

УДК 541.64:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

© 2020 г. О. Н. Забегаева<sup>1</sup>, Д. А. Сапожников<sup>1</sup>, Я. С. Выгодский<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.02.2020 г.

После доработки 18.03.2020 г.

Принята к публикации 06.04.2020 г.

Проанализированы и обобщены результаты исследований в области создания молекулярных композитов на основе полиимидов и ряда полимеризационных мономеров. Показано, что полиимиды активируют, иницируют или выступают в роли агентов передачи цепи при полимеризации лактамов и виниловых мономеров, приводя к образованию ковалентной связи между жестко- и гибкоцепными фрагментами. Продемонстрированы преимущества и перспективность создания поликонденсационно-полимеризационных молекулярных композитов на основе полиимидов для изготовления высокопрочных конструкционных материалов, электроизоляционных пленок и покрытий, мембран, а также применения в роли наноконтейнеров и т.д.

DOI: 10.31857/S230811472002017X

Термин “молекулярные композиты” применим для систем, в которых жесткоцепные макромолекулы диспергированы на молекулярном уровне в матрице гибкоцепных полимеров; при этом жесткоцепные молекулы являются усиливающими агентами. Концепция молекулярных композитов, предложенная в конце 70-х годов [1–3], сразу привлекла внимание исследователей и актуальна по сей день. Особенности формирования молекулярных композитов, их разнообразие, обусловленное только конденсационными или конденсационно-полимеризационными компонентами, и свойства рассмотрены в более ранних работах [1–11]. Очевидные преимущества молекулярных композитов перед традиционными армированными пластиками, побудившие мировое научное сообщество заняться исследованиями в этой области, определяются в первую очередь, отсутствием внутренних дефектов в армирующих элементах (макромолекулах жесткоцепного полимера), характерных для дисперсных материалов, и значительным усиливающим эффектом за счет высокого отношения длины жесткоцепного сегмента к его сечению. При этом можно ожидать проявления синергетического эффекта не только в механических, но и в термических и в ряде других физико-химических свойств.

Становление и развитие концепции молекулярных композитов предопределили интерес к конструированию макромолекул, отличающихся повышенной термодинамической жесткостью. Высокую прочность и жесткость полимерам обеспечивают ковалентные связи в макромолеку-

лах, которые должны характеризоваться высокой степенью выпрямленности, а также наличие карбо- и гетероциклов, лишенных гибких мостиковых групп [12–16].

На первых этапах исследований большое внимание уделялось разработке ароматических полиамидов, свободных от несимметричных фрагментов и “шарнирных” групп, например, на основе поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерфаламида и т.д. [17–19]. Следует, однако, отметить, что наличие в макромолекулах амидных групп в значительной степени лимитируется их термической стабильностью. В связи с этим на последующих этапах изучали жесткоцепные полимеры, содержащие только ароматические карбо- и гетероциклы – так называемые жесткоцепные полигетероарилены.

Среди большого числа жесткоцепных полигетероариленов наиболее детально изучены полиимиды [13–16, 20–26]. Молекулярный дизайн ПИ весьма разнообразен и предопределяет термодинамическую гибкость цепей. Простейшие ароматические ПИ со “стержневой” геометрией, характеризующиеся довольно высокой жесткостью макромолекул (сегмент Куна ~63–175 нм [27]), могут быть получены из пиромеллитового диангидрида или диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты и карбоциклических (*n*-фениленидиамин, бензидина и т.д.) или гетероциклических (2,5-*bis*-(*n*-аминофенил)пиримидин) диаминов [13]. При этом основная сложность заключалась в том, что многие жесткоцепные ПИ, например содержащие фенильные, дифенильные, нафталиновые и другие группы,

растворимы лишь в сильных неорганических кислотах, что ограничивает или вовсе исключает их использование для формирования молекулярных композитов. Сложившаяся проблема стимулировала работы по синтезу органорастворимых жесткоцепных ПИ. Улучшения растворимости ароматических ПИ достигают, в частности, введением в них карбовых и/или перфторалкильных групп [28–34].

Развитие химии ПИ позволило получать жесткоцепные полимеры с набором полезных свойств: высокой прочностью волокон и пленок, высокой термостойкостью и в то же время хорошо растворимых в органических растворителях. Все это определяет целесообразность их использования в формировании молекулярных композитов как перспективных армирующих агентов.

В настоящем обзоре обобщены и проанализированы результаты исследований в области молекулярных композитов на основе ПИ и поликапроамида (ПКА) или виниловых полимеров.

#### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИКАПРОАМИДА

Существенное препятствие на пути создания молекулярных композитов – термодинамическая несовместимость жестких стержнеобразных макромолекул с гибкоцепной матрицей из-за неувлечительной энтропии их смешения, приводящая к разделению фаз и, как следствие, к ухудшению прочностных свойств композиционного материала. Одним из способов подавления фазового разделения и повышения энтропии смешения является подбор близких по химической структуре компонентов, что обеспечивает дополнительное взаимодействие между жесткими и гибкими сегментами (водородные связи, ион-дипольное или диполь-дипольное взаимодействие и т.д.) [35–38]. Алифатические полиамиды благодаря наличию амидных групп, склонных к образованию водородных связей, представляют интерес как гибкоцепной компонент для ПИ.

Так, были получены композиционные ПИ-пленки, содержащие ПКА [39–41]. Поскольку основным недостатком ПИ является плохая растворимость, смешение полимеров на молекулярном уровне осуществляли на стадии формирования полиамидокислоты (ПАК). К раствору ПАК в ДМФА добавляли 10–30 мас. %  $\epsilon$ -капролактама и подвергали высокотемпературной циклизации. ПКА образовывался при полимеризации  $\epsilon$ -капролактама под действием воды, выделяющейся в процессе циклодегидратации ПАК в ПИ. Сформованные таким способом композиционные пленки отличаются высокими деформационно-прочностными характеристиками (зафикси-

ровано увеличение модуля Юнга и прочности на растяжение на 15–40 и 19–47% соответственно), улучшенной термостойкостью, а также незначительным водопоглощением по сравнению с контрольными образцами [39–41]. Полагают, что существенное улучшение термических и механических свойств пленок обусловлено формированием плотной надмолекулярной структуры с высокой степенью кристалличности за счет образования водородных связей между кислородом карбонильной группы имида и амидным водородом ПКА.

Между тем, алифатические полиамиды, в частности ПКА, представляют самостоятельный интерес в производстве пленок, покрытий, волокон, а также конструкционных материалов [42–44].

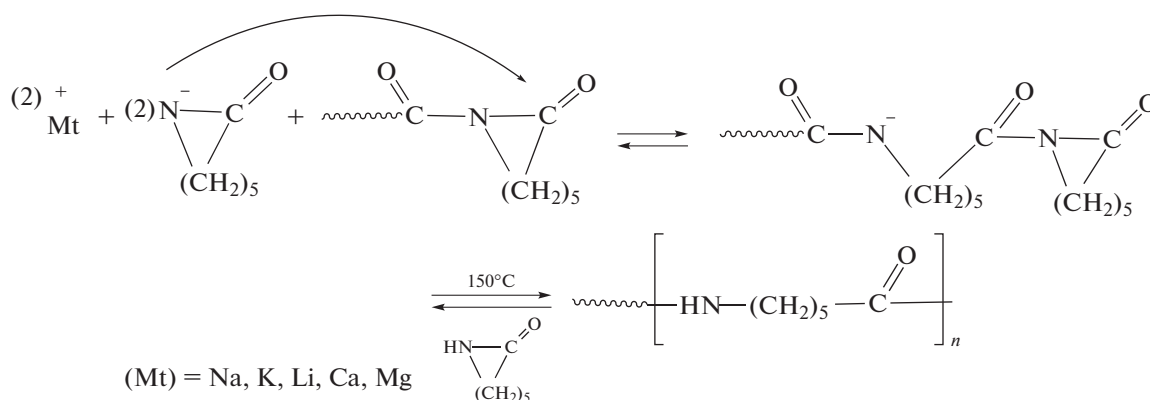
Исследованы молекулярные композиты на основе смесей коммерчески доступного гибкоцепного ПКА и полимеров с жесткими стержнеобразными макромолекулами, такими как ароматические ПИ, полиамиды и другие [45–49]. Смешение полимеров на молекулярном уровне проводили двумя способами: 1) в общем растворителе (*m*-крезоле, серной кислоте и других) при концентрации компонентов ниже критической, т.е. в отсутствие фазового разделения; 2) в процессе полимеризации *in situ*  $\epsilon$ -капролактама в присутствии растворенного в расплаве  $\epsilon$ -капролактама ПИ или другого жесткоцепного полимера [45–51]. При введении небольшого количества жесткоцепного компонента (менее 5 мас. %) отмечено существенное возрастание модуля Юнга в сформованных пленках. Исследования деформационно-прочностных и термических свойств смесевых пленок, приготовленных из раствора и полимеризацией *in situ*, кинетики их кристаллизации показали, что при содержании жесткоцепного компонента более 5 мас. % полимеры между собой не смешиваются, и жесткая полимерная составляющая образует отдельную фазу в аморфной области ПКА. Как следствие, из-за снижения роли межмолекулярного взаимодействия между гибкими и жесткими сегментами усиливающий эффект в таких пленках незначительный или вовсе отсутствует [45, 46].

