УДК 541.64:547.537

ПОЛИФЕНИЛЕНЫ С 1,3,5-ФЕНТРИИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ВЕТВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ *П*-ДИАЦЕТИЛБЕНЗОЛА: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ

© 2020 г. А. И. Ковалев^{1,*}, А. В. Пастухов^{1,2}, Е. С. Ткаченко¹, З. С. Клеменкова¹, И. Р. Кувшинов^{1,2}, И. А. Хотина¹

 ¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия
 ² Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 53, Россия *e-mail: alivkov 7@yandex.ru Поступила в редакцию 28.02.2020 г. После доработки 28.04.2020 г. Принята к публикации 14.05.2020 г.

Тримеризационной полициклоконденсацией *n*-диацетилбензола с дополнительной термообработкой при 450°С получены микропористые трехмерные полифенилены с фентриильными фрагментами ветвления. Строение полимеров изучено ИК-спектроскопией, а также методами тепловой десорбции аргона и низкотемпературной сорбции азота. Объем микропор составил более 70% от суммарного объема пор. Расчеты параметров микропористой структуры по методам Дубинина– Радушкевича и Дубинина–Астахова показали, что средний размер микропор в исследуемом образце составляет 1 нм. Поверхность всех пор, рассчитанная различными методами, составила от 470 до 980 м²/г. Полимер по данным ТГА продемонстрировал высокую термостойкость – при нагревании в инертной среде потери массы в интервале 200–900°С не превышали 20%.

DOI: 10.31857/S2308114720020077

Материалы, обладающие пустотами молекулярных размеров, хорошо зарекомендовали себя в таких технологических процессах, как адсорбция, гетерогенный катализ, хранение газа, и их широко применяют для изготовления мембран различного назначения [1–4]. Микропористые материалы определяются в качестве твердых веществ, обладающих большой и доступной площадью поверхности – обычно 300–1300 м²/г [5], измеренной с помощью газовой адсорбции.

Ранее микропористыми материалами в основном служили кристаллические неорганические вещества или аморфные сетчатые структуры. Однако за последнее десятилетие наблюдается значительный прогресс в исследовании микропористых сетчатых материалов на основе полимеров [5]. Существует потребность в материалах, обладающих контролируемой микропористой структурой, а также имеющих различные функциональные группы, что в ряде случаев необходимо для хемосорбции и получения гетерогенных катализаторов.

В этом плане выделяются полифенилены, так как в них можно ввести практически любые функциональные группы либо в процессе синтеза, либо полимераналогичным превращением. При этом сами полифенилены, в отличие от большинства полигетероариленов, имеют высокую хемостойкость полимерного скелета не только в кислотной, но и в щелочной среде, что позволяет долговременно использовать их в агрессивных средах.

Необходимо отметить, что обычно полимерные молекулы в процессе синтеза за счет конформационной гибкости цепей под действием когезионных сил "упаковываются" таким образом, что сводится к минимуму количество свободного пространства в материале. В последнее время для получения материалов с высокой микропористостью часто применяют метод [5], основанный на создании полимеров, состоящих из макромолекулярных пространственных фрагментов, характеризующихся высокой жесткостью, которые уже не могут самопроизвольно "упаковаться" в пространстве. Эти полимеры с внутренней микропористостью не обладают вращательной свободой вдоль цепи, так как их "структурный скелет" зафиксирован во время синтеза, и цепи макромолекул не могут изменить свою конформацию. В результате, формируется полимер с высокой внут-

Образец, №		P-II				
	Бензол, мл	СН(OEt) ₃ , ммоль	Время синтеза, ч	Выход, %	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$	$S_{ m yg}$, м $^2/$ г
1	9	14.4	2	110	0	0
2	9	14.4	24	106	0	11
3	16.5	14.4	2	107	0	79
4	33	21.6	2	103	30	131
5	66	21.6	2.5	101	43	759
6	132	21.6	3	101	253	634
7	180	21.6	4	92	86	558

Таблица 1. Условия синтеза (6 ммолей *п*-диацетилбензола), а также свойства полифенилена-I и значения удельной поверхности полифенилена-II

ренней микропористостью за счет непрерывной сети взаимосвязанных внутримолекулярных пустот.

