_____ СИНТЕЗ _____

УДК 541.64:543.422.23:547.1'128

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА И 3-МЕТАКРИЛОКСИПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА ПО ДАННЫМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2021 г. Н. С. Бредов^{*a*,*</sub>, Нгуен Ван Туан^{*a*}, Д. С. Зайцева^{*a*}, В. В. Киреев^{*a*}, М. В. Горлов^{*a*}, И. Б. Сокольская^{*b*}, В. А. Поляков^{*a*}}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^b Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия *e-mail: koljabs@rambler.ru Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г. Принята к публикации 04.05.2021 г.

При совместной гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана по данным спектроскопии ЯМР на ядрах водорода, кремния и углерода наряду с основным процессом образования олигомерных силсесквиоксанов протекают побочные реакции присоединения аминных групп к метакриловым (реакция Михаэля), а также частичного гидролиза и переэтерификации сложноэфирных связей. В зависимости от соотношения исходных алкоксисиланов олигомеры растворимы в воде (избыток 3-аминопропилтриэтоксисилана) или в органических растворителях (избыток 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана). Смешанные олигомеры способны к гелеобразованию при нормальной температуре, при этом продолжительность процесса увеличивается, а содержание гель-фракции уменьшается с повышением в составе молекул олигомеров доли звеньев 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана.

DOI: 10.31857/S2308113921040045

Несмотря на большое число публикаций по синтезу и применению функциональных олигосилсесквиоксанов на основе продуктов гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана (**АГМ-9**), имеется мало работ по его совместной поликонденсации с другими функциональными алкоксисиланами [1–5].

Гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и метилтриметоксисилана в присутствии водного раствора гидроксида аммония получены поли(аминопропил/метил)силсесквиоксановые частицы, обладающие сильной адсорбционной способностью по отношению к ионам Cu(II) и Pb(II) [6]. Некоторые особенности совместной гидролитической поликонденсации силана АГМ-9 и фенилтриметоксисилана представлены в работах [7, 8].

Для синтеза олигосилсесквиоксанов с различными функциональными группами представляет интерес совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174). Аминогруппы в полученном продукте согидролиза можно модифицировать или использовать его для модификации полимерных композиций на основе акрилатов.

Строение и состав метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на основе А-174, синтезированных гидролитической и ацидогидролитической поликонденсацией, представлены в работах [9–15].

Гидролитическая поликонденсация А-174 осуществляется, как правило, в среде полярных растворителей в присутствии основных (КОН) или кислотных катализаторов (CH₃COOH, HCl, HF), а также добавок некоторых солей (ZnCl₂, KF, NH₄F) [9–11]. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны содержат, по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF с дериватизацией, широкий набор соединений циклолинейного и двутяжевого строения с $M_w = 900-5000$ [11].

Аналогичного строения олигосилсесквиоксаны с $M_w = (1-4) \times 10^3$ были синтезированы ацидогидролитической поликонденсацией А-174 под

действием уксусной кислоты [12]. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны с полностью и частично конденсированной структурой получены ацидогидролитической поликонденсацией А-174 и в среде метакриловых мономеров [13–15].

При согидролизе A-174 с тетраэтоксисиланом или тетраметоксисиланом в растворе низших спиртов в присутствии кислотных катализаторов (HCl, HNO₃) с последующей полимеризацией метакриловых групп образуются органо-неорганические покрытия с низкой пористостью и высокими механическими характеристиками [16, 17].

В работах [12, 18] ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 с фенилтриметоксисиланом, метилфенилдиметоксисиланом или диметилдиэтоксисиланом были получены соответствующие смешанные олигомерные силсесквиоксаны или силсесквиоксан-силоксаны с $M_w = (2-20) \times 10^3$.