Представляется весьма перспективным целенаправленный поиск новых подобных систем, в том числе синтез блок- и привитых сополимеров, в которых жесткие и гибкие фрагменты связаны более прочными ковалентными связями. Это позволит не только повысить степень совместности компонентов за счет проявления сильных межмолекулярных взаимодействий, но и создаст возможность для более тонкого регулирования их морфологии и свойств.

Для получения ди- и триблок-сополимеров, в которых одним из блоков является ПКА, необходимо использование полимеров, хорошо растворимых в расплаве  $\epsilon$ -капролактама. Кроме того,

такие полимеры должны обладать концевыми ациллактamными группами, способными активировать анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролакта-

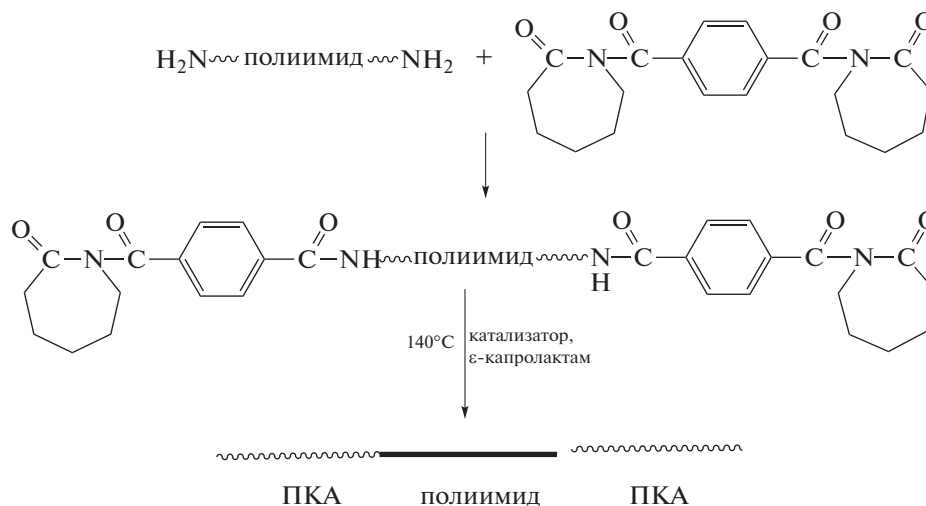
ма, либо группами, легко превращающимися в ациллактamные при взаимодействии с  $\epsilon$ -капролактамом [52].



Согласно представленному механизму анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, рост цепи начинается с нуклеофильного присоединения аниона лактама, образовавшегося при диссоциации катализатора (как правило, лактаматные соли щелочных и щелочноземельных металлов), к эндоциклическому карбонильному атому углерода концевой ациллактamной группы растущего центра с последующим раскрытием лактамного цикла. Далее происходит протонный обмен между образовавшимся полимерным N-анионом и молекулой  $\epsilon$ -капролактама. Источник анионов лактама принято считать катализатором, а источ-

ник центров роста цепи – активатором полимеризации.

Так, взаимодействием N,N'-терефталойл-ди- $\epsilon$ -капролактама с концевыми аминогруппами предварительно синтезированного в избытке анилинфлуорена ПИ получен полиимидный активатор АПК. Растворителем выступал расплав  $\epsilon$ -капролактама; в этих условиях концевые аминогруппы ПИ превращались в активирующие полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама ациллактamные группы, а затем под действием катализатора полимеризация происходила прививка поликапроамидных цепей по концевым группам ПИ [53]:



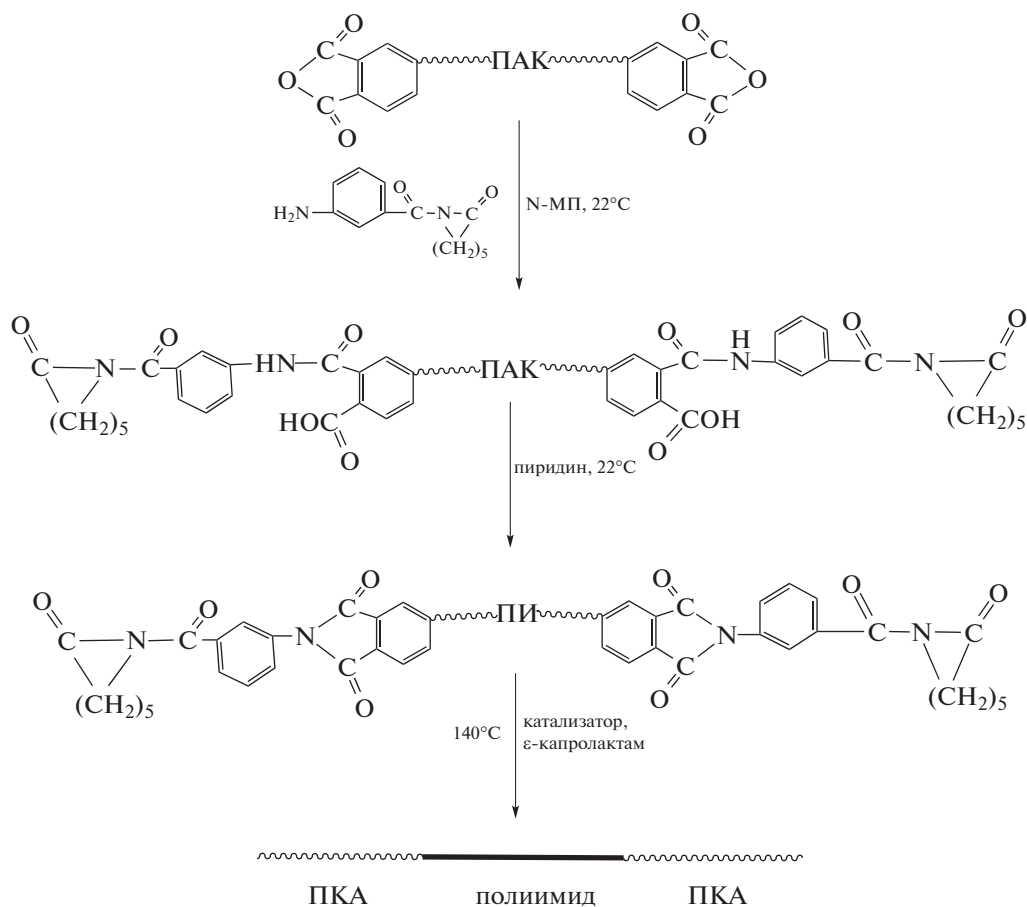
В результате были синтезированы сополимеры типа АВА, содержащие гибкоцепные блоки А (ПКА) и жесткоцепные блоки В (ПИ).  $\epsilon$ -Капролактама здесь выполнял двойную функцию: на первой стадии он выступал в роли растворителя, на второй – сомономера. Существенным недостатком данного метода является образование на-

ряду с блок-сополимером гомополикапроамида как побочного продукта.

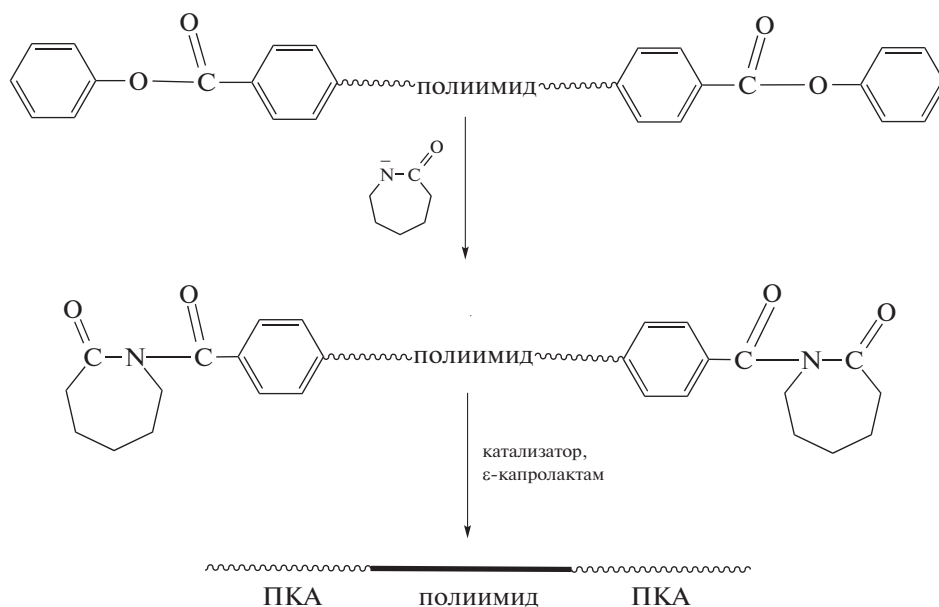
При отдельном осуществлении процесса получения блок-сополимеров полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили в присутствии выделенного полиимидного активатора. Последний

был получен реакцией аминобензоил-ε-капро-  
 лактама с предварительно синтезированной

ПАК, содержащей концевые ангидридные груп-  
 пы [54].