В последнее время опубликовано несколько способов синтеза микропористых полифениленов, причем практически все эти способы предполагают катализ комплексами палладия. Так, гомоконденсация 1,3,5-трибромбензола по реакции Ямамото [6] приводила к получению полифенилена с удельной поверхностью 1255 м²/г. Сополиконденсация этого мономера с бифункциональными мономерами *n*-дибромбензолом и 4,4'дибромдифенилом в соотношении 1:1 резко снижала значение этого параметра до 292 и 475 м²/г соответственно. Полимер на основе 2,2',7,7'-тетрабром-9,9'-спироби[9Н-флуорен]а имел удельную поверхность равную 1275 м²/г, а сополимер с 1,3,5-трибромбензолом – 580 м²/г [6]. При этом особо выделяется полученный по реакции Ямамото на основе *тетра*-(4-бромфенил)метана [7] образец трехмерного полифенилена, демонстрирующий наибольшую площадь поверхности среди всех пористых материалов (удельная поверхность по БЭТ 5600 м²/г).

Тримеризационной гомоконденсацией 2,2',7,7'тетраэтинил-9,9'-спироби[9Н-флуорен]а и тетра-(4-этинилфенил)метана синтезированы микропористые полифенилены [8] с удельной поверхностью 1043 и 762 м²/г соответственно.

Реакцией 2,2',7,7'-тетрабром-9,9'-спироби[9Нфлуорен]а с *n*-фенилен и *n*-дифенилен диборными кислотами по реакции Сузуки получены полимеры [9] с удельной поверхностью 450 и 210 м²/г соответственно.

Следует отметить, что большинство приведенных выше полифениленов содержат sp³-гибридизованные атомы углерода, что существенным образом отражается на их термостойкости.

Альтернативой указанным методам синтеза полифениленов является исключительно интересный и простой путь, основанный на тримеризационной полициклоконденсации ацетилароматических соединений [10, 11]. Такая реакция не требует сверхчистых условий и дорогостоящих катализаторов.

Цель настоящего исследования - получение микропористых полифениленов с использованием реакции тримеризационной циклоконденсации диацетилароматического соединения – *n*-диацетилбензола, а также изучение их пористости и термостойкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали *п*-диацетилбензол фирмы "Aldrich" без дополнительной очистки. Ортомуравьиный эфир перегоняли в аргоне над поташом, отбирая фракцию, кипящую при 143-145°С. Бензол перегоняли над натрием под аргоном, отбирая фракцию, кипящую при 80°C.

Полифенилены-I (**P-I**). Через раствор 0.98 г (6 ммолей) п-диацетилбензола и соответствующего количества ортомуравьиного эфира и бензола (табл. 1) при комнатной температуре пропускали газообразный хлористый водород в течение определенного времени. Полученный гель отделяли, промывали хлороформом. Экстракцией в хлороформе удаляли из продукта растворитель и другие компоненты реакционного раствора. Гель сушили при пониженном давлении и 80°С.

Полифенилены-II (P-II). Р-І термообрабатывали при 450°С в атмосфере аргона в течение 3 ч. ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурьеспектрометре "Tensor-37" фирмы "Bruker".

Величину внутренней удельной поверхности $S_{\rm yg}$ определяли методом тепловой десорбции аргона

2020

211

на приборе "Цвет-211" и рассчитывали по теории БЭТ с использованием формулы Темкина для ем-кости монослоя:

$$V_m = V(1 - p/p_s)[1 + (p_s/p - 1)/C]$$
(1)

Здесь V_m – емкость монослоя, см³/г; V – величина адсорбции, отвечающая данному относительному давлению p/p_s , см³/г; p – равновесное давление аргона, мм рт. ст.; p_s – упругость насыщенного пара аргона (при T = –196°С p_s = 240 мм рт. ст.); C – константа уравнения БЭТ, зависящая от энергии адсорбции и температуры (в расчетах C принимали равной 60) [12].

Внутреннюю удельную поверхность рассчитывали (V при $p/p_s = 0.2 \div 0.24$) по формуле

$$S_{\rm ym} = 4.17 V_m,$$
 (2)

где значение 4.17 — площадь, которую занимает 1 мл аргона, разлитый мономолекулярным слоем.