Некоторые аспекты совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 представлены авторами работ [19, 20], где отмечено протекание реакции аза-присоединения по Михаэлю между амино- и метакриловой группами. В то время как в работе [21] установлено, что в аминоакрилат-метакрилатных смесях указанное взаимодействие происходит селективно только по акриловым группам. Водорастворимые силсесквиоксаны. функционализированные метакриловыми и аминогруппами, синтезированы взаимодействием аминоэтиленаминопропилтриметоксисилана с глицидилметакрилатом (мольное соотношение 1:2) и последующей гидролитической конденсацией [22]; в этой работе протекание реакции двойных связей метакриловых групп с вторичными аминами отмечено не было.

Вместе с тем, взаимодействием акрилоксиалкилметакрилатов с АГМ-9 по Михаэлю получены соответствующие диметакрилатсодержащие триэтоксисиланы с третичным аминным фрагментом [23, 24]. Гидролитическая поликонденсация таких мономеров приводит к образованию метакрилатсодержащих силсесквиоксановых олигомеров с низкой вязкостью и совместимостью с (мет)акриловыми композициями.

При совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 представлялось необходимым установить вероятные побочные реакции и возможность образования растворимых олигосилсесквиоксанов. С этой целью в настоящей работе методом ЯМР-спектроскопии на ядрах водорода, кремния и углерода исследованы строение и состав продуктов совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174. Для подтверждения протекания реакции Михаэля была изучена гидролитическая гомоконденсация только АГМ-9 в присутствии метилметакрилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Метакрилоксипропилтриметоксисилан – продукт фирмы "Acros" (содержание основного вещества 98%, температура кипения $T_{\rm кип} = 190^{\circ}$ С, $n_D^{25} = 1.432$) использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃), м.д.: -43.5 (с). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), м.д.: 0.49 (т, -CH₂-Si), 1.55 (м, -CH₂CH₂-CH₂-), 1.75 (с, CH₃C), 3.35 (с, CH₃O-), 3.88 (т, -CH₂O-), 5.30 и 5.85 (два синглета, C=CH₃).

3-Аминопропилтриэтоксисилан – продукт фирмы "Acros" (содержание основного вещества 98%, температура плавления $T_{плав} = -70$ °C, $T_{кип} =$ = 217°C, плотность $\rho = 0.946$ г/мл) дополнительной очистке не подвергали. Спектр ЯМР¹H (CDCl₃), м.д.: 0.49 (т, $-C\underline{H}_2-Si$), 1.40 (м, $-CH_2C\underline{H}_2CH_2-$), 1.75 (с, $-CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2NH_2$), 3.65 (с, $CH_3C\underline{H}_2O-$), 1.08 (т, $C\underline{H}_3CH_2O-$).

Триэтиламин (**ТЭА**) — продукт фирмы "Acros" (содержание основного вещества 98%, $T_{\rm кип} = 89.5^{\circ}$ С, $n_D^{25} = 0.728$) применяли без дополнительной очистки.

Метилметакрилат (**MMA**) – продукт фирмы "Acros Organics" (содержание основного вещества 99%, $T_{\text{кип}} = 101^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0.943$, $n_D^{20} = 1.4146$).

Гидролитическую сополиконденсацию 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана при их мольных соотношениях 5:1-1:5 (табл. 1) проводили по следующей методике. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, последовательно приливали расчетное количество АГМ-9 и А-174 в 96%-ном этаноле, количество которого обеспечивало мольное соотношение вода : силан = 6 : 1, ТЭА (1 мол.% от массы силанов), после чего перемешивали реакционную смесь при температуре 80-85°С в течение 10-20 ч.

По окончании процесса отгоняли в вакууме растворитель и летучие продукты, остаток сушили в вакууме при температуре меньше 50°С. Получали прозрачные высоковязкие масла или стеклообразные продукты с выходом более 90%.

Спектры ЯМР ¹Н, ЯМР ¹³С и ЯМР ²⁹Si снимали на приборе "Bruker AMX-360" при 25°С в растворе в CDCl₃ или D_2O .