Эффективным активатором полимеризации ε-капролактама оказался ПИ с концевыми сложно-  
 эфирными группами [55, 56].



На примере модельного соединения фенолбензоата было установлено, что сложноэфирная группа активирует полимеризацию циклического амида, приводя к формированию поликапроамида с высокой конверсией мономера [57].

Отмечают, что синтез таким путем тройных блок-сополимеров протекает с высоким выходом без образования гомополимеров. При содержании ПИ всего 5 мас. % сополимеры по механическим показателям в 2–3 раза превосходят гомо-ПКА. Заметно улучшается термо- и влагостойкость [53, 58–60].

Исследования структуры, механических и теплофизических свойств сополимеров с привлечением методов рентгеновской дифракции в больших и малых углах рассеивания и ДСК показали, что в тройных сополимерах амидные и имидные компоненты смешиваются на молекулярном уровне без выделения жесткоцепного сегмента в аморфную фазу сополимера. В этом отношении они отличаются от смесевых пленок, приготовленных из раствора или полимеризацией *in situ*, компоненты которых образуют отдельные фазы или сегментируют после термообработки [45, 46, 61, 62].

Особый интерес представляет получение молекулярных композитов на основе привитых сополимеров. В таких сополимерах активирующие АПК группы расположены не на концах, а вдоль цепи макромолекулы активатора [56, 57, 63].

Одним из первых сополимер гребнеобразного типа был получен анионной полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама с ПИ, предварительно функционализированным алкилимидными группами [63]. Основная сложность заключалась в трудоемком многостадийном синтезе диамина с привитым *N*-ациллактамом – 3,5-*бис*-(4-аминофенокс)бензоил- $\epsilon$ -капролактама. Было также обнаружено [56, 57], что ациллактамные группы при поликонденсации диамина с диангидридом подвержены побочным реакциям.

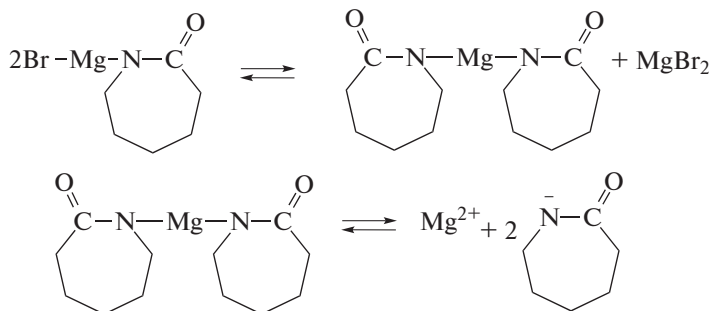
Предложен альтернативный подход [56, 57], в котором для прививки звеньев  $\epsilon$ -капролактама использовали ПИ с боковыми фенолэфирными группами, которые, как было показано [56, 57], являются активаторами косвенного действия, т.е. при взаимодействии с лактамом образуют алкилимидные группы. ПИ с количественным выходом получали высокотемпературной одностадийной

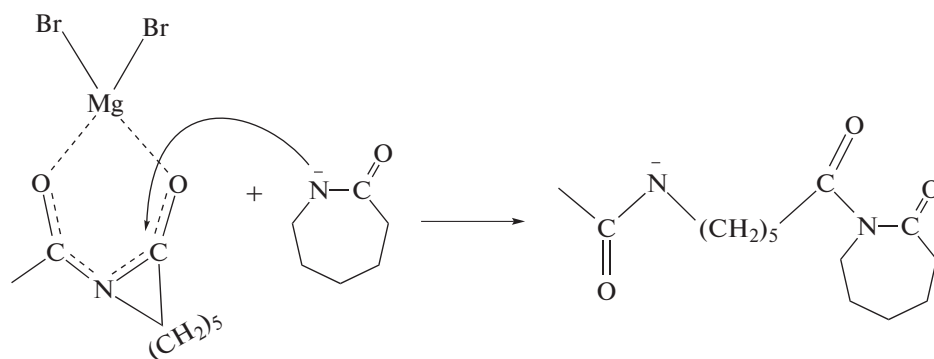
поликонденсацией фенол 3,5-диаминобензоата с различными диаминами и диангидридами.

Все привитые сополимеры характеризуются более высокими деформационно-прочностными и термическими свойствами по сравнению с гомо-ПКА. Так, прочность и модуль упругости при растяжении возрастали в 2–3 раза, а по ударной вязкости с надрезом сополимеры превосходили не только гомо-ПКА (в 2–5 раз), но и соответствующие блок-сополимеры. Существенно улучшались термо- и влагостойкость. Превосходство в механических свойствах привитых сополимеров перед блочными объясняют лучшим распределением жестких и гибких сегментов и наличием сильных межмолекулярных взаимодействий, на что указывают более высокие  $T_c$  привитых сополимеров [56, 57, 63].

Выше рассмотрено использование двух типов макромолекулярных активаторов, в которых функциональные группы, активирующие полимеризацию лактамов, являются концевыми или представляли собой заместители у основной цепи макромолекул. Известен и третий тип макромолекулярных активаторов, в которых группы, способные активировать полимеризацию лактамов, являются фрагментами основной полимерной цепи [64]. Так, при исследовании АПК в присутствии ароматического полиэфиримида в экстрадере при температуре выше температуры плавления ПКА [65] было показано, что полигетероариллен выступает в роли активатора процесса за счет собственных пятичленных имидных циклов, приводя к образованию привитого сополимера. Ориентировочная проверка возможности участия имидных групп ПИ в *in situ* АПК к такому результату не привела [66].

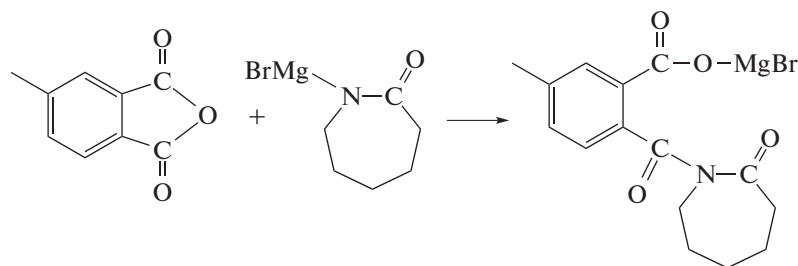
Было высказано предположение, что ключевым фактором, препятствующим раскрытию имидного цикла ПИ в условиях АПК, является природа катализатора, а именно природа противоиона, который, как считалось ранее, не принимает участия в реакции инициирования [67]. Предложен новый катализатор АПК на основе реактива Гриньяра – магнийбром- $\epsilon$ -капролактама и описан механизм, в котором противоион координирует с имидными карбонилами молекулы активатора, в результате имидные группы поляризуются и атака аниона лактама облегчается [68].





