

УДК 541.64:547.128<sup>1</sup>

## О ПРАКТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. В. И. Неделькин<sup>а</sup>, А. В. Неделькин<sup>б</sup>, Б. А. Измайлов<sup>с</sup>, А. Б. Зачернюк<sup>с</sup>,  
Е. Н. Соловьева<sup>д</sup>, Б. А. Зачернюк<sup>д,\*</sup>

<sup>а</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет  
125319 Москва, Ленинградский пр., 64, Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

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

<sup>д</sup>Российский биотехнологический университет  
125080 Москва, Волоколамское ш., 11, Россия

\*e-mail: zachern@mgpp.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

Обобщены сведения, касающиеся получения и свойств модифицирующих силоксановых покрытий на поверхности волокнистых материалов, а также ряда иных функциональных кремнийорганических полимеров для гидрофобизации волокон, текстиля, кожи, строительных материалов, создания клеевых композиций и других практически ценных кремнийорганических продуктов.

DOI: 10.31857/S2308114723700395, EDN: GZOOGH

Химия элементоорганических олигомеров и полимеров — одна из наиболее развивающихся областей полимерной химии. По мнению А.Н. Несмеянова, использование в макромолекулярном синтезе достижений элементоорганической химии, находящейся на стыке наук — неорганической и органической химии, позволяет получать полимеры, сочетающие положительные качества обеих областей [1]. К таким полимерам, безусловно, относятся кремнийорганические полимеры. Основные методы синтеза, уникальность их свойств, и, как следствие, разнообразные пути практического использования показаны в трудах основателя этого направления К.А. Андрианова [2–4], М.Г. Воронкова [5, 6] и других отечественных и зарубежных ученых. Большая роль в развитии химии и технологии кремнийорганических соединений и полимеров принадлежит А.А. Жданову — ученику и продолжателю дела академика К.А. Андрианова [7, 8]. В данном обзоре будут обобщены сведения, касающиеся получения и свойств модифицирующих силоксановых покрытий на поверхности волокнистых материалов, а также ряда иных функциональных кремнийорганических полимеров для гидрофобизации, создания клеевых композиций и т.д. и рассмотрены возможности их применения.

Кремнийорганические соединения и олигомеры, получаемые поликонденсацией галоген- или алкоксипроизводных силанов, — весьма удобные соединения для химической модификации поверхности ряда материалов благодаря высокой реакционной способности функциональных групп. В первую очередь это относится к алкоксипроизводным органосиланов, которые, несмотря на высокую реакционную способность, являются довольно устойчивыми соединениями при хранении на воздухе. Они нашли широкое применение в ряде отраслей промышленности. К таким соединениям относятся тетраэтоксисилан и олигоэтоксисилоксаны невысокой молекулярной массы (этилсиликаты), аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и другие соединения [9]. Использование такого рода соединений для модификации волокнистых материалов с последующей прививкой на закрепленный на волокне слой конкретной группировки, придающей поверхности то или иное полезное свойство, в последнее время интенсивно исследуется в ряде стран. Например, канадскими учеными ведутся работы по гидрофобной модификации поверхности, содержащей гидроксильные группы, октадецилдиметилхлорсиланом формулы  $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2Cl$  [10]. Модифицирование поверхности такими длинно-

цепочечными алкильными радикалами необходимо для получения качественно новых сорбентов для жидкостной хроматографии. В России также проводятся работы по исследованию мономолекулярных пленок Ленгмюра на основе силоксановых полимеров с алкильными радикалами различной длины [11].

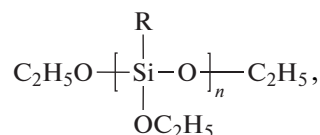
Недавно Б.А. Измайловым с сотрудниками [12] разработан метод нанесения бактерицидных покрытий на волокнистые материалы посредством молекулярной сборки непосредственно на волокне. С этой целью на первой стадии на поверхности волокон ковалентно закрепляли хлорметильные группы, обрабатывая волокна хлорметилтриэтоксисиланом, хлорметил(метил)диэтоксисиланом, хлорпропилтриэтоксисиланом, хлорпропил(метил)диэтоксисиланом, хлорбутилтриэтоксисиланом или хлорбутил(метил)диэтоксисиланом. Взаимодействие этоксигрупп модификаторов с гидроксигруппами поверхности сопровождается выделением соответствующего спирта и прививкой хлоралкильного заместителя на поверхность через образовавшуюся силоксановую связь.