Опыт, №	Мольное соотношение А-174 : АГМ-9	Степень завершенности реакции*, %	Растворимость**	
			в CHCl ₃	в воде
0	0:1	72	_	+
1	1:5	74	_	+
2	1:3	77	_	+
3	1:1	84	—	_
4	3:1	95	+	_
5	3:1	96	+	_
6	4:1	93	+	_
7	5:1	91	+	_
8	7:1	92	+	—
9	7:1	93	+	—

Таблица 1. Степень завершенности гидролитической сополиконденсации А-174 и АГМ-9 в этаноле при различных мольных соотношениях и продолжительности процесса 10 ч

Примечание. В опытах 5, 6 и 9 продолжительность процесса составляла 20 ч.

*По содержанию остаточных алкоксигрупп и силанольных групп, определяемых методом ЯМР ¹Н и ЯМР ²⁹Si.

**Обозначения "+" – растворим, "-" – нерастворим.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическая сополиконденсация А-174 и АГМ-9 проводилась в этаноле по следующей схеме:



Nº 4

2021

Необходимо отметить, что совместная гидролитическая поликонденсация указанных алкоксисиланов в диапазоне мольных соотношений $A-174: A\Gamma M-9 =$ от 5:1 до 1:7 в толуоле, этилацетате, тетрагидрофуране, диоксане, ацетоне приводит к образованию нерастворимых продуктов с пространственной трехмерной структурой.

В среде этанола растворимость образующихся продуктов зависит от мольного соотношения A-174 : АГМ-9 (табл. 1): в воде растворяются продукты, синтезированные в избытке аминопропилалкоксисилана, а в органических растворителях — при избытке метакрилатсодержащего A-174.

Незначительное изменение степени завершенности реакции при увеличении продолжительности процесса с 10 до 20 ч (опыты 4, 5, 8, 9) указывает на то, что основные стадии гидролитической поликонденсации (гидролиз алкоксигрупп и силанольная конденсация) заканчиваются при 80– 85°C за 10 ч.

В спектре ЯМР ¹Н продукта опыта 4 таблицы (рис. 1) сохраняются сигналы связанного с метакриловой группой триметиленового фрагмента: $\delta_{\rm H} = 0.6$ (*a*), 1.7 (*б*) и 4.1 м.д. (*в*). Сигналы с $\delta_{\rm H} =$ = 5.5 (*е*) и 6.0 (*д*) соответствуют протонам двойной связи, при этом интенсивность последних в



Рис. 1. Спектр ЯМР ¹Н продукта, полученного гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 1:3 в течение 10 ч.

1.4 раза ниже рассчитанной по отношению площади пиков $e/(e + \partial)$.

Вместе с тем, на спектре появляется ряд дополнительных сигналов ($\delta_{\rm H} = 1.15, 2.50, 2.60$ и другие), которых не должно быть для продукта реакции по схеме (1). Это указывает на протекание при согидролизе исходных силанов побочных превращений; одним из таковых может быть реакция Михаэля — присоединение аминопропильной группы к двойной связи метакриловой группы:

$$\xrightarrow{O} Si(CH_2)_3NH_2 + CH_2 = C - C \xrightarrow{O} CH_3 O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} \longrightarrow CH_3 O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} \longrightarrow Si(CH_2)_3NH - CH_2 - CH - C \xrightarrow{O} CH_3 O(CH_2)_3Si \xleftarrow{}$$

$$\xrightarrow{O} CH_3 O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} \longrightarrow CH_2 - CH - C \xrightarrow{O} CH_3 O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} \longrightarrow CH_3 O(CH_2$$

Для подтверждения этого превращения была осуществлена гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле в присутствии 3-кратного мольного избытка метилметакрилата. И в этом случае гидролиз этоксисилановых групп протекает полностью: в спектре ЯМР ¹Н продукта гидролитической поликонденсации (рис. 26) отсутствуют сигналы протонов метиленовых протонов связи =Si $-OCH_2CH_3$ при $\delta_H = 3.7$ м.д.