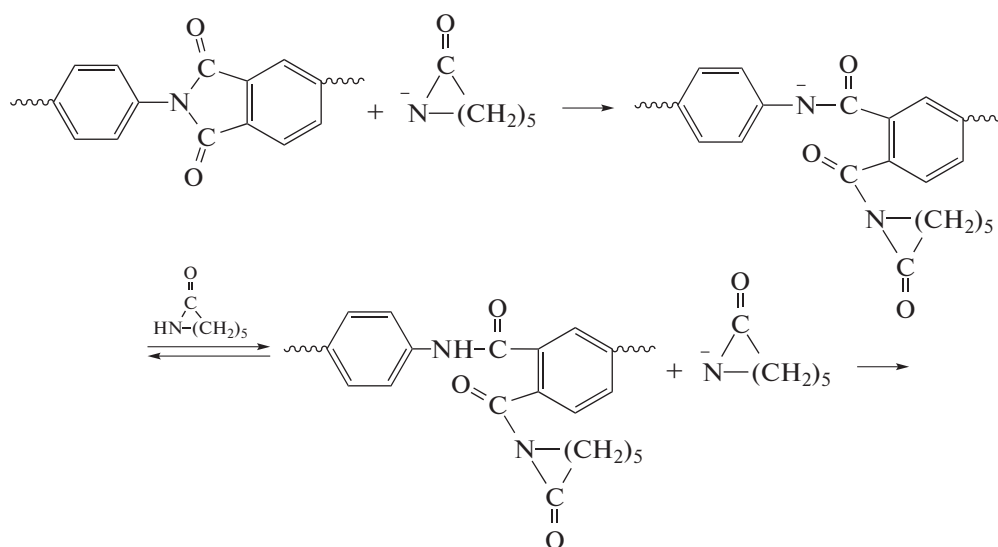
В упомянутой выше статье также использовали катализатор на основе реактива Гриньяра – фенилмагнибромид, но он, однако, оказался неэффективным [66]. По-видимому, это обусловлено тем, что был использован ПИ относительно

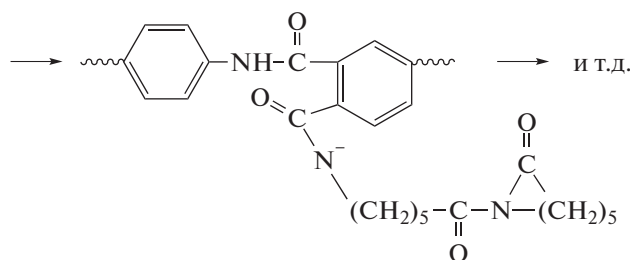
невысокой молекулярной массы ( $6 \times 10^3$ ), при этом повышается концентрация концевых ангидридных групп в полимеризационной системе, которые легко могут вступать во взаимодействие с катализатором полимеризации, дезактивируя его [52, 67]:



В развитии данного направления исследований было установлено, что ароматические ПИ под действием магнибром-ε-капролактама действительно активируют полимеризацию ε-капролактама, приводя к формированию привитых со-

полимеров гребнеобразного типа. При этом на первой стадии при взаимодействии с анионом лактама имеет место раскрытие имидных циклов с образованием ациллактамных группировок, расположенных вдоль цепи полигетероарилена.

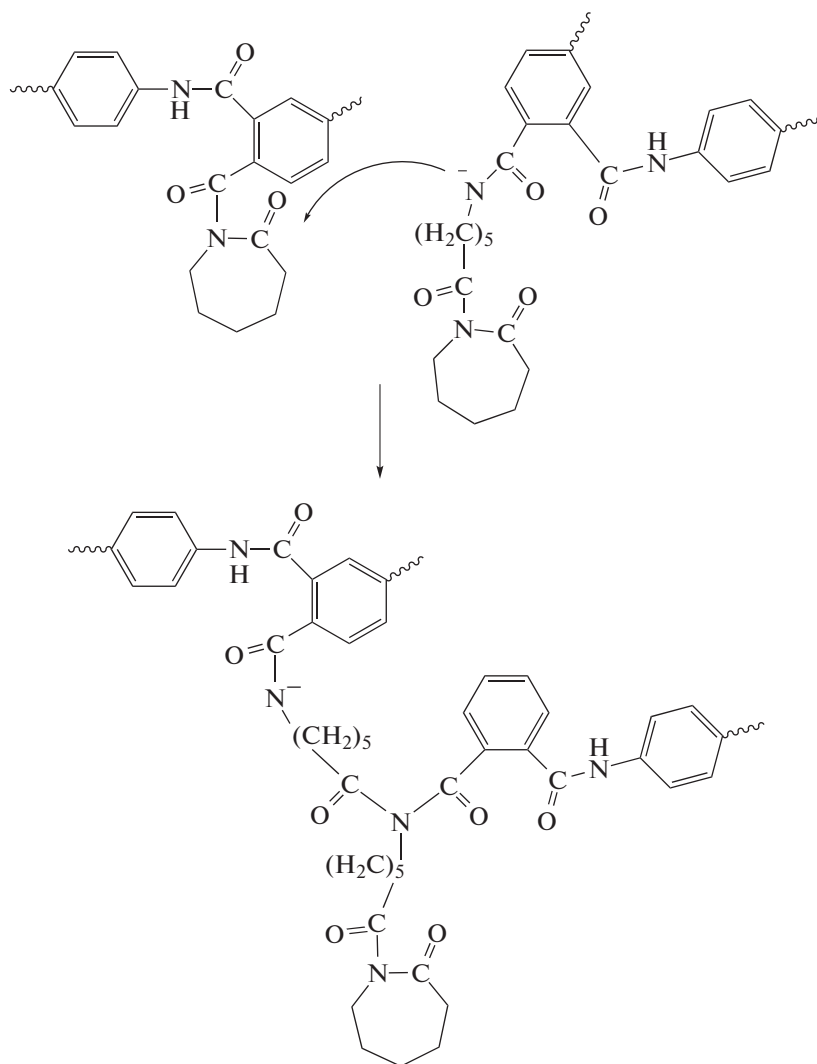




На последующих стадиях наблюдается рост цепи ПКА [69, 70]. Контрольные опыты АПК, катализируемой фенилмагниибромидом, а также таким известным катализатором, как натриевая соль  $\epsilon$ -капролактама, показали, что полимеризация с ароматическими имидными активаторами в первом случае действительно имеет место, но занимает довольно много времени, а во втором случае не протекает вовсе [71, 72].

При изучении кинетики АПК было установлено, что строение ПИ, в частности используемого диамина, существенно влияет на скорость полимеризации: чем выше электроноакцепторные ха-

рактеристики диамина, тем полимеризация протекает с большой скоростью и приводит к образованию полимера с высокой конверсией мономера [69–71]. Установлено, что привитые сополимеры в противоположность линейным имеют сшитую структуру и набухают в традиционных для ПКА растворителях. Сшивки имеют имидную природу и возникают за счет взаимодействия концевых ациллактаманых групп растущих макромолекул с амидными группами других полиамидных макромолекул [69]. Ниже показан механизм сшивания макромолекул при АПК в присутствии ПИ.





Варьированием природы ПИ возможен контроль таких свойств ПКА, как количество гелефракции, степень кристалличности, твердость. Это позволяет получать сополимеры с определенным комплексом деформационно-прочностных, теплофизических, и других свойств, выгодно отличающихся от свойств немодифицированного ПКА [70, 73]. Сополимеры характеризуются весьма высокой ударной вязкостью по Изоду, в разы превышающей немодифицированный ПКА. Наибольшего значения ударной вязкости ( $A_k \sim 50 \text{ кДж/м}^2$ ) удалось достичь при использовании ПИ на основе анилинфлуорена и диангида дифенилоксидтетракарбонной кислоты [69, 70, 74, 75]. По данному параметру сополимеры превосходят образцы, синтезированные не только с монофункциональными активаторами ( $A_k = 4.3\text{--}6.9 \text{ кДж/м}^2$ ), но и с полифункциональными активаторами, например, N-акрилоил-капролактамом ( $A_k = 34 \text{ кДж/м}^2$ ) [76]. Наблюдаемое улучшение механических характеристик сополимеров объясняют формированием прочного структурного полиимидного каркаса, в котором чем жестче макромолекулы ПИ, тем сильнее выражен армирующий эффект [73].

При модификации ПКА полиимидами существенно улучшаются трибологические характеристики. Наилучшие результаты были достигнуты с фторированными ПИ [69, 70]. Так, в два раза сни-

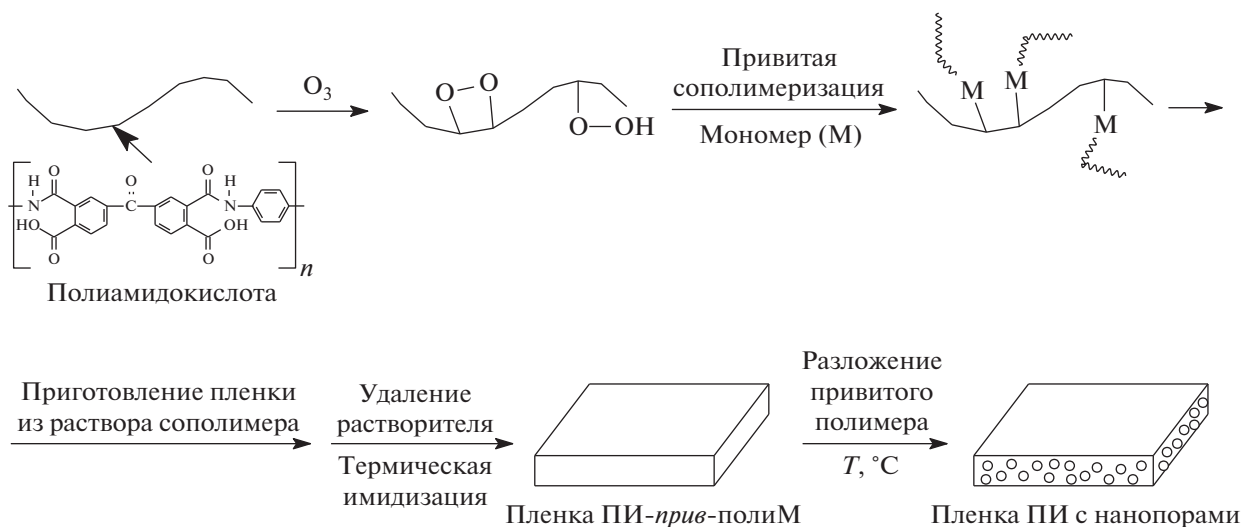
жается коэффициент трения, на 20–30 градусов понижается температура фрикционного контакта, существенно уменьшается износ образца. Низкому и более стабильному коэффициенту трения благоприятствует сшитая структура сополимеров при сохранении кристалличности, а также фторалкильные группы ПИ.