На второй стадии проводили конденсацию привитых хлоралкильных групп с натриевыми производными биологически активных соединений: 3,5-диметилпиразола, 4-метил-1-фенилпиразолидона-3, 1,2,4-триазола, 2-метилендола или бензимидазола, взятых в 1.2–1.5 кратном стехиометрическом избытке. В результате данные соединения были химически закреплены на поверхности волокон. Степень замещения хлорметильных групп на указанные гетероциклы составила 90%. Таким образом, были получены волокна с привитыми биологически активными соединениями, обладающие бактерицидными свойствами.

Подобно хлорметильным замещенным силоксанам, в качестве удобных прекурсоров для модификации поверхностей материалов используются недавно синтезированные полисилоксаны с хлорбензильными группами в цепи  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ ,

в которых атом хлора также подвижен в реакциях нуклеофильного замещения и легко может быть замещен на другую модифицирующую группу [13].

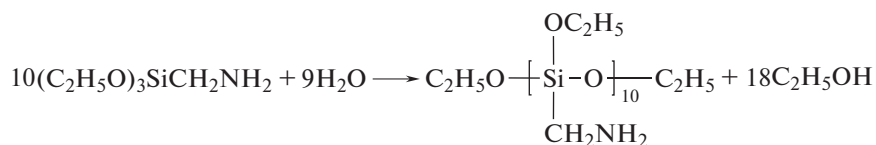
Весьма доступными соединениями для получения модифицирующих покрытий для волокон являются олиготриэтоксисиланы с винильными или аминогруппами [14–18]:



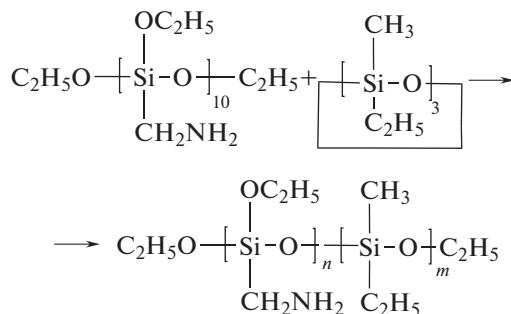
где  $n = 5-15$ ;  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Такие жидкие олигомеры удобны в применении, могут быть синтезированы в одну стадию из доступных исходных соединений. Они сочетают в структуре функциональные группы, позволяющие проводить независимые химические реакции как по органическому радикалу, так и по неорганической составляющей их структуры. Эти олигомеры были использованы авторами в качестве гибридных прекурсоров для формирования на поверхности волокнистых материалов органических покрытий строго определенной архитектуры. Они представляют интерес для создания различных функциональных текстильных материалов: волокон, тканей, нетканых материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, гидрофобностью, паро- и газопроницаемостью, антимикробными и репеллентными свойствами [19–29].

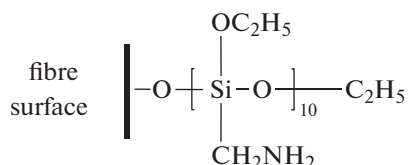
Гидрофобные покрытия ацетатцеллюлозных волокнистых материалов, описанные в работе [30], формировали на волокнистом материале органических полисилоксанов с аминотриэтоксисиланом и этоксигруппами у атома кремния. На первой стадии гидролитической поликонденсацией аминотриэтоксисилана получали олигоорганосилоксаны, содержащие аминотриэтоксисилановые заместители у атомов кремния:



Авторы установили, что при точном соблюдении соотношения аминотриэтоксисилан : вода = 1.0 : 0.9 образуются реакционноспособные олигомеры со средней степенью полимеризации, равной 10. После этого проводили соолигомеризацию полученного олиго(аминотриэтоксисилоксана) с 1,3,5-триметил-1,3,5-триэтилциклотрисилоксаном и получали сополимер, содержащий метильные, этильные, оксиэтильные и аминогруппы по схеме



Данные сополимеры при гидролизе части этоксигрупп в присутствии уксусной кислоты подвергались омылению с образованием силанольных и солевых ацетатных аминотетильных групп. Эти группы гидрофильны, в результате чего сополимеры самодиспергируются в воде, и полученные водные дисперсии могут быть легко нанесены на ацетатцеллюлозные волокна. После термофиксации на поверхности волокна формируется покрытие из сшитого по силанольным группам полисилоксана, устойчивое к действию воды и органических растворителей. Описанные выше олиго(аминометил)этоксисилоксаны были использованы в качестве основы для создания ионообменных сорбционно-активных покрытий волокнистых материалов различной природы [31]. Прививкой олиго(аминометил)этоксисиланов на волокно за счет конденсации этоксигрупп олигомера с гидроксильными группами целлюлозы, получали поверхностное покрытие, содержащее аминотетильные активные группы:



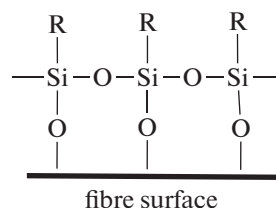
Далее по аминотетильной ковалентно связанной группе проводили прививку сорбционно-активных звеньев производных тиомочевин, гуанидина и других группировок. Содержание комплексообразующих лигандов на волокне варьировалось от 5 до 30 мол. %. Полученные таким образом волокнистые сорбенты способны эффективно извлекать из кислых растворов ионы ртути, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы, свинца; сорбционная емкость по этим металлам — от 40 до 400 мг/г. Наибольшая сорбционная емкость наблюдалась для катионов ртути(II).

Выбор алкоксипроизводных силоксанов для получения модифицирующих или защитных покрытий на текстильных материалах весьма эффективен, так как алкоксигруппы являются достаточно реакционноспособными и легко химически взаимодействуют с функциональными группами на поверхности с образованием ковалентных связей [32]. В то же время наличие в составе силоксанового покрытия функциональных аминотетильных групп открывает широкие возможности для дальнейшей химической модификации поверхности и позволяет получать полимерные покрытия со специальными свойствами. В связи с этим получение силоксановых олигомеров с реакционноспособными аминотетильными группами интенсивно исследуется [33].

Известно, что кремнийорганические соединения способны не только придавать отличные водоотталкивающие свойства обрабатываемым текстильным, нетканым материалам, кожевенным

полуфабрикатам, но и повышать их водостойкость, прочность, несминаемость, стойкость к истиранию и другие показатели [34–42]. Как следствие, кремнийорганические мономеры и полимеры широко используются для получения гидрофобных покрытий. Обычно с целью гидрофобизации текстильные материалы и кожевенные полуфабрикаты обрабатывают полиорганосилоксанами различного строения [38, 43].

Гидрофобизация поверхности подразумевает ориентированную химическую адсорбцию кремнийорганического вещества на поверхности волокнистого материала с образованием гидрофобных моно- или полислоев модификатора. При этом гидрофобная часть молекул (углеводородные радикалы) направлены в окружающую среду, а полярные функциональные группы направлены к модифицируемой поверхности. Такая ориентация молекул гидрофобизатора обусловлена адсорбционными силами, а в процессе формирования защитного гидрофобного покрытия происходит химическая прививка кремнийорганического соединения к поверхности с образованием химических ковалентных связей. Образование защитного силоксанового покрытия основано на взаимодействии функциональных групп кремнийорганического соединения с гидроксильными, карбоксильными, аминотетильными группами поверхности текстильного материала, а также с адсорбированной там водой с образованием полисилоксанового покрытия:



Гидрофобное действие силоксанового покрытия обусловлено в первую очередь чрезвычайно низкой склонностью силоксановых соединений к комплексообразованию и ассоциации с водой. На первых этапах при нанесении гидрофобного покрытия наблюдается быстрое увеличение краевого угла смачивания материала водой при низкой концентрации гидрофобизатора на волокне, и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к относительно незначительному повышению гидрофобности покрытия [39, 44].