Сигнал $\delta_{\rm H} = 3.6$ м.д. (рис. 26) отвечает метокси-группам в карбоксилатном фрагменте, в то время как сигналов протонов при двойной связи метакриловой группы не наблюдается. Это ука-



Рис. 2. Спектры ЯМР¹Н продуктов гидролитической поликонденсации силана АГМ-9 в среде этанола без добавки (а) и с добавкой метилметакрилата (б).

зывает на протекание в условиях гидролитической поликонденсации указанной выше реакции Михаэля:



Появление на спектре ЯМР ¹Н (рис. 2) сигналов протонов при $\delta_{\rm H} = 2.7$ м.д. (–С<u>Н</u>(СН₃)–) и 1.1 м.д. (–СН(С<u>Н</u>₃)–), а также возрастание интенсивности сигналов протонов метиленовых

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 63

групп, связанных с атомом азота, указывает на то, что кроме реакции Михаэля при гидролитической поликонденсации силана АГМ-9 в присутствии ММА происходят и другие превращения. Так, сигнал в области 4.1 м.д. отвечает метиленовым протонам этокси-радикала в сложноэфирном фрагменте:



который может появиться в условиях гидролитической поликонденсации вследствие катализируемой атомами азота переэтерификации этанолом метокси-групп метилметакрилата или продукта его присоединения к аминогруппам.

Nº 4

2021

Возможно также наличие в составе олигомеров молекул с карбоксильными и гидроксильны-

ми группами, образующихся при гидролизе сложноэфирной связи в продуктах реакции Михаэля:

$$> SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CHC \qquad \qquad + H_2O - CH_2CH_2CH_2CH_2Si$$

$$> SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CHC \qquad \qquad + HOCH_2CH_2CH_2Si$$

$$(4)$$

Второй причиной появления в составе продуктов гидролитической поликонденсации гидроксильных групп может быть гидролиз исходного А-174, но более вероятно, приводящий к разрыву сложноэфирной связи алкоголиз этанолом:

$$\xrightarrow{} Si(CH_2)_3NHCH_2CHC \xrightarrow{O} O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} + HOCH_2CH_3 \xrightarrow{} O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} + HOCH_2CH_3 \xrightarrow{} O(CH_2)_3Si \xleftarrow{} O(CH_2)O(CH_2)O(CH_2)O(CH_2)O(CH_2)O(CH_2)O($$

Карбоксильные группы могут взаимодействовать со вторичными или третичными аминосодержащими фрагментами с образованием цвиттер-ионных солевых аммонийных форм:

$$\geq \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_{2})_{3} - \operatorname{N-CH}_{2}\operatorname{CHC}_{OH} \xrightarrow{\operatorname{CH}_{3}} \geq \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_{2})_{3} - \operatorname{N-CH}_{2}\operatorname{CHC}_{O^{\ominus}} \xrightarrow{\operatorname{CH}_{3}} (6)$$

$$\geq \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_{2})_{3} - \operatorname{N-CH}_{2} - \cdots \xrightarrow{\operatorname{CH}_{2}} \geq \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_{2})_{3} - \operatorname{N-CH}_{2} - \cdots \xrightarrow{\operatorname{CH}_{2}} \xrightarrow{\operatorname{CH}_{2}} (7)$$

$$= \operatorname{Si}(\operatorname{CH}_{2})_{3} - \operatorname{N-CH}_{2} - \cdots \xrightarrow{\operatorname{CH}_{2}} \xrightarrow{\operatorname{CH}_{2}$$

Изложенное выше позволяет прийти к заключению об участии двойной связи метакриловой группы в реакции с аминопропильной группой по схеме (2). Исходя из значений интегральных интенсивностей сигналов протонов в спектре ЯМР ¹Н (рис. 1), отнесенных к различным группам, образующиеся олигосилсесквиоксаны можно представить следующей брутто-формулой:

$$\begin{bmatrix} R^{1}SiO_{1.5} \end{bmatrix}_{0.5} \begin{bmatrix} \hline & R^{2} \\ Si - O - Si \\ O_{0.5} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{0.1} \begin{bmatrix} R^{3}SiO_{1.5} \end{bmatrix}_{0.15} \begin{bmatrix} R^{4}SiO_{1.5} \end{bmatrix}_{0.15},$$