Исследования пористой структуры синтезированных полимеров выполняли на установке для анализа удельной поверхности и пористости "NOVA 1200e" ("Quantachrome Instruments", CIIIA). Для расчетов использовали программу "NOVAWin" (Version 11.04) со встроенным пакетом алгоритмов расчета основных параметров пористости на основе нескольких теоретических методов, включающих теории Брунауэра–Эммета–Теллера, Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН), большой набор расчетных вариантов на основе теории функционала плотности (DFT), анализ микропористой структуры – методы Дубинина-Рудушкевича и Дубинина—Астахова, сравнительный t-метод, метод Меллера-Плессе, "Alpha-S" и другие. Газ – сорбат азот; температура измерений сорбции азота 77 К.

Образцы полимеров предварительно прогревали при 60°С в вакууме на станции дегазации анализатора "NOVA 1200e" в течение 30–60 мин. Для измерений объема сорбата выбирали следующие условия: допустимое отклонение давления 0.1 Тор, минимальное и максимальное время установления равновесного давления для регистрации величины адсорбции 60 и 240 с соответственно. Для расчета объема микропор по методу "Alpha-S" применяли стандартную изотерму углеродного материала ("ACARB" в программе "NowaWin").

Использовали следующие обозначения: S_{sp} – суммарная поверхность пор, W – суммарный объем пор, W_{micro} – объем микропор размером менее 2 нм; S_{fr} , W_{fr} – суммарные поверхность и объем "размерных фракций" пор с диаметром в диапазоне D_{min} – D_{max} (на кривой распределения пор по размерам); D_{fr} – размер пор (максимум на кривой распределения пор по размерам).

Исследования термических свойств синтезированных полимеров методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа осуществляли на дериватографе "Q-1500" ("MOM", Венгрия). Скорость нагревания образцов составляла 20 град/мин, в потоке инертного газа аргона — 180 мл/мин. Экспериментальные зависимости относительной массы образца (*m/m_o*, *m_o* масса образца до нагрева) и тепловых эффектов ΔT от температуры нагревания обрабатывали в программе "Origin 8.0".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тримеризационной полициклоконденсацией *n*-диацетилбензола были синтезированы полифенилены-I при различной концентрации мономера в реакционном растворе (табл. 1, схема 1).

Полученные полимеры представляли собой нерастворимые в органических растворителях продукты сетчатого строения. Необходимо отметить, что процесс гелеобразования визуально наблюдался во всех случаях через 15-30 мин после начала синтеза. По данным метода тепловой десорбции аргона, проведение реакции в высококонцентрированных растворах (табл. 1, образцы 1 и 3) не способствовало образованию внутренней удельной поверхности, что объясняется, по-видимому, наличием пространственных затруднений из-за загущенности полимерных цепей, препятствуя тем самым свободному вращению фрагментов полимерных молекул для образования 1,3,5-фентриильных фрагментов. Значительное увеличение времени реакции (табл. 1, образец 2) не изменило ситуации. Для проведения реакции в более разбавленных растворах была несколько повышена концентрация кетализирующего агента (ортомуравьиного эфира) до 21.6 ммоля, а также по мере снижения первоначальной концентрации мономера в реакционных растворах несколько увеличено время реакции. Однако значения величин удельной поверхности полимеров (табл. 1, образцы 4-7) все же были невысокие.

Анализ структуры полученных полимеров был выполнен с помощью данных ИК-спектроскопии. Так, например, в ИК-спектре P-I образца 5 (рис. 1, кривая *I*) кроме полос поглощения при 827, 1266, 1596 и 1686 см⁻¹, характерных для внеплоскостных деформационных колебаний групп C–H 1,4-дизамещенного бензольного кольца, колебаний арилалкилкетонов, плоскостных валентных колебаний фениленовых фрагментов и валентных колебаний связи C=O в ацетильной группе соответственно, присутствуют также полосы поглощения в области 1512 и 1660 см⁻¹, относящиеся к плоскостным валентным колебаниям фениленовых фрагментов и валентным колебаниям C=O-группы в дифенилпропеноновом





(дипноновом) фрагменте (является димерным полупродуктом в тримеризационном процессе) соответственно, а также слабые полосы поглощения при 700, 761 и 881 см⁻¹, относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям связи С–H 1,3,5-тризамещенного бензольного кольца.

