическая модель реакции [26, 29], продемонстрирована возможность регулирования степени блочности полученных сополимеров за счет выбора условий реакции [24, 25], изучено влияние строения цепи сополимеров на их термические и кристаллические свойства [28, 29]. Кроме того, исследовано влияние гидрокси- [27, 34] и эпокси- [35] заместителей в боковой цепи ПЦО на его кросс-метатезис с ПНБ. Реакцию ПНБ и полибутадиена использовали для оценки каталитической активности рутений-карбеновых комплексов различной природы [36]. Проведена постмодификация полученных мультиблок-сополимеров путем эпоксидирования [37] и гидрирования двойных связей [20]. Все это указывает на широкие возможности и перспективы данного метода. Цель настоящей работы — синтез практически важных кремнийсодержащих сополимеров и расширение круга полимеров, вовлеченных в реакцию макромолекулярного кросс-метатезиса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

Все операции с соединениями, чувствительными к воздуху и влаге, проводили на стандартной вакуумной установке и линии Шленка в атмосфере аргона с использованием абсолютированных растворителей. Хлороформ сушили и перегоняли над гидридом кальция, диэтиловый эфир абсолютировали перегонкой над натрием, ТГФ квалификации х.ч. перегоняли над щелочью. Метиловый спирт квалификации х.ч., гидрокарбонат натрия (х.ч.), ингибитор окисления 2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол), катализатор Граббса первого (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh (Γ -1, "Sigma–Aldrich"), второго Cl₂(PCy₃)(H₂IMes)Ru= CHPh (**Г-2**, "Shaanxi Dideu Medichem") и третьего поколения (H₂IMes)(3-Br-Py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (Γ -3, "Sigma-Aldrich"), 6-бромгексен-1 (99.5%, "Hangzhou Yuechen Chemical"), винилэтиловый эфир (99%, "Fluka"), 1,5-дихлор-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксан ("ABCR"), мелкодисперсный порошок магния использовали без дополнительной очистки.

Методы измерений

Спектры ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С{1Н} регистрировали на спектрометрах "Bruker Avance 500" с рабочей частотой 500.13 и 125.77 МГц соответственно и "Bruker MSL-300" с рабочей частотой по протонам 300 МГц. Параметры съемки спектров ЯМР ¹³С{1H}: импульс 30° (3 мкс), время сбора данных 1.3 с, релаксационная задержка 1.4 с, размер фида 64К, размер реального спектра 32К. Химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя CDCl₃ (для спектров ПМР – 7.28 м.д., ЯМР ¹³С – 77.23 м.д.) и пересчитывали к тетраметилсилану.

Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler Toledo DSC823e". Нагревание и охлаждение образцов осуществляли со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона со скоростью потока 70 мл/мин в диапазоне -100...+100°C. Результаты измерений обрабатывали с помощью сервисной программы "STARe", поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения температуры ± 0.3 °C, энтальпии ± 1 Дж/г.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и системой последовательно соединенных колонок WAT054460 ("Waters") и G3000HHR ("TosohBiosep") со сшитым ПС в качестве наполнителя, элюент ТГФ, скорость 1 мл/мин, температура колонки 25°С, концентрация образца 1 мг/мл, объем пробы 100 мкл, калибровка по ПС-стандартам ("PolymerLabs").

Комбинированный газохроматографический И масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ проводили с использованием хроматомасс-спектрометра "Thermo Focus DSQ II" с квадрупольным масс-анализатором, энергия электронов 70 эВ, напряжение на электронном умножителе 1244 В, температура источников ионов и интерфейса 280°С, детектирование в режиме регистрации полного ионного тока SIM (selected ion monitoring). Капиллярная колонка со слабо полярной неподвижной жидкой фазой DB-5MS 15 м × 0.25 мм × × 0.25 мкм, газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 1 мл/мин, температура инжектора 280°С, объем пробы 0.5 мкл. Режим анализа: начальная температура 40°С, через 5 мин повышение температуры со скоростью 8 град/мин до 280°С, общее время анализа 42 мин.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Thermo Fisher Scientific Nicolet 5700".

Синтез 1,5-бис-(гексенил-5)-1,1,3,3,5,5гексаметилтрисилоксана (ГСО)

