УДК 541.64+547.323

Синтез и свойства бромированного поли(1-триметилсилил-1-пропина)*

В. Г. Полевая,[а]★ Г. Н. Бондаренко,[а] Г. А. Шандрюк,[а] В. Д. Должикова,[б] В. С. Хотимский[а]

[а]*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 29. Факс: (495) 633 8520. E-mail: tips@ips.ac.ru*

[б]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1. Факс: (495) 932 8820*

Разработана методика селективного бромирования поли(1-триметилсилил-1-пропина) с использованием в качестве бромирующего агента *N*-бромсукцинимида. Использованный метод в зависимости от условий процесса позволяет получить образцы с различным содержанием брома. Полученные бромсодержащие полимеры имеют хорошие пленкообразующие свойства, удовлетворительную термическую и термоокислительную стабильность. При введении атомов брома в полимер увеличивается устойчивость последнего по отношению к алифатическим углеводородам C_5—C_{12} и повышается гидрофобность. С увеличением содержания брома в полимере возрастает селективность разделения пар газов CO_2/N_2, CO_2/H_2 и O_2/N_2 при сохранении высокого уровня проницаемости.

Ключевые слова: поликремнийуглеводороды, 1,2-дизамещенные полиацетилены, бромирование, *N*-бромсукцинимид, проницаемость, селективность.

Стеклообразные полимеры 1,2-дизамещенных производных ацетиленов, в частности поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), давно привлекают интерес как материалы для газоразделительных мембран. ПТМСП обладает рядом уникальных свойств, а именно: наивысшими среди известных полимеров параметрами газо- и паропроницаемости, способностью к молекулярной фильтрации при разделении жидких сред, высокой проницаемостью и селективностью для больших молекул при их выделении из смесей с постоянными газами[1,2]. Однако успешное практическое использование ПТМСП для разделения многокомпонентных смесей в ряде случаев сдерживается недостаточной селективностью разделения некоторых пар газов и малой устойчивостью по отношению к органическим соединениям некоторых классов, которые либо являются целевыми продуктами процесса, либо содержатся в виде примеси в природном и попутном газах, а также в реальных промышленных смесях нефтехимии и нефтепереработки.

Введение в полимерную матрицу высокополярных групп атомов галогенов может привести к существенным изменениям характеристик полимера, что важно с точки зрения применения полимеров в качестве мембранных материалов. Например, при введении атомов брома в полиимид (матримид 5218) проницаемость для O_2 и CO_2 повышается в 1.6 раза при незначительном снижении селективности для пар O_2/N_2 и CO_2/CH_4 (см. лит.[3]). В работе[4] сообщалось, что бромированные поликарбонаты проявляют более высокую селективность для пары газов O_2/N_2.

Было показано[5], что введение атомов фтора в матрицу ПТМСП приводит к повышению устойчивости к органическим веществам и к увеличению селективности, что может быть вызвано дипольными взаимодействиями с компонентами разделяемой смеси.

Для изучения влияния введения атомов брома на различные свойства ПТМПС проводились работы по бромированию мембран из ПТМСП методом поверхностного модифицирования в гетерогенных условиях. Отмечалось[6,7], что при бромировании поверхности мембран ПТМСП водным раствором брома реакция протекает крайне неселективно и сопровождается деструкцией полимера. Авторы наблюдали бромирование по метильным группам, а также присоединение брома по двойной связи с частичным окислением связей C—Br.

В работе[8a] описано бромирование поверхности мембраны из ПТМСП в гетерогенных условиях путем ее обработки раствором *N*-бромсукцинимида (БСИ) в ацетоне. По мнению авторов[8a], при этом происходят реакции присоединения брома по двойной связи и реакции замещения брома в Me-группу в α-положении. Кроме бромирования наблюдается образование C—O-связи. Аналогичные результаты были получены при изучении бромирования поверхности мембраны ПТМСП парами брома[8b].

Из результатов работ[6—8] следует, что бромирование в гетерогенных условиях БСИ, парами или водным раствором брома не является селективным контролируемым процессом.