Выход полимеров (табл. 1) был вычислен из расчета количественного превращения ацетильных групп в фениленовые структуры. Из-за того что полимеры P-I содержали функциональные группы, выход большинства из них превышал 100%.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С том 62 № 2 2020

-			• •		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	• • •		
Метод	S_{sp} , ${ m M}^2/{ m r}$	<i>W</i> , см ³ /г	$W_{micro}, \mathrm{см}^3/\Gamma$	<i>D_{fr}</i> , нм	$D_{min} - D_{max},$ HM	$S_{fr}/S^*_{sp}, \%$	$W_{fr}/W^{*},\%$	$F_{err}^{**}, \%$
NLDFT(1)	780	0.274	0.200	4.0	3.3-4.4	1	5	0.55
				5.1	4.4-6.4	2	9	
NLDFT(2)	470	0.256	0.189	3.2	2.3-3.4	2	7	0.64
				3.9	3.4-5.6	3	7	
QSDFT(1)	977	0.266	0.188	4.9	3.1-7.5	4	17	0.62
QSDFT(2)	624	0.260	0.193	0.6	0.6-1.5	46	43	0.40
				3.0	1.5-5.0	4	15	
DR	601	—	0.213	1.0	—	—	—	r = 0.98
DA	—	—	0.226	1.0	0.5-4.0	—	—	—
BJH	48	0.080	—	3.7	3.0-4.7	67	39	—
				5.1	4.7-6.1	13	11	
L	599	—	—	—	—	—	—	r = 1.0
"Alpha-S"	—	—	0.166	—	—	—	—	r = 0.99

Таблица 2. Параметры пористой структуры полифенилена-II (из табл. 1, образец 5)

* Доля суммарной поверхности S_{fr} или объема W_{fr} для фракции пор со средним размером D_{fr}; остальную часть суммарной поверхности или объема пор образуют поры диаметром менее D_{min} (для метода ВЈН поры больше D_{max}).
** Максимальное отклонение экспериментальной кривой от "модельной изотермы адсорбции", r – коэффициент корреляции.

Так как синтезированный полимер имел в своей структуре ацетильные группы и дипноновые фрагменты, с целью повышения степени конверсии реакционноспособных групп и, соответственно, увеличения степени циклоконденсации был использован подход, основанный на термообработке P-I в аргоне при 450°C.

Первичный анализ структуры термообработанных полимеров (P-II) был проведен с помощью данных метода тепловой десорбции аргона и ИК-спектроскопии. Удельная поверхность P-II, полученных на основе P-I, синтезированных при



Рис. 1. ИК-спектры Р-I (*1*) и Р-II (*2*). Здесь и далее на рис. 2–7 см. образец 5 из табл. 1.

высокой концентрации мономера в реакционном растворе (табл. 1, образцы 1–4), оказалась невысокой. Вместе с тем, этот параметр для образцов 5-7 сильно вырос по сравнению с нетермообработанными образцами и для лучшего P-II (образец 5) составил 759 м²/г. По данным ИК-спектра в этом образце (рис. 1, кривая 2) практически отсутствуют ацетильные группы и дипноновые фрагменты, но при этом сохраняется ароматическая структура (полосы поглощения при 827, 1512 и 1596 см⁻¹), а интенсивность полос поглощения при 700, 761 и 881 см⁻¹, отвечающих за колебания 1,3,5-тризамещенного бензольного кольца, существенно возрастает, что свидетельствует о более глубоком процессе циклоконденсации в условиях предложенного подхода и, как следствие, более упорядоченном строении макромолекул. Таким образом, в процессе поликонденсации образуются 1,3,5фентриильные фрагменты, являющиеся центрами ветвления, и в результате формируется трехмерный полимер, имеющий непрерывную сеть взаимосвязанных внутримолекулярных пустот из-за жесткости всех звеньев полимера, а также за счет стержневидных межузловых фрагментов и симметрично разветвленных узлов полимерной сетки.

Основным экспериментальным методом исследования пористой структуры любых неорганических или органических материалов в настоящее время можно назвать метод низкотемпера-



Рис. 2. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) азота при 77 К для Р-ІІ.