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным водяным холодильником и капельной воронкой, загружали 3.5 г (0.146 моля) магния. Магний активировали прогреванием в вакууме. охлаждали колбу до комнатной температуры, заполняли аргоном и загружали в нее 150 мл абсолютированного диэтилового эфира. Раствор 6-бромгексена-1 (19.3 мл, 0.144 моля) в 22 мл диэтилового эфира добавляли по каплям в течение 1 ч со скоростью, обеспечивающей равномерное кипение реакционной смеси, после чего кипятили 2 ч и охлаждали до комнатной температуры. К полученному раствору при перемешивании в течение 1 ч прикапывали 16.7 мл (0.077 моля) 1,5-дихлор-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана, растворенного в 24 мл диэтилового эфира, затем кипятили еще 7 ч. На следующий день отделяли белый осадок. Реакционную массу трижды промывали раствором NaHCO₃ (0.53 г в 100 мл дистиллированной воды) и сушили над сульфатом натрия. Смесь перегоняли в вакууме, выделили 18.59 г продукта (выход 83%) с $T_{\text{кип}}$ = 90–93°С при 0.087 мм рт. ст. После повторной перегонки получено 11.6 г целевого продукта с концентрацией 93.8% по данным ГХ-МС. В нем присутствовали 5.6% производных дисилоксана, 0.6% производных тетрасилоксана и незначительное количество силоксанов с алкоксисилильными группами, которым на спектре ЯМР ¹Н соответствуют сигналы 3.63 и 3.10 м.д. Появление алкоксисилильных групп может быть результатом взаимодействия хлорсилана с алкоголятом броммагния — продуктом окисления реактива Гриньяра. Перед дальнейшим использованием ГСО выдерживали над гидридом кальция и перегоняли.

ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ_H, м.д.: 5.81 (ш.м., 2H), 5.06–4.89 (ш. м. 4H), 2.05 (м, 4H), 1.38 (ш.м., 8H), 0.52 (м, 4H), 0.07, 0.02 (ш.м., 18H).

ГХ-МС (70 эВ): 15.92 мин $m/z = 283.08 (M-CH_3)^+$ 5.6% (1,3-бис-(гексенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана); 17.75 мин $m/z = 357.09 (M-CH_3)^+$, 93.8% (1,5-бис-(гексенил)-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана); 19.45 мин $m/z = 431.11 (M-CH_3)^+$, 0.6% (1,7-бис-(гексенил)-1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилтетрасилоксана).

Синтез поли(1,1,3,3,5,5гексаметилтрисилоксанил-5-деценилена) (ПГСО)

В отвакуумированный и заполненный аргоном двугорлый реактор объемом 50 мл, снабженный магнитной мешалкой и тефлоновым краном, загружали 0.0035 г (4.25 мкмоля) катализатора Г-1 и 0.43 мл (0.364 г, 0.98 ммоля) ГСО. Смесь трижды дегазировали путем замораживания, вакуумирования и размораживания. Реакцию вели с постепенным повышением температуры до 55° С и углублением вакуума до 0.09 мм рт. ст. После 71 ч нагревания, смесь охлаждали, продукт выделяли высаживанием в метанол, сушили его в вакууме не менее 2 суток. Получили 0.2934 г (выход 87%) маслоподобного продукта.

ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ_H, м.д.: 5.39 (ш.м., 2H), 1.98 (ш.м., 4H), 1.36 (ш.м., 8H), 0.52 (ш.м., 4H), 0.06, 0.02 (ш.м., 18H).

ЯМР ¹³С (126 МГц, CDCl₃), δ_C, м.д.: 130.30 (*транс* C=C), 129.81 (*цис* C=C), 33.58, 33.45, 32.40, 29.20, 27.07, 25.45, 23.02, 22.89, 18.28, 18.20, 1.33, 1.23, 0.43, 0.26.

Содержание *транс*-связей C=C составляет 80-85%, $M_w = 9.8 \times 10^3$, D = 1.6, $T_c = -102^{\circ}$ C.

Синтез полинорборнена

ПНБ синтезировали метатезисной полимеризацией норборнена на катализаторе Г-1 по методике [37]. Продукт реакции представлял собой волокнистый полимер белого цвета.

Кросс-метатезис ПНБ и ПГСО

В колбе объемом 25 мл с краном и магнитной мешалкой в атмосфере аргона при комнатной

Nº 6

2020

температуре готовили раствор 0.0270 г (0.287 ммоля) ПНБ и 0.0977 г (0.284 ммоля) ПГСО в 0.8 мл абсолютированного хлороформа. На следующий день раствор дегазировали 3 раза путем последовательных циклов замораживания-вакуумирования-размораживания смеси. В заполненную аргоном колбу добавляли 0.07 мл отдельно приготовленного 0.007 М раствора Г-2 (0.0027 г. 0.00318 ммоля в 0.47 мл абсолютированного хлороформа). Реакцию вели 24 ч при комнатной температуре, останавливали ее введением 0.1 мл винилэтилового эфира, через 30 мин добавляли 0.05 г ингибитора окисления. Сополимер высаживали в метанол и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 0.1058 г (85%) воскоподобного липкого продукта, $M_w = 26.3 \times 10^3$, D = 1.3, $T_c =$ $= -83^{\circ}C.$

Состав сополимера и доли диад различного типа в нем определяли методом ЯМР ¹³С. Отнесения сигналов (м.д.) в области углеродов двойных связей выполняли аналогично предыдущим работам [24, 26, 38].

ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), $\delta_{\rm H}$, м.д.: 5.39, 5.37, 5.35 (ш. м., 3.54H, CH=), 5.29, 5.28 (ш. м., 0.23H, CH=), 5.22, 5.21 (ш. м., 0.20H, CH=), 3.67, 3.65, 3.64, 3.63, 3.62 (ш. м., 0.15H ГСО–ГСО), 3.52, 3.51, 3.50, 3.49 (ш. м., 0.15H ГСО–ГСО), 2.79 (ш. м., 0.35H; *цис*-CH, HБ–HБ), 2.45 (ш. м., 1.74H; *транс*-CH, HБ–HБ), 2.04, 1.98 (ш. м., 4.04H; CH₂, ГСО-ГСО), 1.90, 1.88, 1.87, 1.86, 1.84 (ш. м., 1.28H; HБ–HБ), 1.78 (ш. м., 2.20H; HБ–HБ), 1.56 (ш. м., 0.48H HБ–HБ), 1.39, 1.37, 1.36, 1.35, 1.33 (ш. м., 9.64H), 1.10, 1.08, 1.05, 1.03 (ш. м., 1.07H; HБ–HБ), 0.55, 0.53, 0.52 (ш. м., 3.50H; ГСО–ГСО), 0.09, 0.09, 0.08, 0.06, 0.05, 0.03, 0.02 (ш. м., 18H, ГСО–ГСО).

ЯМР ¹³С (JMOD) (126 МГц, CDCl₃), $\delta_{\rm C}$, м.д.: 135.60, 135.37, 135.34, 135.21, 135.07, 134.93 (HC³, НБ-ГСО); 134.13, 134.06, 133.91 (НС^{1,2}, цис-НБ-НБ); 133.28, 133.18, 133.03 (НС^{1,2}, *транс*-НБ-НБ); 130.73, 130.41, 130.29, 130.17(НС^{5,6}, транс-ГСО-ГСО); 129.91 (НС^{5,6}, цис-ГСО–ГСО); 128.67, 128.60, 128.57, 128.44 (HC⁴, ГСО–НБ); 66.55, 65.71, 62.33 (CH₂, ГСО–ГСО); 43.70, 43.59, 43.46, 43.33 (HC, *транс*-НБ–НБ); 42.25 (H₂C, НБ–НБ); 42.01, 41.99 (CH), 41.95, 41.93 (H₂C); 41.53, 41.5 (Н₂С, НБ-НБ); 38.82, 38.57, 38.16 (НС, цис-НБ-НБ); 36.49, 36.40, 36.18, (Н₂С, ГСО-ГСО), 35.92 (HC); 33.88 (H₂C); 33.70, 33.56 (H₂C, ГСО–ГСО); 33.49 (H₂C); 33.06 (H₂C, НБ-НБ); 32.81 (H₂C); 32.52 (Н₂С, НБ-НБ и ГСО-ГСО); 32.37 (Н₂С, НБ-НБ), 29.30 (H₂C, ГСО-ГСО); 27.45 (H₂C); 27.18, 25.56, 25.18, 23.61, 22.95, 18.37, 18.29, 18.07 (H₂C, ΓCO–ΓCO), 1.48, 1.37 (C–(H₃C)₂Si–O, ГСО-ГСО); 0.57, 0.39 (О- (H₃C)₂Si-O, ГСО-ΓCO).

ИК, см⁻¹: 2955, 2922, 2856, 1461, 1447, 1409, 1342, 1257 (инт. с., SiCH₃), 1162, 1050 (ш. с. SiOSi), 966 (*транс*-C=C), 840, 796, 705.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез новых кремнийсодержащих сополимеров норборнена был осуществлен с использованием трех типов реакции олефинового метатезиса: циклораскрывающей метатезисной полимеризации (**ROMP**), метатезиса несопряженных диенов (**ADMET**) и межцепной реакции макромолекулярного кросс-метатезиса.

Синтез исходных гомополимеров

Исходный ПНБ синтезировали путем ROMP норборнена в растворе хлороформа под действием катализатора Граббса первого поколения при соотношении [НБ] : [Г-1] = 700 : 1 по описанной ранее методике [37]:



ПНБ содержал преимущественно *транс*-связи C=C (83%) и имел следующие характеристики: $M_w = 3.8 \times 10^5$, D = 1.8, $T_c = 39^{\circ}$ C.