* По материалам XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (28 июня—1 июля 2015 г., Москва).

© 2016 «Известия Академии наук. Серия химическая»

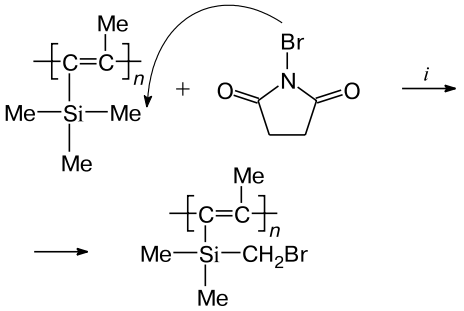
В работе[9] изучали реакцию гомогенного бромирования ПТМСП с различным содержанием *цис*- и *транс*-структур раствором брома в CCl_4. Показано, что характер бромирования существенно зависит от конфигурации повторяющихся звеньев в полимере. Бромирование ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами, протекает в метильную группу при кремнии. В случае *транс*-обогащенного полимера помимо триметилсилильной группы возможно также бромирование метильной группы при двойной связи и самой двойной связи, которое сопровождается существенной деструкцией полимера. Различия в бромировании ПТМСП разного *цис*-/*транс*-состава раствором брома обусловлены особенностями пространственной организации макроцепи в растворе. Макромолекулярная цепь в относительно гибкой *цис*-конфигурации образует свернутую спираль, в которой основная цепь экранирована объемными группами $SiMe_3$, в то время как макроцепь в *транс*-конформации более жесткая и развернутая[10]. Вследствие этого для реакции бромирования в случае *транс*-обогащенного полимера оказываются доступны не только группы SiMe, но также фрагменты C—C и C=C и C=C—Me.

В работе[11] показано, что для ПТМСП с преимущественным содержанием *транс*-структур доля свободного объема значительно выше, чем для *цис*-обогащенного, вследствие чего *транс*-обогащенный ПТМСП обладает большей нанопористостью. Эти особенности строения определяют исключительные свойства пермеации *транс*-обогащенного ПТМСП — рекордные параметры проницаемости в отношении неорганических газов и паров углеводородов и высокая селективность выделения высших углеводородов из смесей с постоянными газами.

Такие свойства *транс*-ПТМСП вызывают интерес к разработке на его основе материалов для мембранного применения, устойчивых к органическим соединениям различных классов. Одним из способов получения таких материалов для разделения ряда важных промышленных смесей может являться метод его гомогенного селективного бромирования.

В данной работе при разработке метода бромирования *транс*-ПТМСП (схема 1) в качестве бромирующего агента был выбран БСИ, с помощью которого, как известно[12], можно осуществить бромирование, не затрагивающее двойную связь.

Схема 1



Условия реакции: *i.* CCl_4, Ar, 60 °C.

Экспериментальная часть

Исходный полимер ПТМСП получали по описанной ранее методике[13] с использованием каталитической системы $TaCl_5$/ТИБА, с содержанием *транс*-звеньев 65% и характеристической вязкостью [η] = 6.5 дл·г$^{-1}$ (25 °C, CCl_4).

N-бромсукцинимид (99%, «Sigma-Aldrich») использовали без дополнительной очистки.

Четыреххлористый углерод очищали 10%-ным спиртовым раствором гидроксида калия и промывали водой. Затем сушили над $CaCl_2$ в течение 48 ч, после чего трижды перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона высокой чистоты.

Бромирование ПТМСП проводили в реакторе, снабженном рубашкой и магнитной мешалкой, в токе аргона высокой чистоты. В реактор загружали сухой полимер и растворитель, перемешивали до полного растворения, термостатировали, после этого добавляли БСИ. Этот момент считали началом реакции. По окончании реакции смесь по каплям выливали в метанол. Осажденный из раствора полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, затем несколько раз промывали на фильтре метанолом и ацетоном для удаления непрореагировавшего БСИ, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Количество присоединенного брома определяли по результатам элементного анализа. Положение брома в звене полимера определяли методом ИК-спектроскопии на спектрометре «IFS-Burker-113-V». ИК-спектры регистрировали в области 400—4000 см$^{-1}$. Образцы готовили в виде пленок, приготовленных из раствора полимера в CCl_4.