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИИМИДОВ И ВИНИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Помимо задачи упрочнения полимерной матрицы молекулярные композиты также успешно используют и при создании функциональных материалов самого разного назначения. Это продемонстрировано на ряде систем, включающих ПИ и ковалентно связанные с ними макромолекулы на основе винильных мономеров.

Необходимость создания материалов с низкой диэлектрической константой  $k$ , используемых в микроэлектронике, обусловила значительный интерес к созданию пористых ПИ-пленок, включая материалы с нанопорами [77].

С этой целью рядом авторов модифицированы пленки ПИ на стадии соответствующей ПАК. Ниже приведена схема синтеза молекулярных композитов и пленок ПИ.



Таким способом ПАК указанного на схеме строения модифицировали прививкой MMA [78] или полиэтиленгликольметакрилата [79] полимеризацией с переносом атома, а также термической привитой сополимеризацией метакрилового мономера, содержащего полиэдральный олигомерный силсесквиоксан [80, 81]. Согласно представленной выше схеме, дальнейшие преобразования данного привитого сополимера позво-

ляют получить полиимидную пленку, содержащую не только нанопоры, но и фрагменты полиэдрального олигомерного силсесквиоксана, значительно понижающего ее  $k$ . Так,  $k$  со значением, приближающимся к 2.2, достигается прививкой 23.5 мол. % мономера, содержащего полиэдральный олигомерный силсесквиоксан.

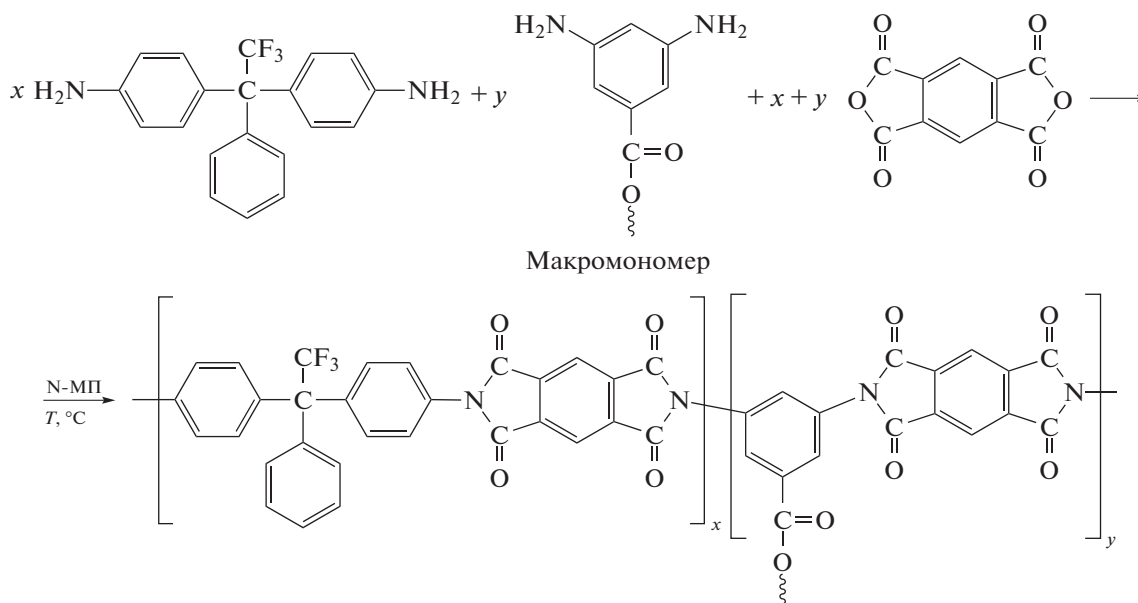
По аналогичной схеме протекает прививка акриловой кислоты на макромолекулы ПИ на осно-



ве диангирида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана и 4,4'-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфона [82]. ПИ указанного строения растворим в N-метилпирролидоне (N-МП), что позволяет производить прививку непосредственно на ПИ, а не на соответствующую ПАК. Озонированием данного ПИ в растворе N-МП с дальнейшей термической привитой сополимеризацией акриловой кислоты и N-винилпирролидона [83], а также в растворе ДМФА привитой сополимеризацией с переносом атома полиэтиленгликольметакрилата [84] синтезированы соответствующие молекулярные композиты. Их формирование подтверждено различными мето-

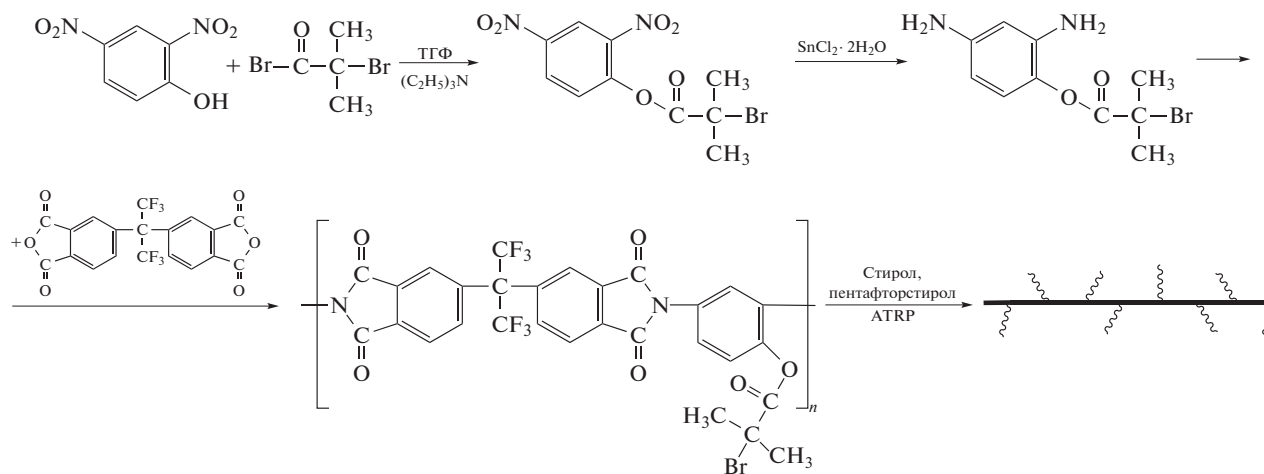
дами: ИК- и ЯМР-спектроскопией, элементным анализом, ТГА, ДСК и ГПХ. Из растворов сополимеров, содержащих ПИ и поли(полиэтиленгликоль)метакрилат, с помощью инверсии фаз в водной среде, приготовлены мембраны для микрофльтрации [84]. Последующей термической деструкцией акрилатного фрагмента и варьированием его содержания были получены пленки ПИ с равномерно распределенными узкодисперсными нанопорами и характеризующиеся  $k = 2$  [85].

При использовании в синтезе ПИ макромономера с уже привитым поли- $\alpha$ -метилстиролом был также получен сополимер, использующийся при формировании нанопористой пленки [86].



Описан синтез привитых сополимеров на основе ПИ с боковыми функциональными группами, выступающими в роли инициатора полимеризации виниловых мономеров [87]. Согласно

представленной ниже схеме, на полиимидный макроинициатор методом контролируемой полимеризации привиты фрагменты ПС и полипентафторстирола (ПФС).



ПИ-*прив*-ПФС обладает значительно более высокой термостойкостью (до 470°C) и механическими свойствами по сравнению с ПФС. Кроме того, такой сополимер имеет очень низкую диэлектрическую постоянную ( $k \sim 2.1$ ), что делает его весьма перспективным для использования в микроэлектронике.