Синтез исходного поликарбосилоксана осуществляли из силоксансодержащего диена по схеме метатезисной полимеризации несопряженных диенов [5]. При выборе структуры диена исходили из особенностей протекания ADMET, которая может осложняться побочной реакцией метатезисной циклизации (ring-closing metathesis – RCM), особенно в случаях, если продуктами реакции RCM являются стабильные шести- или семичленные циклы. Низкую активность в ADMET демонстрируют мономеры, содержащие вблизи двойной связи функциональные группы, проявляющие свойства оснований Льюиса, или объемные заместители в аллильном положении [3, 5]. Кроме того, необходимо принимать во внимание ряд ограничений, связанных с реакционной способностью кремнийуглеводородов в метатезисе, а именно неактивность винилсиланов и увеличение реакционной способности двойных связей по мере удаления от атомов кремния [3, 5]. Необходимо также учитывать, что в ходе ADMET для смещения равновесия вакуумированием удаляют легкокипящий продукт реакции – этилен [7]. В связи с этим в качестве мономера мы выбрали высококипящий ГСО, содержащий двойные связи на достаточном удалении от атомов кремния. Ранее ГСО был получен гидросилилированием 1,5гексадиена гидросиланом – 1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксаном в присутствии катализатора

СИНТЕЗ НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕНА

Опыт, №	Катализатор	Мольное соотношение [ГСО] : : [катализатор]	Время реакции, ч (при 30–55°С)	Выход, %	<i>Транс-</i> связи С=С, %	$M_w \times 10^{-3}$	Ð
1	Γ-1	230	71	87	82	9.8	1.6
2	Γ-1	270	10	91	80	12.6	1.7
3	Г-2	1000	59	63	74	18.0	1.4
4	Г-2	2000	32	88	82	5.4	1.5
5	Г-3	300	9	90	80	7.8	1.5
6	Г-3	600	14	79	84	4.4	1.5

Таблица 1. Полимеризация ГСО по схеме ADMET на катализаторах Граббса

Примечание. [ГСО] = 2.29 моль/л, $T_c = -102^{\circ}$ С. M_w определена методом ГПХ по ПС-стандартам.

Карстеда [8]. Мы синтезировали ГСО из 1,5-дихлор-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана и реактива Гриньяра, полученного взаимодействием магния с 6-бромгексеном-1:



Чистота целевого ГСО, согласно ГХ-МС, составила 93.8%. В нем содержится 5.6% производных дисилоксана и 0.6% производных тетрасилоксана. Наличие силоксановых примесей объясняется их присутствием в исходном 1,5-дихлор-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксане. Согласно ЯМР ¹Н, чистота мономера 93%. Перед использованием ГСО выдерживали над гидридом кальция и перегоняли в аргоне.

Полимеризацию ГСО проводили по схеме ADMET на различных Ru-катализаторах Граббса:



Реакцию вели с постепенным углублением вакуума и последующим повышением температуры от комнатной до 55°С. Варьировали мольное отношение мономер/катализатор и время реакции (табл. 1). На начальной стадии происходило заметное выделение этилена, который удаляли из зоны реакции вакуумированием. При замедлении выделения этилена постепенно повышали температуру реакции. Ранее ГСО полимеризовали по схеме

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б



Рис. 1. Область двойных связей C=C в спектре ЯМР ¹Н поли(1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксанил-5-деценилена) (табл. 1, опыт 2).



Рис. 2. Спектры ЯМР ¹³С поли(1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксанил-5-деценилена) (область сигналов C=C), синтезированного на катализаторах Граббса Г-1 (*I*), Г-2 (2, 3 – табл. 1, опыты 3 и 4 соответственно), Г-3 (4).

АDMET только в присутствии катализатора Г-1 при мольном соотношении [мономер] : [Г-1] = 240 в течение 72 ч и при давлении ниже 0.01 мм рт. ст.; получали ПГСО с $M_w = 7.6 \times 10^4$, $\mathcal{D} = 1.74$ [8]. При тех же соотношениях реагентов и времени реакции, но с менее глубоким вакуумом (0.09 мм рт. ст.), нами был синтезирован ПГСО с $M_w = 10^4$, $\mathcal{D} = 1.7$ (табл. 1, опыт 1). Практически такой же результат был достигнут уже за 10 ч (табл. 1, опыт 2). Вместе с тем молекулярная масса ПГСО, рассчитанная из ПМР-спектра по содержанию концевых групп (рис. 1), составила 1.8×10^5 .

Катализатор Г-2 продемонстрировал большую активность: с его участием получен ПГСО с более высокой ММ при значительно меньшей концентрации катализатора (опыт 3). Однако мультиплетность сигналов углеродов С=С в спектре ЯМР ¹³С поли(1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксанил-5-деценилена) (рис. 2, спектр 2) может ука-

зывать на протекание изомеризации двойных связей, характерной для процессов, катализируемых Γ -2 при длительном нагревании [39]. Для повышения ММ и снижения влияния Γ -2 на двойные связи было увеличено соотношение мономер : катализатор и уменьшено время нагревания (опыт 4). В результате мультиплетность спектра действительно уменьшилась (рис. 2, спектр 3), но снижение молекулярной массы ПГСО свидетельствовало о недостаточном количестве катализатора.

Селективность катализатора Г-3 оказалась меньше, чем у Г-1, но больше, чем у катализатора Г-2 (рис. 2, спектр 4). Низкая молекулярная масса ПГСО, полученного на катализаторе Г-3, под-тверждается присутствием сигналов концевых групп даже в спектре ЯМР ¹³С (сигналы 124.5–125.0 м.д.). Таким образом, для синтеза ПГСО предпочтительно использовать катализатор Г-1.