Рис. 3. Дифференциальное распределение пор по размерам для P-II. Методы расчета: *1* – BJH, *2* – QSDFT, *3* – NLDFT (модель щелевых пор).

турной сорбции газов [13]. Метод позволяет установить основные параметры пористой структуры и провести анализ распределения пор по размерам, используя экспериментальные данные по сорбции газов и различные теоретические методы расчетов. Базовой экспериментальной информацией для расчетов параметров пористости являются зависимости объема поглощаемого газа — сорбата от величины его относительного давления в измерительной ячейке при низкой температуре (изотермы сорбции).

Образец P-II, имеющий наибольшую удельную поверхность по данным тепловой десорбции аргона (табл. 1, образец 5) был использован для изучения пористой структуры полученных полифениленов. Изотерма сорбции азота P-II (рис. 2)

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С том 62 № 2 2020



Рис. 4. Дифференциальное распределение пор по размерам для P-II. Методы расчета: *1* – BJH, *2'* – QSDFT, *3'* – NLDFT (модель цилиндрических пор).

относится к изотермам первого типа, характерным для материалов, содержащих в основном микропоры [14].

Анализ изотерм сорбции азота исследуемых материалов с использованием расчетов по теории Лэнгмюра (L), Дубинина–Радушкевича (DR), Дубинина–Астахова (DA) и теории функционала плотности [13] показал, что синтезированный полимер обладает значительной внутренней удельной поверхностью, обусловленной развитой системой микропор.

Для анализа распределения мезопор по размерам для образца P-II по методу ВЈН [15] расчеты выполнены для десорбционной части изотермы в диапазоне относительного давления 0.35-0.97 (размер пор от 3 до ~60 нм). При этом использовалась модель цилиндрических пор. Установлено, что объем мезопор небольшой (~ $0.08 \text{ см}^3/\text{г}$) и 50% этого объема составляет фракция мезопор размером 3–6 нм (табл. 2; рис. 3 и 4).

Методы анализа пористой структуры, основанные на теории функционала плотности DFT, позволяют рассчитывать размер пор в диапазоне от 0.3 до 100 нм. Так, например, метод **NLDFT**, основанный на моделировании процесса взаимодействия сорбата и поверхности стенок пор с упорядоченной структурой, был применен для описания распределения пор по размерам в пористых углеродных и силикатных материалах [16, 17]. Для различных типов пористых углей успешно использовался аналогичный метод **QSDFT**, разработанный для моделирования процесса адсорбции газов на "рифленой" поверхности стенок с аморфной структурой в гетерогенных материалах [18, 19].

В настоящей работе проведены программные расчеты (NOVAWin, Vers. 11.04) характеристик пористой структуры исследуемого материала с использованием методов NLDFT и QSDFT для двух вариантов моделирования пористой структуры исследуемого полимера: для первого, сорбция азота в цилиндрических порах углеродного материала при 77 К; для второго, сорбция азота в щелевых порах углеродного материала при 77 К. Аналогичный подход для расчетов параметров пористой структуры полимеров приведен в работе [20].

Кривые дифференциального распределения пор по размерам и кривые распределения кумулятивного объема пор для образца Р-II показаны на рис. 3–5. Основные параметры пористой структуры образца Р-II содержатся в табл. 2.

Объем микропор размером менее 2 нм, рассчитанный независимыми методами, составил от 0.16 до 0.22 см³/г, или 71–74% от суммарного объема пор размером до 50 нм, определенного различными вариантами метода DFT (табл. 2). При этом только для одного из вариантов расчета (метод QSDFT, модель щелевых пор) в системе пор идентифицирована крупная фракция микропор размером 0.6-1.5 нм (рис. 3 и 5, кривые 2). Относительная объемная доля этой фракции составила 43% от суммарного объема пор (табл. 2). Характер



Рис. 5. Интегральное распределение пор по размерам для Р-II. Методы расчета: *1* – BJH, *2* и *2*' – QSDFT, *3* и *3*' – NLDFT (*2* и *3* – щелевые поры, *2*' и *3*' – цилиндрические).



Рис. 6. Дифференциальная кривая распределения микропор по размерам по методу Дубинина-Астахова.