А.В. Якиманский с сотрудниками получили ПИ с боковыми алкилбромидными фрагментами путем полимераналогичных превращений ПИ с группами OH [88]. Такие ПИ были использованы в контролируемой привитой (со)полимеризации различных акрилатов [88–94] и стирола [89, 95]. Изучены закономерности образования боковых ветвлений, их влияние на свойства сополимеров и поведение в растворах. Отмечено значительное повышение жесткости полимерной цепи (на 1 порядок) привитого сополимера по сравнению с исходным ПИ [95].

Гидролизом поли-*трет*-бутилметакрилатных фрагментов таких полимерных щеток получены сополимеры с боковыми цепями полиметакриловой кислоты [96, 97] или ее блочными дифильными ветвлениями [94]. Изучены особенности взаимодействия ионов редкоземельных и переходных металлов с некоторыми из сополимеров [98], которые могут найти применение при изготовлении нанореакторов, наноконтейнеров и т.д. [99].

Показана перспективность мембран на основе таких систем в разделении, например, смеси воды и изопропанола [93]. Производительность мем-

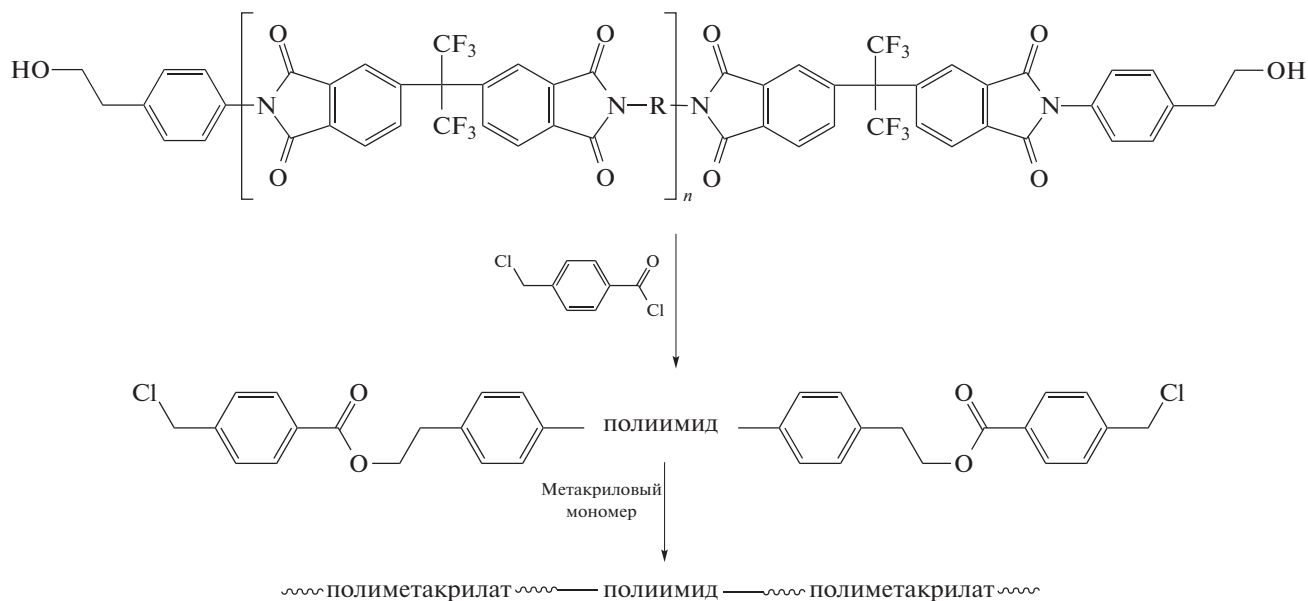
браны при этом легко регулируется плотностью прививки боковых цепей.

Перспективными для мембранных технологий и других приложений являются сополимеры сложной архитектуры, представляющие собой поли( $\epsilon$ -капролактон)–*блок*–ПИ–*блок*–поли( $\epsilon$ -капролактон) с привитыми к ПИ макромолекулами ПММА [100].

Прививка к ПИ боковых цепей поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата приводит к образованию материалов, чувствительных к рН и температуре [89, 101]. Такой сополимер можно применять в качестве стабилизатора и нанореактора при синтезе наночастиц Ag [92].

Схожий подход, заключающийся в прививке полиэтиленгликольметакрилата к активным центрам ПИ, использовали для создания полностью твердотельного полимерного электролита с удовлетворительными механическими характеристиками пленок и высокой проводимостью, равной  $6.5 \times 10^{-6}$  С/см при 25°C [102].

Методом радикальной полимеризации с переносом атома таких мономеров, как ММА [103–108], метакрилатсодержащего полиэдрального олигомерного силсесквиоксана [109–113], 2-метил-2-адамантилметакрилата [114, 115] и 2-гидроксиэтилметакрилата [116] синтезирован ряд блок-сополимеров типа АВА. Полученный авторами фторированный полиимид с концевыми хлорметильными группами выступал в роли макроинициатора полимеризации.



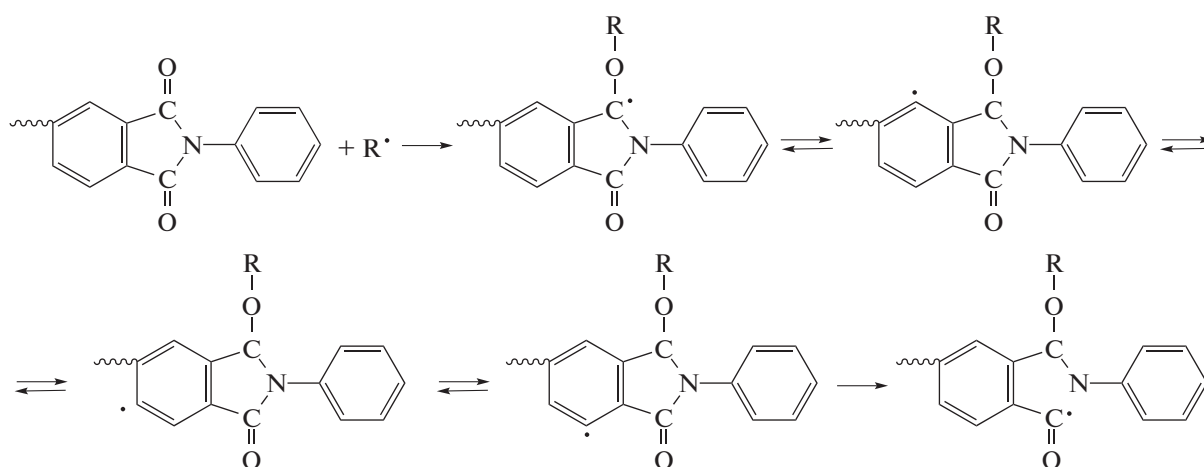
Разработанный метод позволяет в широком диапазоне варьировать длину блоков и свойства конечных материалов. Селективным разложением полиакрилатных блоков, протекающим до на-

чала разложения ПИ, получены перспективные для микроэлектроники пленки с размером пор 50–100 нм и  $k = 2.36$  [104, 105] и газоразделительные/сорбционные мембраны [114, 115, 117].

Пленки из ПММА–блок–ПИ–блок–ПММА характеризуются высокими газобарьерными [106] и гидрофобными свойствами [107, 108], а также низким показателем преломления [106]. Наличие в структуре сополимера фрагментов полиэдрального олигомерного силесквioxсана приводит к повышению гидрофобности и улучшению газоразделительных свойств по сравнению с немодифицированным ПИ [109–113].

Нами обнаружено, что некоторые кардовые и/или фторсодержащие ПИ, как и другие жесткоцепные конденсационные полимеры, растворимы в ряде ненасыщенных мономеров: (мет)акрилатах, фтор(мет)акрилатах, N-винил-2-пирролидоне и т.д. Свободнорадикальной (со)полимеризацией *in situ* MMA [118–123], этилакрилата [124, 125],

фтор(мет)акрилатов [122, 126, 127], MMA с дифункциональными сомономерами [128, 129], стирола [130], стирола с MMA [130], N-винил-2-пирролидона [131, 132] в присутствии ПИ (4–85 мас. %) получены молекулярные композиты разного состава. Было установлено, что продуктами термоили фотополимеризации мономеров являются сополимеры, значительно отличающиеся по свойствам от соответствующих гомополимеров и их смесей [118–132]. Методами ДСК и ЭПР установлен механизм образования сополимеров, заключающийся во взаимодействии свободных радикалов реакционной системы с макромолекулами ПИ согласно представленной ниже схеме [120, 124].