Рис. 3. Область двойных связей C=C спектра ЯМР ¹³С сополимера НБ–ГСО (табл. 2, опыт 12).

Синтез силоксансодержащих сополимеров норборнена

Сополимеры НБ–ГСО получали по реакции макромолекулярного кросс-метатезиса между ПНБ и ПГСО в среде хлороформа в присутствии катализаторов Г-1 и Г-2 по методикам, разработанным ранее для кросс-метатезиса между ПНБ и ПЦО или ПНБ и полидодеценамером (ПЦДД) [24, 25, 40]:



Об образовании сополимера судили по появлению сигналов атомов углерода двойных связей гетеродиад в спектре ЯМР ¹³С (рис. 3). Поскольку двойные связи ПГСО далеко отстоят от атомов кремния, последние практически не оказывают на них воздействия, и сигналы атомов углерода гетеродиад НБ–ГСО оказываются в тех же областях спектра, что и сигналы гетеродиад сополимеров норборнена с циклооктеном, циклопентеном или циклододеценом [26, 33, 41, 42].

Среднюю длину блоков НБ и ГСО рассчитывали как отношение суммы интегралов атомов углерода в двойных связях гомо- и гетеродиад к интегралу гетеродиад, согласно соотношениям

$$L_{\rm HF} = \frac{I_{\rm HFF-HF} + I_{\rm HFF-\Gamma CO}}{I_{\rm HFF-\Gamma CO}};$$
$$L_{\rm \Gamma CO} = \frac{I_{\rm \Gamma CO-\Gamma CO} + I_{\rm \Gamma CO-HF}}{I_{\rm \Gamma CO-HF}},$$

где $I_{\rm HБ-\Gamma CO}$ – интеграл сигналов C³ = (135.38– 134.68 м.д.) в гетеродиадах HБ-ГСО, $I_{\rm HБ-HБ}$ – интеграл сигналов C=C (*цис*- 134.04–133.71 м.д., *транс*-133.24–132.83 м.д.) в гомодиадах HБ-НБ, $I_{\Gamma CO-\Gamma CO}$ – интеграл сигналов C=C (*транс*-130.35–129.98 м.д., *цис*- 129.84–129.62 м.д.) в гомодиадах ГСО-ГСО, $I_{\Gamma CO-HБ}$ – интеграл сигналов C⁴ = (128.58–128.16 м.д.) в гетеродиадах ГСО-НБ.

431

том 62 № 6 2020

Опыт, №	Полиалкилен	Мольное соотношение [ПНБ] : : [ПГСО]	Катализатор	Мольное соотношение [полимер]* : : [катализатор]	Время, ч	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	Ð _M	L _{HБ}	$L_{\Gamma CO}$
7**	ПГСО	1:1	Г-1	100	24	48	15.7	1.5	11.5	6.2
8		1:1	Γ-1	300	24	67	32.2	2.1	26.0	19.0
9		1:1	Г-2	600	5	90	15.9	1.6	16.0	12.4
10		1:1	Г-2	600	10	91	14.7	1.6	7.3	5.5
11		1:1	Г-2	600	15	92	15.8	1.8	4.4	3.7
12		1:1	Г-2	1200	24	85	26.3	1.3	2.1	2.1
13		3.7:1	Г-2	1200	24	88	38.8	1.3	4.7	1.4
14	ПЦО [37]	1:1	Γ-1	100	24	92	56.0	1.5	6.8	7.3
15	ПЦО [24]	1:1	Γ-1	300	24	90	37.0	2.9	14.0	15.0
16	ПЦО [37]	2:1	Γ-1	300	24	90	103.0	1.6	23.8	9.9
17	ПЦДД [40]	1:1	Γ-1	100	24	80	91.0	2.4	17.0	10.0

Таблица 2. Макромолекулярный кросс-метатезис ПНБ с ПГСО и другими полиалкиленами – ПЦО и ПЦДД

* Суммарная концентрация в смеси 2.0 моль/л и ** 1.0 моль/л.