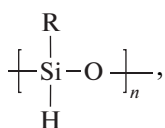
Определяющее влияние на гидрофобные свойства образующегося кремнийорганического покрытия на текстильном материале имеет размер углеводородных заместителей у атома кремния. С увеличением длины углеводородного заместителя улучшаются гидрофобные свойства покрытий и растет краевой угол смачивания. Установлено, что максимальный эффект гидрофобности достигается при наличии в заместителе

16–18 углеродных атомов [41]. Углеводородные фрагменты большого размера могут конформационно складываться и защищать большие участки поверхности, а короткие алкильные фрагменты в таком качестве не способны к подобным перестройкам, поэтому их влияние на водоотталкивающие свойства существенно меньше. Однако, если углеводородный заместитель у атома кремния слишком большого размера будет находиться в низкомолекулярном мономерном силане или олигосилоксане, которые содержат наибольшую концентрацию активных реакционноспособных групп, то данный структурный фрагмент может стерически препятствовать как процессу приближения гидрофобизатора к поверхности, так и дальнейшей поликонденсации гидрофобизатора и образованию защитной пленки. Возможно, по этой причине для получения защитных гидрофобных покрытий на пористых сорбентах для хроматографии недавно стали использовать поли(метилоктил)силоксаны со среднеразмерными октильными углеводородными радикалами [45, 46]. Вероятно, что сочетание у одного атома кремния в указанных полимерах длинноцепочечного октильного заместителя и короткоцепочечного метильного способствует удобной ориентации октильных фрагментов на модифицируемой поверхности, что и придает этим полимерам высокую эффективность при гидрофобизации.

Нанесение гидрофобного силиконового покрытия на ткань проводят обычно из растворов органического растворителя или из водной эмульсии. Последний способ технологически и экологически более доступен и чаще используется в промышленности. После нанесения эмульсии на ткань для формирования устойчивого покрытия необходима сушка и термофиксация силоксана или силана для химического закрепления гидрофобизатора на ткани и образования защитной пленки [47].

Спектр кремнийорганических соединений, применяемых для гидрофобизации поверхности тканей, нетканых материалов, кожевенных полуфабрикатов широк – от функциональных силанов и силоксанов, под действием воды подвергающихся дальнейшей поликонденсации с образованием полисилоксановых покрытий, негидролизующихся гидридсилоксанов до водорастворимых гидрофобизаторов – алкилсиликонатов [34, 47–51].

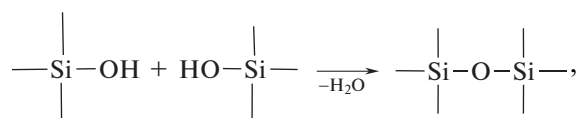
Для гидрофобных покрытий по текстильным материалам наибольшее распространение получили гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ) на основе олигогидридалкилсилоксанов формулы [34]



в которой R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ГКЖ 136-41) и CH<sub>3</sub> (ГКЖ 157-М).

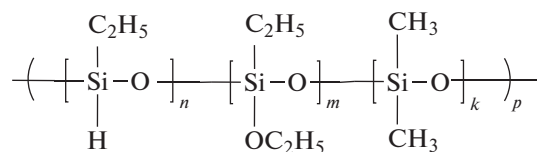
Эти составы нерастворимы в воде и обычно используются для нанесения гидрофобных покрытий из водной эмульсии, а в качестве эмульгатора берут поливиниловый спирт с 10–15% оставшихся негидролизированных ацетильных групп. Для закрепления покрытия на волокне проводят кратковременную термофиксацию при 140–170°C.