При этом, как правило, карбоцепной гомополимер не образуется даже при содержании ПИ 4 мас. %. Синтезированные сополимеры проявляют отличную от гомополимеров растворимость, а также возросшие показатели тепло-, термостойкости и прочностных свойств пленок [118–132]. Полуалифатические ПИ, не содержащие кардовые или перфторизопропилиденные группы, также растворяются в ненасыщенных мономеров и участвуют в образовании сополимеров с новыми свойствами [133].

Полученные сополимеры перспективны для применения в микроэлектронике и оптике, в частности в роли защитных покрытий [132].

Таким образом, в обзоре обобщены результаты исследований синтеза, свойств и практического использования молекулярных композитов на основе ПИ и поликапроамида, а также ПИ и виниловых полимеров. Показаны преимущества ковалентного взаимодействия гибкой полимерной компоненты и более жесткого ПИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17035 мк), а также Мини-

стерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pawlikowski G.T., Dutta D., Weiss R.A. // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1991. V. 21. P. 159.
2. Helmimiak T.E., Arnold F.E., Benner C.L. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1975. V. 16. P. 659.
3. Takayanagi M. // *Pure Appl. Chem.* 1983. V. 55. № 5. P. 819.
4. Schartel B., Wendorff J.H. // *Polym. Eng. Sci.* 1999. V. 39. № 1. P. 128.
5. Kotomin S.V. // *J. Thermoplastic Comp. Mater.* 2013. V. 26. № 1. P. 91.
6. Hwang W.F., Wiff D.R., Benner C.L., Helminiak T.E. // *J. Macromol. Sci. B.* 1983. V. 22. № 2. P. 231.
7. Dadmun M.D., Han C.C. // *MRS Symp. Proceedings.* 1993. V. 305. P. 171.
8. Cowie J.M.G., Nakata S., Adams G.W. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 112. № 1. P. 207.
9. *Wiley Encyclopedia of Composites* / Ed. by L. Nicolais, A. Borzacchiello, M. Lee Stuart. New York: Wiley, 2012.

10. Polymer Blends Handbook / Ed. by *L. Utracki, C. Wilkie*. Dordrech: Springer, 2014.
11. *Painter P.C., Tang W.L., Graf J.F., Thomson B., Coleman M.M.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 13. P. 3929.
12. *Schazitel B., Wendorff J.H.* // *Polym. Eng. Sci.* 1999. V. 39. № 1. P. 128.
13. *Шифрина З.Б., Русанов А.Л.* // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 7. С. 648.
14. High Performance Polymers-Polyimides Based: From Chemistry to Applications / Ed. by *M. Abadie*. London: IntechOpen, 2012.
15. *Sroog C.* // *Progr. Polym. Sci.* 1991. V. 16. № 4. P. 561.
16. *Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S.* // *Progr. Polym. Sci.* 2012. V. 37. № 7. P. 907.
17. *Dobb M.G., McIntyre J.E.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 60. P. 61.
18. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by *H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges*. New York: Wiley-Interscience, 1988.
19. Developments in Orient Polymers / Ed. by *A.J. Owen*. London; New York: Appl. Sci. Publ., 1987.
20. *Frank F.C.* // *Proc. Roy Soc. London. A.* 1970. V. 319. P. 127.
21. Fracture Behaviour of Polymers / Ed. by *A.J. Kinlock, R.J. Yong*. London; New York: Appl. Sci. Publ., 1983.
22. *Read R.T.* // *Polym. Paint Colour J.* 1988. V. 178. P. 664.
23. *Sazanov Y.N.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2001. V. 74. № 8. P. 1253.
24. *Choi M.-C., Kim Y., Ha C.-S.* // *Progr. Polym. Sci.* 2008. V. 33. № 6. P. 581.
25. *Ni H.-J., Liu J.-G., Wang Z.-H., Yang S.-Y.* // *J. Industr. Eng. Chem.* 2015. V. 28. P. 16.
26. *Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B.* // *Progr. Polym. Sci.* 2019. V. 91. P. 80.
27. Pat. 4599396A USA. 1986.
28. *Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 1996. V. 65. № 3. P. 249.
29. *Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 1973. V. 42. № 7. P. 1225.
30. *Виноградова С.В., Чурочкина Н.А., Выгодский Я.С., Жданова Г.В., Коршак В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 5. С. 1146.
31. *Belomoina N.M., Bruma M., Damaceanu M.D., Miki-taev A.K., Kumykov R.M., Rusanov A.L.* // *Polymer Science B.* 2010. V. 52. № 3–4. P. 227.
32. *Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // *J. Macromol. Sci. C.* 1974. V. 11. № 1. P. 45.
33. *Dhara M.G., Banerjee S.* // *Progr. Polym. Sci.* 2010. V. 35. № 8. P. 1022.
34. *Zhuang Y., Seong J.G., Lee Y.M.* // *Progr. Polym. Sci.* 2019. V. 92. P. 35.
35. *Ballauff M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1987. V. 25. № 4. P. 739.
36. *Tang W.-L., Colman M.M., Painter P.C.* // *Macromol. Symp.* 1994. V. 84. P. 315.
37. *Fukai T., Yang J.C., Kyu T., Cheng S.Z.D., Lee S.K., Hsu S.I.C., Harris F.W.* // *Polymer*. 1992. V. 33. № 19. P. 3621.
38. *Schartel B., Wendorff J.H.* // *Polym. Eng. Sci.* 1999. V. 39. № 1. P. 128.
39. *Niyogi S., Maiti S., Adhikari B.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2000. V. 68. P. 459.
40. *Niyogi S., Maiti S., Adhikari B.* // *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. P. 2079.
41. *Niyogi S., Maiti S., Adhikari B.* // *Polym. Eng. Sci.* 2002. V. 42. P. 336.
42. *Ageyeva T., Sibikin I., Karger-Kocsis J.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 357.
43. *Sibikin I., Karger-Kocsis J.* // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2018. V. 1. P. 48.
44. *Russo S. Casazza E.* // *Encyclopedia Polym. Sci., A Comprehensive Reference*. Elsevier Science. 2012. V. 4. P. 331.
45. *Fu Q., Zhang Q., Peng Y., Du R.* // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 539.
46. *Fu Q., Livengood B., Shen C.-C., Lid F., Harris F.W., Cheng S.Z.D., Hsiao B.S., Yeh F.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. P. 1107.
47. *Lin J., Xi S., Wu H., Li S.* // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. № 10–12. P. 1601.
48. *Nakata S., Groeninckx G.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 23. P. 5269.
49. *Takayanagi M., Ogata T., Morikawa M., Kai T.* // *Macromol. Sci., Phys.* 1980. V. 17. № 4. P. 591.
50. *Chuah H.H., Kyu T., Helminiak T.E.* // *Polymer*. 1987. V. 28. № 12. P. 2130.
51. *Chuah H.H., Kyu T., Helminiak T.E.* // *Polymer*. 1989. V. 30. № 9. P. 1591.
52. *Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Котельников В.А., Волкова Т.В.* // *Успехи химии*. 1979. Т. 48. № 10. С. 1856.
53. *Carriere F.G., Sekiguchi H., Surin N.N., Kotelnikov V.A., Vygodskii Ya.S.* // *Polym. Bull.* 1995. V. 35. P. 441.
54. *Ding H., Harris F.W.* // *Pure. Appl. Chem.* 1995. V. 67. № 12. P. 1997.
55. *Pae Y., Harris F.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. 4247.
56. *Pae Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 99. P. 300.
57. *Pae Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 99. P. 309.
58. *Pae Y., Harris F.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. 4247.
59. *Harris F.W., Livengood B.P., Ding H., Lin F.-L., Cheng S.Z.D.* // *Thermochim. Acta.* 1996. V. 272. P. 157.
60. *Harris F.W., Pae Y.* // *Abstrs 46Int. SAMPE Symp. and Exhibition "A Materials and Processes Odyssey"*. Book 1. California, USA, 2001. V. 46. P. 546.
61. *Fu Q., Livengood B., Shen C.-C., Lin F., Li W., Harris F.W., Cheng S.Z.D., Hsiao B.S.* // *J. Polym. Res.* 1997. V. 4. № 1. P. 1.
62. *Neverov V.M., Chvalun S.N., Blackwell J., Harris F.W., Cheng S.Z.D.* // *Polymer Science A.* 2000. V. 42. № 3. P. 299.
63. Nanotechnology. ACS Symp. Ser. // Ed. by *H. Ding, F.W. Harris*. Washington: Am. Chem. Soc., 1996.