Ранее нами было показано, что в результате макромолекулярного кросс-метатезиса из гомополимеров образуются статистические мультиблок-сополимеры, при этом степень блочности или среднюю длину блоков можно регулировать, изменяя концентрацию катализатора и полимеров, соотношение исходных полимеров и время реакции. В настоящей работе варьированием указанных параметров были синтезированы сополимеры НБ–ГСО с разной средней длиной блоков (табл. 2, опыты 7-13). Наблюдаемые закономерности макромолекулярного кросс-метатезиса в системе ПНБ-ПГСО сходны с закономерностями, описанными ранее для смесей ПНБ с ПБД, ПЦО и ПЦДД в присутствии катализаторов Граббса. Глубина протекания межцепного обмена возрастает с увеличением количества вводимого катализатора (табл. 2, опыты 7, 8) или с увеличением времени реакции (опыты 9–11), что выражается в уменьшении средней длины блоков L. Изменяя соотношение гомополимеров, можно регулировать соотношение средней длины блоков НБ и ГСО в полученном сополимере (опыт 13). Более активный катализатор Г-2 обеспечивает большую глубину протекания реакции вплоть до образования полностью случайных сополимеров с L = 2 (опыт 12). Согласно предложенному для пары гомополимеров ПНБ-ПЦО механизму реакции [26, 37], на начальных стадиях макромолекулярного кросс-метатезиса при взаимодействии катализатора с гомополимерами происходит "разрезание" макромолекул с образованием полимерных карбенов Ru=ПНБ и Ru=ПЦО, сопровождающееся уменьшением ММ полимеров. В результате при снижении количества вводимого катализатора ММ сополимера увеличивается

(опыты 7, 8). Более активный катализатор Г-2 позволяет получить сополимеры с более короткими блоками и большей ММ (опыты 11, 12). Вместе с тем наблюдаются некоторые отличия в поведении ПГСО по сравнению с другими полиалкиленами. Так, в опытах 7–11 длина блока ГСО в 1.5– 2 раза меньше длины блока НБ, чего не наблюдали в тех же условиях для ПЦО, но отмечали для систем ПНБ–ПБД–Г-1 [36] и ПНБ–ПЦДД–Г-1 [40].

Эта особенность обусловлена протеканием побочной внутримолекулярной реакции образования циклоолигомеров, которая характерна для линейных макромолекул и практически отсутствует в случае ПНБ [14]. Образующиеся из ПГСО циклоолигомеры отделяются при высаживании сополимеров в спирт, снижая долю гомодиад. В результате состав сополимера, определяемый соотношением средней длины блоков НБ и ГСО в табл. 2, отличается от состава исходной смеси гомополимеров. При этом доля циклоолигомеров выше на начальных стадиях макромолекулярного кросс-метатезиса и снижается по мере протекания межцепного обмена с ростом количества гетеродиад. Соответственно средняя длина блоков НБ и ГСО сближается с увеличением времени реакции (табл. 2, опыты 9-12). Аналогичное поведение отмечали в макромолекулярном кроссметатезисе между ПНБ и ПЦДД и объясняли меньшей способностью сополимеров к циклообразованию благодаря наличию в них жестких звеньев НБ [40]. В отличие от ПБД, для которого увеличением концентрации полимеров в реакционной смеси до 2 моль/л удалось практически подавить циклообразование, для ПГСО данная реакция заметна даже для концентрированных рас-

Опыт, №	Сомономер	$M_w \times 10^{-3}$	\mathcal{D}_{M}	L _{HБ}	L _{LCO}	Мольное соотношение [НБ] : [ГСО]	$T_{\rm c}$, °C	<i>Т</i> _{пл} , °С	<i>ΔН</i> , Дж/г
7	ГСО	15.7	1.5	11.5	6.2	1.9 : 1.0	-86	29	5.0
8		32.2	2.1	26.0	19.0	1.4 : 1.0	-8	39; 80	0.01; 1.0
9		15.9	1.6	16.0	12.4	1.3 : 1.0	-96	33	1.5
10		14.7	1.6	7.3	5.5	1.3 : 1.0	-87; +6	_	_
11		26.3	1.3	2.1	2.1	1.0 : 1.0	-83	_	_
12		38.8	1.3	4.7	1.4	3.4 : 1.0	-53	_	_
13	ЦО [37]	56.0	1.5	6.8	7.3	0.9 : 1.0	-42; +2	33; 41	3.0; 20.4
14		103.0	1.6	23.8	9.9	2.4 : 1.0	-19	—	—
15	ЦДД [40]	91.0	2.4	17.0	10.0	1.7 : 1.0	-32	74	56.0

Таблица 3. Термические свойства сополимеров норборнена с ГСО, ЦО и ЦДД

творов (табл. 2, опыты 8–10). Особенности поведения ПГСО в макромолекулярном кроссметатезисе, по-видимому, определяются большей гибкостью молекул ПГСО из-за наличия в мономерном звене силоксанового фрагмента, что способствует протеканию внутримолекулярного метатезиса с образованием циклоолигомеров в отличие от систем, содержащих менее гибкие углеводородные цепи ПБД, ПЦО и ПЦДД.

Таким образом, нами синтезированы новые мультиблок-сополимеры НБ–ГСО, причем различия в строении их цепей обусловлены варьированием условий протекания реакции кросс-метатезиса ПНБ с ПГСО.

Термические свойства сополимеров НБ-ГСО

Термические свойства синтезированных мультиблок-сополимеров НБ—ГСО были изучены методом ДСК (табл. 3, рис. 4). Исходные ПНБ и ПГСО являются полностью аморфными полимерами, что отличает их от частично кристаллических ПБД, ПЦО и ПЦДД. Кристалличность последних определяется наличием в их структуре преимущественно *транс*-связей С=С. Полученные нами исходные гомополимеры ПНБ и ПГСО содержат более 80% *транс*-связей, однако не проявляют кристаллических свойств.