где \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^4 – органические радикалы, приведенные на рис. 1. В этой формуле не представлены частично конденсированные звенья – RSi(OH)O– (D-звенья), так как в соответствии

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 63 № 4 2021



Рис. 3. Спектры ЯМР ²⁹Si продуктов гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174, взятых в мольных соотношениях 1:3 (а) и 3:1 (б).

с данными спектра ЯМР 29 Si их содержание не превышает 5 мол.% (рис. 3а).

Спектр ЯМР ¹³С продукта опыта 4 таблицы (рис. 4), снятый в режиме связанных протонов (The attached proton test – **APT**), в целом соответствует представленной выше брутто-формуле.

Ядра углерода в группировках CH₂ (рис. 4, *a*–*e*, *e*, *s*– κ), а также не связанные с протонами группы –C(O)O– и =C– имеют отрицательные сигналы (∂ , *c*, *o*), в то время как ядра углерода, связанные с нечетным числом протонов (группы CH и CH₃), характеризуются положительными сигналами (\mathcal{K} , *л*–*н*). Помимо представленных выше органических фрагментов, образующихся в результате взаимодействия метакриловых и аминопропильных групп по реакции Михаэля, в спектре ЯМР ¹³С продукта опыта 4 таблицы, выполненном в APT-режиме (рис. 4), также прослеживаются сигналы ядер углерода в группах СООН ($\delta_C = 178$ м.д.) и Si(CH₂)₂<u>C</u>H₂OH ($\delta_C = 64$ м.д.), подтверждающие частичный гидролиз сложноэфирной связи в 3-метакрилоксипропильном радикале у атома кремния или в продукте присоединения АГМ-9 к двойной связи метакриловой группы.

При проведении совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 в среде этанола при их мольном соотношении 3 : 1 (таблица, опыт 2) образуется олигомер, в спектре ЯМР ¹Н которого

отсутствуют протоны $H_2C=C-$ (5.5 и 6.0 м.д.; рис. 5), что свидетельствует о полном их исчерпа-

Nº 4 2021



Рис. 4. Спектр ЯМР ¹³С продукта опыта 4 таблицы, снятый в АРТ-режиме.

нии в реакции присоединения по Михаэлю. Необходимо отметить также отсутствие сигналов протонов в метиленовой группе близ сложноэфирной связи в области 4.1 м.д., что подтверждает гидролиз сложноэфирных групп с образованием 3-гидроксипропильной группы у атома кремния с характеристическими сигналами протонов метиленовых групп в области 0.6, 1.7 и 3.5 м.д. При этом формирования этилкарбоксилатных групп, как в опыте 4 таблицы, не происходит.

Образующийся в опыте 2 продукт по данным спектра ЯМР ²⁹Si (рис. 36) представляет собой смесь ~2 мол.% органосилантриола $RSi(OH)_3$ и силоксанового олигомера с брутто-формулой $[RSi(OH)_2O_{0.5}]_{0.07}[RSi(OH)O]_{0.25}[RSiO_{1.5}]_{0.66}$, где $R = R^1 + R^2 + R^3 + R^4$:





Рис. 5. Спектр ЯМР ¹Н продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 в мольном соотношении 3 : 1.



Рис. 6. Изменение содержания гель-фракции в аминосодержащих олигосилсесквиоксанах от времени хранения при $T = 22^{\circ}$ С. Мольное соотношение АГМ-9 : А-174 при синтезе составляет 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 3 (3), 1 : 5 (4) и 1 : 7 (5).