Значения характеристической вязкости полимеров измеряли в растворе CCl_4 при 25 °C с использованием вискозиметра Оствальда—Уббелоде.

Значения M_w определяли методом светорассеяния. Измерения проводили при 25 °C на анализаторе «Malvern Zetasizer Nano ZS» («Malvern Instruments Ltd.», Великобритания) с углом детектирования 173°. Растворы с концентрацией полимера 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25 и 0.125 г·л$^{-1}$ были приготовлены в циклогексане. Для контроля воспроизводимости результатов для каждого образца было выполнено не менее десяти повторных измерений.

Краевые углы смачивания (θ) водой пленок полимеров измеряли методом лежащей капли (объем капли 2 мкл) с помощью горизонтального микроскопа марки «МГ» с гониометрической приставкой[14] с точностью 1°. Пленки готовили поливом из 1%-ных растворов в CCl_4 на целлофановой подложке, выдерживали при ~20 °C до испарения растворителя и сушили в вакууме в течение 24 ч. Для определения контактных углов использовали поверхность пленки, не соприкасавшуюся с целлофаном. Для каждой серии пленок измерения краевых углов проводили на пяти образцах, для расчетов использовали среднее значение.

Удельную свободную энергию полимерных пленок оценивали с учетом вклада дисперсионной (γ^d_{SV}) и полярной (γ^p_{SV}) компонент, используя приближение Оуэнса—Вендта—Кабли[15] и две тестовые жидкости с известными значениями поверхностного натяжения (γ_{LV}), дисперсионной (γ^d_{LV}) и недисперсионной (γ^p_{LV}) соствляющими: воду ($\gamma_{LV} = \gamma^d_{LV} + \gamma^p_{LV} = 21.8 + 50.8 = 72.6$ мДж·м$^{-2}$) и гексадекан ($\gamma_{LV} = \gamma^d_{LV} = 27.6$ мДж·м$^{-2}$). Точность определения γ_{SV} составляла 1 мДж·м$^{-2}$.

Механические свойства пленок полимеров исследовали при постоянной скорости растяжения 10 мм·мин$^{-1}$ на приборе «Instron-1122» при 20 °C.

Пленки полимеров получали поливом из 1%-ного раствора в толуоле на целлофановую подложку. Пленки сушили на воздухе в течение 7 суток, а затем в вакууме в течение 48 ч. Толщина пленок составляла 25—50 мкм.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе «Mettler Toledo TGA/DSC-1» в области 20—1000 °C. Из-

мерения проводили на воздухе и в атмосфере аргона. Навески исследуемых образцов помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Нагрев образцов осуществляли со скоростью 10 К·мин$^{-1}$ в атмосфере аргона (10 мл·мин$^{-1}$). Точность измерения составляла для определения температуры ±0.3 К, для определения массы ±0.1 мкг.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC823e («Mettler Toledo», Швейцария) в диапазоне 20—350 °С. Навески исследуемых образцов помещали в алюминиевые тигли объемом 40 мкл. Измерение температуры производили с точностью до 0.2 °С.

Газопроницаемость пленок измеряли волюмометрическим методом для индивидуальных газов при 25 °С на установке, работающей по принципу «постоянный объем/переменное давление». Давление подаваемого газа 180 Торр. Давление пермеата не превышало 10 Торр. Для каждого газа измерение проводили не менее трех раз. Полимерные пленки получали методом полива из растворов полимеров в CCl_4 на целлофан. Толщину пленок варьировали от 30 до 70 мкм.

Обсуждение полученных результатов

Реакцию взаимодействия поли(1-триметилсилил-1-пропина) и *N*-бромсукцинимида проводили при различном мольном соотношении реагентов. В таблице 1 приведены результаты и условия бромирования ПТМСП.