Наличие циклопентанового фрагмента в ПНБ делает его цепь более жесткой по сравнению, например, с полидиенами, вследствие чего T_c оказывается выше комнатной температуры. Большую гибкость цепей ПГСО, приводящую к низкой температуре стеклования, определяет наличие гибкого трисилоксанового фрагмента. Эквимолярная смесь исходных гомополимеров имеет две температуры стеклования 38°С и -102°С, соответствующие значениям T_c ПНБ и ПГСО, что указывает на их термодинамическую несовместимость.

В результате протекания макромолекулярного кросс-метатезиса между ПНБ и ПГСО образуются мультиблок-сополимеры, которые при малой средней длине блоков демонстрируют единственную температуру стеклования и, по-видимому, являются однофазными (опыты 11, 12). Температура стеклования сополимеров НБ-ГСО эквимолярного состава ближе к значению Т_с ПГСО из-за значительной разницы молекулярных масс мономеров (344 для ГСО и 94 для НБ), что приводит к сушественно большей весовой доле звеньев ГСО в сополимере. Увеличивая долю звеньев НБ, можно повысить T_c сополимеров (опыт 12). На кривых ДСК сополимеров с большей средней длиной блоков ГСО и НБ наблюдаются две температуры стеклования (опыт 10). Аналогичные зависимости Т_с от средней длины блоков отмечались ранее для сополимеров НБ-ЦО (табл. 3, опыты 13, 14) [37].

Интересная особенность была обнаружена при дальнейшем увеличении средней длины блоков сополимеров НБ-ГСО (опыты 7-9): на их кривых ДСК в широком интервале температур проявлялись слабые эндотермические эффекты (отметим, что они способны маскировать вторую температуру стеклования). Как видно на рис. 4б, эффект более выражен для сополимера, обогащенного звеньями НБ (опыт 7 в сравнении с опытом 8, кривые 3 и 4). Для сополимера с короткими блоками эндотермические эффекты не проявляются даже в случае значительного избытка звеньев НБ в его составе (опыт 12). Заметим, что для мультиблок-сополимеров НБ-ЦО и НБ-ЦДД также характерно наличие эндотерм на термограммах ДСК (опыты 13-15), обусловленных кристаллическими свойствами блоков ЦО и ЦДД с *транс*-связями C=C [28, 37, 40]. Более того, степень кристалличности в сополимерах НБ–ЦО в расчете на звено ЦО может быть выше, чем в го-



Рис. 4. а — Кривые ДСК (второе нагревание) исходных гомополимеров ПНБ (1) и ПГСО (2), а также сополимеров НБ-ГСО с различной средней длиной блоков (3–6, табл. 3, опыты 8 (3), 7 (4), 9 (5) и 12 (6)); 6 — кривые 3 и 4 в увеличенном масштабе.

мополимере ПЦО, что объясняли увеличением в ходе макромолекулярного кросс-метатезиса содержания звеньев с *транс*-связями C=C, ответственных за кристалличность в ЦО-блоках [28, 37]. При этом на термограммах видна только одна температура стеклования, поскольку вторая попадает в область плавления. Интересно, что в сополимерах НБ-ЦО увеличение доли звеньев НБ приводит к исчезновению их кристалличности (опыты 13, 14). В отличие от частично кристаллического ПЦО ПГСО является аморфным полимером и в результате макромолекулярного кросс-метатезиса между ПНБ и ПГСО содержание *транс*-связей С=С практически не изменяется, оставаясь равным 78-83% для гомодиад ГСО и 82-85% для гомодиад НБ. Таким образом, у нас нет веских оснований связывать наблюдаемые эндотермические эффекты с кристалличностью сополимеров НБ–ГСО. Природа данного явления заслуживает отдельного исследования с привлечением структурных методов, что представляется непростой задачей изза малости теплового эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые синтезированы статистические мультиблок-сополимеры, содержащие в основной цепи жесткие блоки норборнена и гибкие блоки 1,5-бис-(гексенил-5)-1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана. Эти сополимеры невозможно получить из соответствующих мономеров вследствие различий в механизме их полимеризации. Нами предложен простой и эффективный путь синтеза таких сополимеров путем макромолекулярного кросс-метатезиса гомополимеров в присутствии катализаторов Граббса первого-второго поколений. Исходный полинорборнен синтезирован по схеме ROMP, в то время как поли(1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксанил-5-деценилен) - по схеме ADMET. Изучено влияние условий протекания кросс-метатезиса на строение и характеристики полученных продуктов. Показано, что при изменении средней длины блоков меняются термические свойства сополимеров. По данным ДСК, при нагревании сополимеров со средней длиной блоков в диапазоне 5-11 звеньев наблюдается слабый эндотермический эффект, что указывает на наличие в них организованных структур, отсутствующих в исходных гомополимерах и их смеси.