Стабильность аминосодержащих олигосилсесквиоксанов зависит от мольного соотношения исходных для их синтеза органоалкоксисиланов. Аминосодержащие олигосилсесквиоксаны (табл. 1, опыты 1 и 2) представляют собой твердые стабильные продукты, не склонные к гелеобразованию в массе, в водных растворах, в растворах ДМФА и ДМСО. Для олигомера, полученного совместной гидролитической поликонденсацией эквимольной смеси АГМ-9 и А-174 (опыт 3), содержание геля составляет 70% и увеличивается до 98% в течение 20 суток (рис. 6). В случае избытка звеньев А-174 стабильность продуктов гидролитической поликонденсации возрастает пропорционально содержанию метакриловых групп. Однако даже в продукте гидролитической поликонденсации, полученном при мольном соотношении АГМ-9 : А-174 = 1 : 7, через 11 суток появляется гель-фракция, количество которой достигает 50% через 20 суток. Это свидетельствует о взаимодействии метакриловых групп со вторичными аминогруппами с образованием сшитых полимеров:

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 63 № 4 2021



Олигомеры, синтезированные в опытах 4–8 таблицы, при введении их в количестве 5–10% в *бис*-акрилаты полимеризуются под действием УФ-облучения и могут быть использованы в качестве стоматологических пломбировочных материалов с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Feher F.J., Wyndham K.D. // Chem. Commun. 1998. P. 323.
- Kim K., Adachi K., Chujo Y. // Polymer. 2002. V. 43. P. 1171.
- Zhang Z., Liang G., Lu T. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. P. 2608.
- 4. Weidner R., Zeller N., Deubzer B., Frey V. Pat. 5047492 USA. 1991.
- Gravel M.-C., Laine R.M. // ACS Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 155.
- Lu X., Yin Q., Xin Z., Li Y., Han T. // J. Hazardous Mater. 2011. V. 196. P. 234.
- Liu S., Lang X., Ye H., Zhang S., Zhao J. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 996.
- Liu S., Fu Y., Jiang Z., Zhao J., Zhang C. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2009. V. 24. P. 945.
- Kireev V.V., Posokhova V.F., Sokol'skaya I.B., Chuev V.P., Dyatlov V.A., Filatov S.N. // Polymer Science B. 2008. V. 50. № 3. P. 101.
- Delattre L., Dupuy C., Babonneau F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 185.
- 11. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovikov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V. // Eur. J. Mass Spectr. 2009. V. 15. P. 231.

 Bredov N.S., Shporta E.Yu., Liu Yanqing, Kireev V.V., Borisov R.S., Gorlov M.V., Posokhova V.F., Chuev V.P. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 7–8. P. 472.

(8)

- Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Gorlov M.V., Esin A.S., Bekmukhamedova S.R., Polyakov V.A. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 3. P. 240.
- Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Klyukin B.V., Chuev V.P. // Russ J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 595.
- Asmussen S.V., Giudicessi S.L., Erra-Balsells R., Vallo C.I. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 1815.
- Criado M., Sobrados I., Sanz J. // Progr. Org. Coatings. 2014. V. 77. № 4. P. 880.
- Han Y.H., Taylor A., Mantle M.D., Knowles K.M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 111.
- Bredov N.S., Bykovskaya A.A., Nguyen Van Tuan, Kireev V.V., Tupikov A.S., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Chuev V.P. // Polymer Science B. 2020. V. 62. P. 182.
- John L., Janeta M., Rajczakowska M., Ejfler J., Lydzba D., Szafert S. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 66037.
- John L., Janeta M., Szafert S. // New J. Chem. 2018.
 V. 42. P. 39.
- 21. Konuray A.O., Fernandez-Francos X., Serra A., Ramis X. // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 256.
- Gomez M.L., Fasce D.P., Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Kaniz Fatema M., Nonami H. // Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3648.
- 23. Muh E., Marquardt J., Klee J.E., Frey H., Mulhaupt R. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5778.
- Moszner N., Volkel T., Cramer von Clausbruch S., Geiter E., Batliner N., Rheinberger V. // Macromol. Mater. Eng. 2002. V. 287. P. 339.