Гидридная связь у атома кремния, по всей вероятности, играет двоякую роль. Во первых, наличие объемного алкильного и компактного водородного заместителей у атомов кремния, по-видимому, способствует ориентации молекул гидрофобизатора полярными и компактными гидридными группами в сторону поверхности волокна, а алкильными радикалами – во внешнюю среду, что усиливает эффект гидрофобизации. Подтверждением этому служит тот факт, что при снижении содержания гидридного водорода в олигоэтилсилоксане ГКЖ 136-41 с 0.8 до 0.6% ухудшает гидрофобные свойства покрытий. Кроме того, гидридсилановые связи весьма реакционноспособны и возможно их химическое взаимодействие с волокном по его активным группам. Вероятно, из-за высокой реакционной способности гидридных связей в препаратах ГКЖ 136-41 гидрофобные свойства покрытий на их основе сильно снижаются после стирки в щелочной среде – после мыльно-содовых обработок. Но последующая термообработка образцов после стирки приводит к полному восстановлению гидрофобных свойств покрытия. По-видимому, в щелочной среде гидридные связи у атома кремния частично гидролизуются с образованием гидрофильных силанольных звеньев Si–OH. При последующей термообработке происходит конденсация силанольных групп с образованием новой силоксановой связи



и гидрофобные свойства покрытия восстанавливаются.

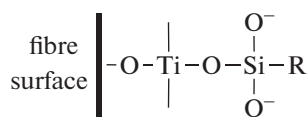
Наряду с препаратами ГКЖ для получения гидрофобных покрытий из полисилоксанов с гидридными связями используется тройной сополимер с диметилсилоксановыми, этоксиэтильными и этильными и гидридными заместителями у атомов кремния следующей формулы [18]:



Сополимер содержит 0.6% гидридного водорода, 20% этокси групп и выпускается промышленно под маркой ПЕНТЕМ.



Важной проблемой при разработке гидрофобных кремнийорганических покрытий является усиление прочности сцепления покрытия с обрабатываемой поверхностью. Обычно это достигается за счет образования новых химических связей покрытия с поверхностью, и для более прочного сцепления силиконового покрытия с поверхностью текстильного материала используют его предварительную обработку солями титана, циркония, свинца, меди, олова. При этом происходит образование химических соединений металла с поверхностью волокна и с силиконовым покрытием, следовательно, металл выступает связующим звеном между покрытием и подложкой [52]:



Использование солей металлов позволяет существенно снизить температуру фиксации покрытия на волокне. В то же время связи металла с гидроксильными группами целлюлозных волокон имеют, вероятнее всего, ионный характер и не обеспечивают устойчивости гидрофобных свойств покрытия после стирок без последующей термообработки.

Кроме солей металлов для усиления фиксации кремнийорганического покрытия с волокном используются аminosиланы с активными функциональными группами, в частности, аминопропилтриэтоксисилан формулы  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ , который выпускается промышленно (АГМ-9) [34, 53]. При обработке ткани таким препаратом перед нанесением кремнийорганического покрытия между волокном и амино- или этокси-группами АГМ-9 возникают химические связи, а хорошее взаимодействие и совместимость этого препарата с силиксанами обеспечивает прочную фиксацию покрытия на волокне. Иногда АГМ-9 вводят непосредственно в состав композиции для нанесения покрытия.

Часто в состав композиций для гидрофобизации вводят активные компоненты, способные к полимеризации, например, под действием УФ-облучения [54]. Описаны гидрофобизирующие композиции на основе олиго- и полисилоксанов, содержащих винильные группы [55]. В приведенной работе показано, что при нанесении винилтриэтоксисилана на волокно его молекулы проникают в надмолекулярную структуру полимера волокна. Это сопровождается ослаблением межмолекулярного взаимодействия, улучшением гибкости макромолекул и снижением вязкости полимера, за счет чего обеспечивается более высокая деформация образца при одновременном снижении температур переходов полимера. Нанесение спиртового раствора модификатора способствует повышению его адгезионной способ-

ности и увеличению прочности и жесткости материала. Нанесение водной эмульсии позволяет сохранить высокую воздухопроницаемость, нестигаемость и деформационные свойства, однако эффект повышения прочности и упругости материала оказывается не столь значительным.