На рисунке 1 продемонстрированы изменения, происходящие в ИК-спектре ПТМСП при введении в его структуру атомов брома. Появление в ИК-спектрах бромированных полимеров новой полосы 586 см$^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям связи —CH_2—Br,[16] является прямым указанием на бромирование метильных групп исходного полимера.

Спектры полимеров, содержащих различное количество брома, идентичны и отличаются только относительной интенсивностью указанной полосы (см. рис. 1). Расщепление в спектрах бромированных полимеров полосы 1245 см$^{-1}$, относящейся к колебаниям метильной группы при кремнии[17], с появлением новой полосы 1221 см$^{-1}$, а также уширение и расщепление полос в области 950—700 см$^{-1}$, принадлежащих колебаниям связей Si—C, свидетельствует о бромировании метильных групп при атоме кремния. При этом полоса колебаний метильной группы (1367 см$^{-1}$) при двойной связи[9] остается неизменной, т.е. бромирование протекает только в метильные группы при атоме кремния. Достаточно большой сдвиг полосы колебаний двойных связей (1557 см$^{-1}$) также подтверждает бромирование метильных групп при атоме кремния, поскольку ранее[17] было показано, что положение этой полосы существенным образом зависит от природы объемного заместителя при двойной связи элементарного звена ПТМСП.

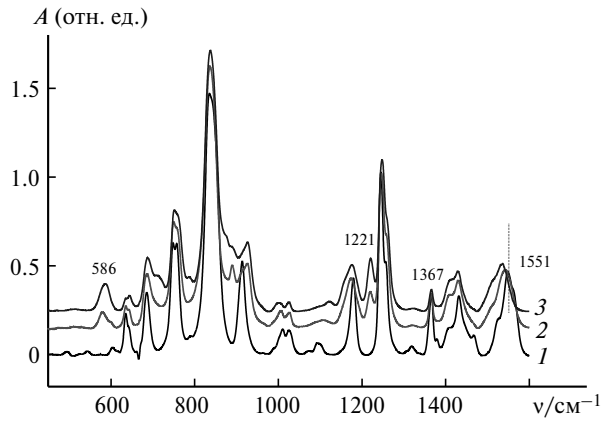


Рис. 1. ИК-спектры ПТМСП с различным содержанием брома: 0 (*1*), 35 (*2*) и 60% (*3*).

Из анализа ИК-спектров бромированных образцов также следует, что бромирование в элементарном звене полимера протекает только по одной метильной группе при атоме кремния. Об этом свидетельствует отсутствие спектральных признаков, характерных для бромирования более чем одной метильной группы при кремнии: расщепления полос 586 и 1221 см$^{-1}$ с появлением новых 601 и 1218 см$^{-1}$, появления новых полос 789, 913 см$^{-1}$ в области поглощения связей Si—C, и роста интенсивности полос валентных колебаний связей CH_2 в области 2850—2920 см$^{-1}$.[16]

Как следует из таблицы 1, регулируя мольные соотношения реагентов, можно получать образцы ПТМСП с различным содержанием брома. В исследуемых условиях с высоким выходом (70—80 мол.%) были получены образцы *транс*-ПТМСП с содержанием брома от 8 до 80 мол.%.

Исследование методом светорассеяния показало (табл. 2), что при увеличении содержания брома в полимере в процессе реакции бромирования происходит уменьшение молекулярной массы ПТМСП. Такие изменения могут быть вызваны частичной деструкцией полимерной цепи под действием радикальных продуктов, образующихся из БСИ в ходе реакции. Снижение молекулярной массы при воздействии

Таблица 1. Условия и результаты бромирования ПТМСП

[ПТМСП] : [БСИ]	Содержание брома (мол.%)
1 : 1	80
1 : 0.7	60
1 : 0.5	35
1 : 0.1	8

Условия реакции: *T* = 60 °С, растворитель CCl_4, концентрация ПТМСП в растворе 0.5%, продолжительность реакции 24 ч.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и значения характеристической вязкости ПТМСП с различным содержанием брома

Содержание брома (мол.%)	[η]* /дл·г$^{-1}$	M_w /кДа
0	6.5	1046
35	2.2	747
60	1.7	662

*Измерения проведены при 25 °С, растворитель CCl_4.