распределения пор по другим вариантам метода DFT качественно совпадает с распределением пор по методу BJH (рис. 3, 4), что доказывает наличие мезопор в структуре образца P-II. При этом объем фракции мезопор со средним размером 3–5 нм составляет значительно меньшую долю от суммарного объема пор, от 5 до 17% в зависимости от

используемой модели структуры пор. Метод ВЈН также продемонстрировал, что мезопор в пористой системе немного, так как их суммарная поверхность не превышает 48 м²/г. Поверхность всех пор, рассчитанная разными независимыми методами, составила от 470 до 980 м²/г (табл. 2). Эта поверхность образована в основном систе-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С том 62 № 2 2020



Рис. 7. ТГА (*1*) и ДТА (*2*) полифенилена-II в среде аргона. Скорость нагревания 20 град /мин.

мой микропор размером менее 2 нм. Расчеты параметров микропористой структуры по методам Дубинина—Радушкевича и Дубинина—Астахова, разработанным для углеродных материалов, показали, что средний размер микропор в исследуемом образце составляет 1 нм (табл. 2; рис. 6).

При изучении термических характеристик образец P-II продемонстрировал высокую термостойкость: при нагреве в инертной среде потери массы в интервале 200-900°С составили ~20%. При этом в области 600-700°С на термограмме обнаруживается значительный эндо-эффект, повидимому. связанный со структурной перестройкой углеродного материала. Анализ пористой структуры углеродного материала после термического анализа показал, что суммарный объем пор при $P/P_0 = 0.99$ (все поры размером до 200 нм) по сравнению с исходным образцом практически не изменился, 0.3 и 0.29 см³/г соответственно. Удельная поверхность углеродного материала, определенная "одноточечным" методом БЭТ $(P/P_0 = 0.3)$ оказалась немного выше, чем у исходного образца, 558 и 445 м²/г соответственно, что вызвано небольшим увеличением количества микропор в результате частичного "выгорания" материала образца P-II.

Таким образом, в настоящей работе интересным и простым способом получен микропористый термостойкий полифенилен, который по своим свойствам представляется весьма перспективным микропористым материалом, способным работать в достаточно жестких условиях, в частности в качестве матрицы в гетерогенном катализаторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00087) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bengtson G., Neumann S., Filiz V.* // Membranes. 2017. № 2. P. 28.
- 2. *Ramimoghadam D., MacA Gray E., Webb C.J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 38. P. 16944.
- Abbott L.J., Colina C.M. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 4511.
- 4. Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J. Handbook of Porous Solids. Weinheim: Wiley, 2002.
- McKeown N.B., Budd P.M. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 5163.
- 6. *Schmidt J., Werner M., Thomas A.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 13. P. 4426.
- Ben T., Ren H., Ma S.Q., Cao D.P., Lan J.H., Jing X.F., Wang W.C., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S.L., Zhu G.S. // Angew. Chem. 2009. V. 48. P. 9457.
- 8. Yuan S.W., Kirklin S., Dorney B., Liu D.J., Yu L.P. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 1554.
- Weber J., Thomas A. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 6334.
- Kovalev A.I., Lyakhovetskii Yu.I., Teplyakov M.M., Rusanov A.L., Petrovskii P.V., Yakushin S.O. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 9. P. 1529.

- 11. Khotina I.A., Shmakova O.E., Baranova D.Yu., Burenkova N.S., Gurskaja A.A., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8353.
- 12. Бухнова Н.Е., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции. Новосибирск: Наука, 1965.
- 13. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and Density. New York: Springer, 2004.
- 14. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London; New York: Academic Press, 1967.

- 15. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
- Landers J., Gor G. Yu., Neimark A.V. // Colloids Surf. A. 2013. V. 437. P. 3.
- 17. Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Russo R., Neimark A.V. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2311.
- Neimark A.V., Lin Y., Ravikovitch P.I., Thommes M. // Carbon. 2009. V. 47. P. 1617.
- 19. Gor G. Yu., Thommes M., Cychosz K.A., Neimark A.V. // Carbon. 2012. V. 50. P. 1583.
- 20. Pastukhov A.V. // Eur. Polym. J. 2020. V. 124. P. 109480.