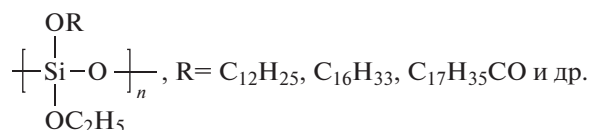
Для улучшения адгезии покрытия к капроновой ткани в состав на основе поли(метилэтилбутоксид)силоксана вводят акриловые сополимеры [56, 57]. Однако одновременно с повышением гидрофобности таких покрытий снижается их воздухопроницаемость.

Высокую адгезию к волокнистым материалам имеет композиция на основе олигосилоксана с винильными группами и формальдегидного олигомера [58–60]. Использование этой композиции придает материалу не только высокую гидрофобность и малосминаемость, но и улучшает его физико-механические свойства — прочность на разрыв и устойчивость к истиранию.

Для улучшения гидрофобности кож к композициям на основе олиго- и полиорганосилоксанов добавляют фосфорорганические соединения [61, 62]. Так, введение эфиров фосфористой кислоты в композицию на основе полиэтилгидридсилоксана в количестве от 1.7 до 10% от массы гидрофобизатора снижает водопоглощаемость в динамических условиях в 5 раз [61]. Улучшенные гидрофобные свойства кож, обработанных  $\alpha$ -триметилсилоксидбензилфосфонатом, отмечают в работе [62].

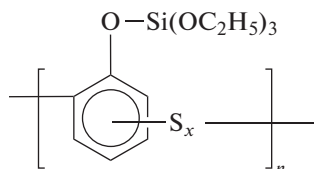
Хорошую гидрофобность покрытиям на волокнистых материалах придает использование водных эмульсий, содержащих одновременно олигоорганосилоксаны с концевыми этоксигруппами и силанольными группировками и этилсиликаты [63]. Этилсиликаты являются высокореакционноспособными и доступными соединениями, но органические этильные радикалы в их структуре связаны с атомами кремния через кислородный мостик, что отрицательно сказывается на гидрофобных свойствах покрытий на их основе. В то же время сочетание этилсиликата с олигоорганосилоксаном, содержащем алкильные заместители и этоксигруппы у атома кремния, приводит к химической конденсации и образованию нового сополимера в процессе термофиксации покрытия.

Перспективными, на наш взгляд, являются работы по химической прививке к этилсиликату-40 длинноцепочечных алкильных радикалов с целью улучшения гидрофобных свойств покрытий на его основе [64–68]. Реакцией переэтерификации этоксигрупп этилсиликата высшими жирными спиртами, кислотами или их производными синтезированы олигомеры следующего строения:



Несмотря на то, что данные олигомеры формально не являются кремнийорганическими, поскольку не имеют в структуре связей Si—C, гидрофобные свойства покрытий на их основе весьма высоки. Например, покрытия по хлопкополиэфирной ткани не уступают по водоупорности покрытиям на основе промышленных гидрофобизаторов с использованием полиэтилгидридсилоксана (ГКЖ 136-41).

Переэтерификацией тетраэтоксисилана и этилсиликата-40 с олигофенолсульфидами синтезированы новые фенолсульфидилоксановые олигомеры [69, 70]



Исследованы терморезактивные свойства и механизм термического отверждения этих олигомеров, а также механизм их структурирования на холоде под действием влаги воздуха. Показано, что структурированные фенолсульфидилоксановые олигомеры перспективны для использования в кожевенной промышленности.

Недавно были синтезированы гексил- и нил(оксиметил)-триэтоксисиланы, поликонденсацией которых получены новые олигосилоксаны с длинноцепочечными алкильными радикалами, соединенными с атомами кремния через оксиметиленовый мостик. При нагревании олигомеры подвергаются внутримолекулярной циклоконденсации с образованием олигосилесквioxановых структур [71]. Затем на основе гексил(оксиметил)триэтоксисилана и метил-, а также фенилхлорсиланов получены неизвестные ранее сополимеры, необходимое сочетание пленкообразующих и гидрофобных свойств которых регулируется соотношением длинно- и короткоцепочечных радикалов у атомов кремния [72, 73].