свободно-радикальных инициаторов является характерным для ПТМСП[17].

Существенное понижение характеристической вязкости (см. табл. 2) бромсодержащих полимеров по мере увеличения содержания брома в полимерной матрице, по-видимому, связано, наряду со снижением молекулярной массы, в основном с изменением взаимодействия полимер—растворитель и, вследствие этого, изменением конфигурации полимерной цепи и формы клубка бромсодержащих ПТМСП.

Механические свойства ПТМСП, содержащего 80 мол.% брома (модуль Юнга 450 МПа, напряжение при разрыве 35 МПа, разрывное удлинение 40%), близки по значению к аналогичным свойствам исходного ПТМСП.[18]

В отличие от реакции бромирования ПТМСП с чистым бромом, при использовании в качестве бромирующего агента БСИ полимер сохраняет способность к образованию тонких и прочных пленок даже при высоком содержании брома.

Для бромированных образцов ПТМСП были изучены гидрофобно-гидрофильные свойства. Краевой угол смачивания (θ) пленок полимеров водой меняется в диапазоне от 90 до 110° и увеличивается по мере роста содержания брома. Значения поверхностной энергии бромированных образцов снижаются от 30 до 24 мДж·м$^{-2}$ по мере увеличения содержания брома в полимерной матрице (табл. 3).

Таким образом, результаты измерений подтверждают высокую гидрофобность бромсодержащих полимеров на основе ПТМСП. Повышенная гидрофобность бромсодержащих полимеров может иметь большое значение для мембранного разделения различных жидких и парофазных органических смесей, содержащих пары воды.

Для ПТМСП, содержащего различное количество брома, были исследованы температурные переходы, термическая и термоокислительная стабильность.

Как следует из результатов ТГА, температура начала потери веса полученного полимера снижается с повышением содержания брома (рис. 2).

По данным ТГА разложение (5% потери массы) ПТМСП, содержащего 35 мол.% брома, начинается в атмосфере инертного газа при 220 °С (рис. 3, кривая *1*), а потеря массы на воздухе — при 200 °С (см. рис. 3, кривая *2*).

Анализ кривых ДСК в интервале температур 0—280 °С показал, что температура стеклования бромированных полимеров, так же как исходного ПТМСП, находится, по-видимому, выше температуры их разложения.

Таблица 3. Гидрофобно-гидрофильные свойства пленок ПТМСП с различным содержание брома

Содержание брома (мол.%)	Θ/град		Поверхностная энергия /мДж·м$^{-2}$
	вода	гексадекан	
0	90	21	30
35	96	28	26
60	110	30	24

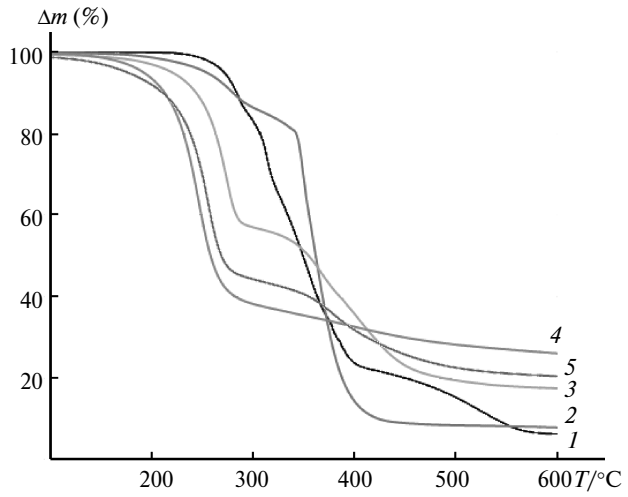


Рис. 2. Термограммы ТГА образцов ПТМСП с различным содержанием брома: 0 (*1*), 8 (*2*), 35 (*3*), 60 (*4*), 80% (*5*).