Авторы благодарят сотрудников ИНХС РАН Р.С. Борисова за проведение анализов методом ГХ-МС, Г.А. Шандрюка за калориметрические измерения, С.А. Легкова за съемку ИК-спектров, а также А.С. Перегудова (ИНЭОС РАН) за съемку спектров ЯМР ¹³С.

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИНХС РАН и Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Синтез исходных гомополимеров и силоксансодержащих сополимеров норборнена выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-33-00961-мол-а), остальные исследования — в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Yilgör I., McGrath J.E.* // Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. P. 1.
- 2. *Matloka P.P., Sworen J.C., Zuluaga F., Wagener K.B.* // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. № 2. P. 218.
- 3. *Mukherjee N., Peetz R.M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 18. P. 6677.
- 4. *Brzezinska K.R., Schitter R., Wagener K.B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 9. P. 1544.

- 5. *Smith D.W., Wagener K.B.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1633.
- Delgado P.A., Matloka P., Zuluaga F., Wagener K.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 3. P. 431.
- Li H., Caire da Silva L., Schulz M.D., Rojas G., Wagener K.B. // Polym. Int. 2017. V. 66. № 1. P. 7.
- Matloka P.P., Kean Z., Wagener K.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. № 9. P. 1866.
- Delgado P.A., Zuluaga F., Matloka P., Wagener K.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. Vol. 47. № 19. P. 5180.
- 10. Małecka E., Marciniec B., Pietraszuk C., Cameron Church A., Wagener K.B. // J. Mol. Catal. A Chem. 2002. V. 190. № 1–2. P. 27.
- 11. Brzezinska K.R., Wagener K.B., Burns G.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 6. P. 849.
- Smith D.W., Wagener K.B. // Macromolecules. 1993.
 V. 26. № 14. P. 3533.
- Marciniec B., Majchrzak M. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 686. № 1–2. P. 228.
- 14. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization . London: Acad. Press, 1997.
- Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y. // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation / Ed.by E. Finkelshtein, Y. Yampolskii/ Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
- 16. Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelstein E.S. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 560.
- Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.S., Yampolskii Y.P. // Eur. Polym. J. 2018. V. 99. P. 340.
- Wagner N.L., Timmers F.J., Arriola D.J., Jueptner G., Landes B.G. // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. № 17. P. 1438.
- 19. Otsuka H., Muta T., Sakada M., Maeda T., Takahara A. // Chem. Commun. 2009. № 9. P. 1073.
- Maeda T., Kamimura S., Ohishi T., Takahara A., Otsuka H. // Polymer (Guildf). 2014. V. 55. № 24. P. 6245.
- Ohishi T., Suyama K., Kamimura S., Sakada M., Imato K., Kawahara S., Takahara A., Otsuka H. // Polymer (Guildf). 2015. V. 78. P. 145.
- 22. *Radlauer M.R., Matta M.E., Hillmyer M.A.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 40. P. 6269.
- Daniele S., Mariconda A., Guerra G., Longo P., Giannini L. // Polymer (Guildf). 2017. V. 130. P. 143.
- 24. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 1. P. 316.
- 25. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Shandryuk G.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh.,

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

Kudryavtsev Ya.V. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 3. P. 292.

- Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 1796.
- 27. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Roenko A.V., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 416.
- 28. Shandryuk G.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Eur. Polym. J. 2017. V. 86. P. 143.
- 29. Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 4. P. 412.
- Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y. V. // Beilstein J. Org. Chem. 2019. V. 15. P. 218.
- 31. *Caire da Silva L., Rojas G., Schulz M.D., Wagener K.B.* // Prog. Polym. Sci. 2017. V. 69. P. 79.
- 32. Bertrand A., Hillmyer M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 30. P. 10918.
- Monfette S., Fogg D.E. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 8. P. 3783.
- Denisova Yu.I., Roenko A.V., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Peregudov A.S., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 6. P. 735.
- Roenko A.V., Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 134.
- Morontsev A.A., Gringolts M.L., Filatova M.P., Peregudov A.S., Akmalov T.R., Masoud S.M., Osipov S.N., Denisova Yu.I., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 65.
- Morontsev A.A., Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 688.
- 38. *Ivin K.J., Lapienis G., Rooney J.J.* // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 1. S. 9.
- 39. Courchay F.C., Sworen J.C., Wagener K.B. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8231.
- 40. Denisova Yu.I., Zhigarev V.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 120.
- 41. *Amir-Ebrahimi V., Carvill A.G., Hamilton J.G., Rooney J.J., Tuffy C.* // J. Mol. Catal. A. 1997. V. 115. № 1. P. 85.
- 42. Ivin K., O'Donnell J., Rooney J., Stewart C. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 8. S. 1975.

том 62 № 6 2020