В продолжение исследований по разработке эффективных гидрофобизаторов предложен новый метод химической модификации поверхности волокон и тканей послойной сборкой гидрофобного покрытия, заключающийся в ковалентном закреплении на волокне поли(хлорметил)силоксанового слоя с последующей прививкой на него мономолекулярного слоя высших алкильных радикалов [74]. Исследование гидрофобных свойств полученных материалов показало, что ткани, модифицированные химической прививкой мономолекулярного слоя длинноцепочечных углеводородных радикалов на силоксановую пленку, ковалентно закрепленную непосредственно на ткань, имеют значительно более высокую гидрофобность по сравнению с обработанными промышленным кремнийорганическим гидрофобизатором ГКЖ 136-41. Краевой угол

смачивания модифицированных тканей составляет  $128^\circ$ , что на  $33^\circ$  больше по сравнению с контрольным образцом с использованием ГКЖ 136-41. Важно, что такие высокие значения краевого угла смачивания достигаются при концентрации гидрофобизатора на ткани менее 1 мас. % или 0.001–0.006 моль привитых групп на 1 г ткани. Возможно, что это обусловлено наличием гибких простых эфирных мостиков между силоксановой пленкой на ткани и мономолекулярным слоем гексильных групп, что способствует ориентации гидрофобных радикалов на поверхности волокна.

На основе синтезированных олигомеров разработаны гидрофобизирующие композиции в виде растворов или водных эмульсий, обладающие повышенной гидрофобизирующей способностью по сравнению с промышленным кремнийорганическим гидрофобизатором ГКЖ 136-41. Композиции перспективны в качестве отделочных препаратов в текстильной промышленности [75].

В последнее время возрос интерес к использованию в качестве гидрофобизаторов фторкремнийорганических соединений [76]. Применение фторуглеводородных заместителей в составе силоксановых олигомеров и подбор соотношения между длиной фторуглеводородного заместителя и кремнийорганической составляющей — определяющий момент для достижения эффекта супергидрофобности [77]. В работе [78] исследовали гидрофобный эффект фторсодержащих силанов с разной длиной цепи и природой функциональных групп. Было найдено, что устойчивые гидрофобные свойства сохраняются после нескольких стирок при нанесении на ткань фторсодержащего силана N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-перфторгептанамид



При сравнении эффективности гидрофобной отделки фторсодержащими функциональными силанами и силоксанами кожевенно-мехового полуфабриката было установлено, что использование N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамид не только придает ему гидрофобные свойства, но и усиливает физико-механические свойства [79]. Обработка кожевенных материалов для верха обуви данным модификатором также придает им гидрофобные свойства и защищает от негативного воздействия противогололедных препаратов [80]. В качестве модели противогололедного препарата использовались растворы  $\text{CaCl}_2$ .

N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамид брали для получения фторсодержащих кремнийорганических сополимеров и гидрофобных покрытий на основе эпоксидных олигомеров [81]. Идеология синтеза таких сополимеров, представленная в данной работе, такова: силоксановая составляющая способствует повышению

растворимости в органических растворителях и совместимости с полимерной матрицей, а фторированная, аккумулируясь на поверхности, снижает поверхностное натяжение и уменьшает смачиваемость покрытия. Конденсацией N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамида с фенилэтоксисиланами различного строения в избытке уксусной кислоты синтезированы фторсодержащие кремнийорганические сополимеры. Полученные статистические олигофторорганосилоксаны разного состава благодаря наличию фторированных углеводородных фрагментов, с одной стороны, и метилфенилсилоксановых звеньев, с другой, хорошо совместимы с эпоксидными олигомерами и являются эффективными гидрофобизаторами. Запатентованы покрытия, полученные путем нанесения на подложку раствора в среде хлороформа смеси, содержащей эпоксидное связующее и в качестве модификатора — фторсодержащий кремнийорганический сополимер, с последующим удалением растворителя. В частности, содержание фторсодержащего кремнийорганического сополимера в покрытии составляет от 0.1 до 5 мас. %. Концентрация смеси с эпоксидным связующим и фторсодержащим кремнийорганическим сополимером в растворе, составляет от 1 до 10 мас. %. Растворитель удаляется при 20–150°C [82].