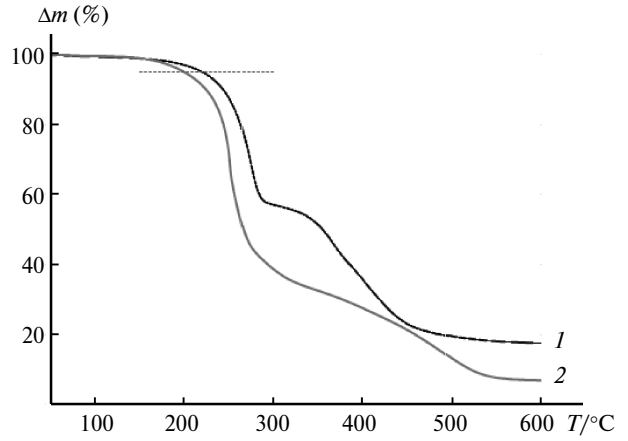


Рис. 3. Термограммы ТГА образцов ПТМСП с содержанием брома 35 мол.% в атмосфере Ar (*1*) и на воздухе (*2*).

В таблице 4 представлены данные анализа растворимости образцов ПТМСП с различным содержанием брома. Следует отметить, что полимеры проявляют избирательную устойчивость к растворителям раз-

Таблица 4. Устойчивость бромированного ПТМСП к органическим растворителям

[Br] (мол.%)	CCl_4	ТГФ	Толуол	Циклогексан	C_5—C_{12}*
0	+	+	+	+	+
8	+	+	+	+	–
35	+	+	+	+	–
60	+	+	+	–	–

Примечание. Полимер выдерживали в растворителе 48 ч при 25 °С, затем в течение 6 ч нагревали до 60 °С. О содержании полимера в растворимой и нерастворимой фракциях судили на основании результатов гравиметрии. «+» — растворим, «–» — нерастворим. * Алифатические углеводороды.

Таблица 5. Коэффициенты проницаемости (*P*) и селективности (α) пленок исходного и бромированного ПТМСП различного состава

Содержание брома (мол.%)	*P*/Баррер				α		
	O_2	N_2	H_2	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/H_2
0	8800	5500	16100	30500	1.6	5.5	1.9
35	6100	3400	11500	15000	1.8	4.4	1.3
60	2700	1200	5700	11400	2.3	9.5	2.0
80	2200	850	4900	9600	2.6	11.3	5.8

личной природы в зависимости от содержания брома в полимерной матрице. Так, исходный полимер растворим во всех приведенных растворителях. Образцы, содержащие 8 мол.% брома, становятся нерастворимыми в алифатических углеводородах. Увеличение содержания брома до 60 мол.% и выше делает их нерастворимыми и в циклоалифатических углеводородах.

Как видно из таблицы 5, бромированные полимеры обладают относительно высоким уровнем проницаемости, сравнимым с исходным ПТМСП.

Следует отметить, что бромированный ПТМСП значительно превосходит исходный полимер по селективности в отношении некоторых газов, в частности в отношении двуокиси углерода. Высокая CO_2-селективность бромированных полимеров может быть вызвана присутствием высокополярных C—Br-связей, обусловливающих дипольные взаимодействия полимера с молекулами CO_2.

Таким образом, осуществлено селективное бромирование высокопроницаемого кремнийсодержащего стеклообразного полимера из ряда 1,2-дизамещенных ацетиленов — поли(1-триметилсилил-1-пропина) — с преимущественным содержанием *транс*-звеньев при использовании *N*-бромсукцинимида в качестве бромирующего агента. Разработанный метод позволяет получить образцы с различным содержанием брома (от 8 до 80 мол.%).