64. Pat. 1150725. Great Britain. 1969.
65. *Van Buskirk B., Akkapeddi M.K.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1988. V. 29. № 1. P. 557.
66. *Ding H., Harris F.W.* // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. № 12. P. 1997.
67. *Vygodskii Y.S., Volkova T.V., Batalova T.L., Sapozhnikov D.A., Chekulaeva L.A.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 2. P. 85.
68. *Котельников В.А., Курашев В.В., Данилевская Л.Б., Конова И.О., Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А., Гарбузова И.А., Персиц И.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 69.
69. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Batalova T.L., Zabegeeva O.N., Belavtseva E.M., Sakharova A.A., Gasanov R.G., Sapozhnikov D.A.* // High Performance Polymers. 2009. V. 21. P. 579.
70. *Volkova T.V., Vygodskii Ya.S., Zabegeeva O.N., Zubavichus Y.V., Il'ina M.N., Krasnov A.P., Afonicheva O.V., Lozinskaya E.I., Garbuzova I.A., Shaplov A.S.* // J. App. Polym. Sci. 2009. V. 114. P. 577.
71. *Vygodskii Y.S., Volkova T.V., Batalova T.L., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Chekulaeva L.A., Lomonosov A.M., Filatova A.G.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 7. P. 645.
72. *Pae Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. P. 292.
73. *Zabegeeva O.N., Chen G., Fang X., Aliev T.M., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 94.
74. *Volkova T.V., Pashkova O.N., Il'ina M.N., Belavtseva E.M., Vygodskii Ya.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. № 11. P. 1490.
75. *Vygodskii Y.S., Volkova T.V., Pashkova O.N., Batalova T.L., Dubovik I.I., Chekulaeva L.A., Garbuzova I.A.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 6. P. 557.
76. *Курашев В.В., Котельников В.А., Шлейфман Р.Б., Цуцуран С.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г., Казанцева В.В., Бычко К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1956.
77. Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Application: Materials and Processing // Ed. by *H.S. Nalwa*. San Diego: Acad. Press, 1999.
78. *Fu G.D., Zong B.Y., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C., Liaw D.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. № 21. P. 6723.
79. *Chen B.Y., Wang W., Yu W., Yuan Z., Kang E.T., Neoh K.G., Krauter B., Greiner A.* // Adv. Func. Mater. 2004. V. 14. № 5. P. 471.
80. *Chen Y., Chen L., Nie H., Kang E.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 5. P. 2226.
81. *Chen Y., Kang E.T.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 29. P. 3716.
82. *Wang W.C., Vora R.H., Kang E.T., Neoh K.G., Ong Ch.K., Chen L.F.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 1. P. 54.
83. *Wang W.C., Vora R.H., Kang E.T., Neoh K.G., Liaw D.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. № 4. P. 784.
84. *Chen Y., Chen L., Nie H., Kang E.T., Vora R.H.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. № 2–3. P. 195.
85. *Chen Y.W., Wang W.C., Yu W.H., Kang E.T., Neoh K.G., Vora R.H., Ong C.K.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 9. P. 1406.
86. *Hedrick J.L., Di Pietro R., Plummer C.J.G., Hilborn J., Jerome R.* // Polymer. 1996. V. 37. № 23. P. 5229.
87. *Fu G.D., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C., Liaw D.J.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 18. P. 7593.
88. *Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Vlasova E.N., Dobrodumov A.V., Malakhova I.I., Gorshkov N.I., Krasikov V.D., Yakimanskii A.V.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 9–10. P. 589.
89. *Yakimanskii A.V., Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Vlasova E.N., Anan'eva T.D.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 5. P. 999.
90. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Tarabukina E.B., Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 1. P. 1.
91. *Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Yakimanskii A.V.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 118.
92. *Meleshko T.K., Ivanova A.S., Kashina A.V., Ivanov I.V., Nekrasova T.N., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 6. P. 674.
93. *Meleshko T.K., Pulyalina A.Yu., Tyan N.S., Polotskaya G.A., Ivanov I.V., Kukarkina N.V., Toikka A.M., Yakimansky A.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 183.
94. *Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 35.
95. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2014. V. 52. № 23. P. 1539.
96. *Pautov V.D., Nekrasova T.N., Anan'eva T.D., Meleshko T.K., Il'gach D.M., Yakimansky A.V.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 9. P. 526.
97. *Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 20. P. 4267.
98. *Pautov V.D., Nekrasova T.N., Anan'eva T.D., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimansky A.V.* // J. Polym. Res. 2018. V. 25. № 1. P. 1.
99. *Klimova S.A., Inozemtseva O.A., German S.V., Gorin D.A., Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // Protect. Metals Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 3. P. 396.
100. *Kashina A.V., Meleshko T.K., Bogorad N.N., Bezrukova M.A., Yakimanskii A.V.* // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 174.
101. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Zakharova N.V., Sasiina A.S., Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. № 2. P. 555.
102. *Higa M., Yaguch K., Kitani R.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 4. P. 1380.
103. *Miyata S., Nagai K.* // Chem. Lett. 2007. V. 36. № 9. P. 1114.
104. *Miyata S., Shirokura H., Nagai K.* // Kobunshi Ronbunshu. 2009. V. 66. № 5. P. 170.
105. *Miyata S., Yoshida K., Shirokura H., Kashio M., Nagai K.* // Polym. Int. 2009. V. 58. № 10. P. 1148.

106. *Sato S., Ichikawa M., Ose T., Miyata, Takahashi Y., Kanehashi S., Matsumoto H., Nagai K.* // Polym. Int. 2013. V. 62. № 9. P. 1377.
107. *Kanehashi S., Koyama Y., Ando S., Konishi S., Shindo R., Miyata S., Sato S., Miyakoshi T., Nagai K.* // Polym. Int. 2014. V. 63. № 3. P. 435.
108. *Yoshida A., Nagai K.* // Abstrs248 ACS National Meeting & Exposition. San Francisco, USA, 2014, PMSE-394.
109. *Suzuki T., Nagai K.* // Abstrs 248 ACS National Meeting & Exposition. San Francisco, USA, 2014, PMSE-377.
110. *Suzuki T., Yoshida A., Ando S., Nagai K.* // Polym. Int. 2015. V. 64. № 9. P. 1209.
111. *Yoshida A., Nagai K.* // Abstrs250 ACS National Meeting & Exposition. Boston, USA, 2015, PMSE-332.
112. *Yoshida A., Nagai K.* // Abstrs252 ACS National Meeting & Exposition. Philadelphia, USA, 2016, PMSE-490.
113. *Taniguchi N., Nagai K.* // Abstrs252 ACS National Meeting & Exposition. Philadelphia, USA, 2016, PMSE-464.
114. *Ando S., Koyama Y., Miyata S., Sato S., Kanehashi S., Nagai K.* // Polym. Int. 2014. V. 63. № 9. P. 1634.
115. *Ando S., Yoshida A., Nagai K.* // Polym. Eng. Sci. 2016. V. 56. № 10. P. 1191.
116. *Sasago Y., Nagai K.* // Abstrs252 ACS National Meeting & Exposition. Philadelphia, USA, 2016, PMSE-449.
117. *Ando S., Yoshida A., Nagai K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 27. P. 42208.
118. *Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // Polymer Science B. 1998. V. 40. № 7–8. P. 282.
119. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 3–4. P. 90.
120. *Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V.* // High Performance Polymers. 2001. V. 13. P. 317.
121. *Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu., Matieva A.M., Vygodskii Ya.S.* // Polymer Science B. 2003. V. 45. № 3–4. P. 67.
122. *Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // High Performance Polymers. 1999. V. 11. P. 379.
123. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Matieva A.M.* // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 12. P. 1249.
124. *Sapozhnikov D.A., Volkova T.V., Sakharova A.A., Gasanov R.G., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M., Sanchez J.-Y., Vygodskii Ya.S.* // Int. J. Polym. Sci. 2009. Art. ID 527046.
125. *Sapozhnikov D.A., Volkova T.V., Sakharova A.A., Gasanov R.G., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M., Sanchez J.-Y., Vygodskii Ya.S.* // Polymer Science B. 2009. V. 51. № 1–2. P. 1.
126. *Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 2. P. 819.
127. *Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // Polymer Science B. 2000. V. 42. № 3–4. P. 62.
128. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Buzin M.I.* // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 7. P. 681.
129. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Matieva A.M.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 7. P. 683.
130. *Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A.* // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 4. P. 352.
131. *Sapozhnikov D.A., Baiminov B.A., Vygodskii Ya.S.* // Dokl. Chem. 2016. V. 468. № 2. P. 169.
132. *Vygodskii Ya.S., Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A.* // Progr. Org. Coat. 2016. V. 99. P. 210.
133. *Sapozhnikov D.A., Popova N.A., Vygodskii Ya.S.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 9–10. P. 541.