Полученный бромсодержащий ПТМСП обладает хорошими механическими свойствами и термоокислительной стабильностью в сочетании с высокими газотранспортными характеристиками. Показано, что с увеличением содержания брома в полимере, возрастает селективность разделения пар газов CO_2/N_2, CO_2/H_2 и O_2/N_2. Кроме того, повышается его устойчивость к алициклическим алифатическим углеводородам C_5—C_{12} и увеличивается гидрофобность, что делает бромированный полимер перспективным материалом для использования в процессах разделения различных органических и водно-органических смесей.

В дальнейшей перспективе реакционно-способные атомы брома в полимере также возможно использовать для последующих модификаций, например для введения функциональных групп, обеспечивающих повышение селективности разделения за счет специфического взаимодействия с целевым компонентом разделяемой смеси, а также в реакциях получения сшитых полимерных мембран.

Авторы выражают благодарность Е. Г. Литвиновой за предоставленные образцы исходного полимера, Е. Б. Крутько за проведение элементного анализа, а также В. В. Макаровой за измерение молекулярной массы исходного и бромированного ПТМСП.

Список литературы

1. K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26,** 721.
2. А. В. Волков, В. В. Волков, В. С. Хотимский, *Высокомолекуляр. соединения*, 2009, **51**, 2113 [*Polym. Sci.*, *Ser. A*, 2009, **51**].
3. M. D. Guiver, G.P. Robertson, Y. Dai, F. Bilodeau, Y. S. Kang, K. J. Lee, J. Y. Jho, J. Won, *J. Polym. Sci. A*, *Polym. Chem.*, 2002, **40**, 193.
4. W. Hellums, W. Koros, G. Husk, D. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **43**, 1977.
5. A. Kossov, V. Khotimskiy, *Polymer*, 2014, **55,** 989.
6. K. Nagai, A. Higuchi, T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **54**, 1207.
7. K. Nagai, A. Higuchi, T. Nakagawa, *Membrane*, 1999, **24**, 126.
8. (a) G. F. Xu, J. Xiao, G. D. Zheng, *Functional Polymer*, 1992, **5**, 221; (b) G. Xu, X. Sun, X. Qiu, J. Zhang, G. Zheng, *Chinese J. Polymer Sci.*, 1994, **12**, 180.
9. A. A. Masalev, V. S. Khotimskii, G. N. Bondarenko, M. V. Chirkova, *Polym. Sci.*, *Ser. A*, 2008, **50**, 1, 37.
10. Н. П. Евлампиева, А. В. Якиманский, Г. М. Павлов, И. И. Зайцева, Е. И. Рюмцев, *Журн. прикл. химии*, 2002, **75**, 1699 [*Russ. J. Appl. Chem.* (*Engl. Transl.*), 2002, **75**].
11. S. M. Matson, K. Rätzke, M. Q. Shaikh, E. G. Litvinova, S. M. Shishatskiy, K.-X. Peinemann, V. S. Khotimskiy, *Polym. Sci., Ser. A*, 2012, **54**, 671.
12. L. Horner, E. H. Winkelmann, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, 1964, **3**, 151.
13. V. Khotimsky, M. Tchirkova, E. Litvinova, A. Rebrov, G. Bondarenko, *J. Polym. Sci. A*, *Polym. Chem.*, 2003, **41**, 2133.
14. D. Owens, R. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, 1741.
15. D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, 1970, **2**, 66.
16. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Наука, Москва, 1970, 345.
17. С. А. Легков, Г. Н. Бондаренко, Ю. В. Костина, *Высокомолекуляр. соединения*, *Сер. А*, 2012, **54**, 1 [*Polym. Sci., Ser. A* (*Engl. Transl.*), 2012, **54**].
18. S. Claes, P. Vandezandea, S. Mullens, P. Adriaensens, R. Peeters, H. J. Maurer, Marlies K. Van Bael, *J. Membr. Sci.*, 2012, **389**, 459.
19. E. Yu. Sultanov, A. A. Ezhov, S. M. Shishatskiy, K. Buhr, V. S. Khotimskiy, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1222.

Поступила в редакцию 5 октября 2015;
после доработки — 19 января 2016