Одним из перспективных направлений в области гидрофобной отделки тканей, кожи и меха и других материалов кремний- и фторкремнийорганическими соединениями является использование в качестве среды сверхкритического диоксида углерода [83–88]. При их растворении в сверхкритическом CO<sub>2</sub> для модификации поверхности какой-либо ткани достигается ряд определенных преимуществ, например отсутствие сил поверхностного натяжения при высыхании, которые могут нарушить однородность покрытия, отсутствие органических растворителей, который после модификации должен быть удален, и т.д. [83]. Перспективность этих исследований показана в работах [84–86]. В рамках проведенных исследований для придания материалам водоотталкивающих свойств фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода были обработаны несколько видов тканей [84], кожевенно-меховые полуфабрикаты [85], войлок [86]. Например, в работе [84] было показано, что модифицирующий агент хорошо растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 35°C и давлении выше 230 атм — фазовая граница между фторсодержащим силаном и сверхкритическим CO<sub>2</sub> исчезала и образовывался однородный прозрачный раствор фторсодержащего силана в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Также было обнаружено, что при последующей термической обработке ткани с нанесенным на нее покрытием из фторсодержащего силана из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub> появляется эффект свободного скольжения капли по поверхности ткани. Изме-

ренные значения краевых углов капли воды с модифицированными поверхностями различных тканей доказывают, что нанесение покрытия из фторсодержащего силана из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub> обеспечивает хорошие водоотталкивающие свойства таких тканей.

Обработывая хлопковую ткань полидиметилсилоксаном, растворенном в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при температуре 50°C и давлении 400 атм в присутствии сшивающих агентов, авторы работы [87] установили, что в этих условиях полидиметилсилоксан проникает в ткань на глубину 1–2 мкм, в то время как при обработке ткани при помощи водных растворов полидиметилсилоксана последний остается в основном на поверхности ткани. Кроме того, обработка ткани полидиметилсилоксаном в сверхкритическом CO<sub>2</sub> улучшает эксплуатационные характеристики тканей [87]. Методы синтеза кремнийорганических соединений и полимеров, получение на их основе материалов с использованием сверхкритического диоксида углерода, систематизированы и обобщены в обзоре [88].

В работах [89, 90] для гидрофобизации полиэфирной ткани использовали теломеры тетрафторэтилена с силановыми концевыми группами, полученные ранее радиационно-иницированной теломеризацией тетрафторэтилена в триметилхлорсилане. Установлено, что при одно- и двукратном нанесении теломеров тетрафторэтилена краевой угол смачивания достигает 126°, водопоглощение снижается с 38.0% для необработанной ткани до 1.2%, при трех- и четырехкратном нанесении — максимальный краевой угол смачивания составляет 115°, водопоглощение — 4.0%. По мнению авторов [89], слишком большое количество теломеров, образующих покрытие, способствует некоторому снижению краевого угла смачивания и образованию дефектов покрытия.

Для получения защитных гидрофобных покрытий для текстильных материалов и кожевенных полуфабрикатов весьма эффективно используются олиго- и полисилазаны, содержащие в своей структуре связи Si—NH [37, 43, 47].

Однако полисилазаны неустойчивы и при хранении на воздухе желируют, поэтому их хранят и используют в виде растворов в бензине, уайт-спирите и других растворителях. Кроме того, получение линейных полиорганосилазанов сопряжено с рядом трудностей в связи с повышенной склонностью органосилазанов к циклизации [7].

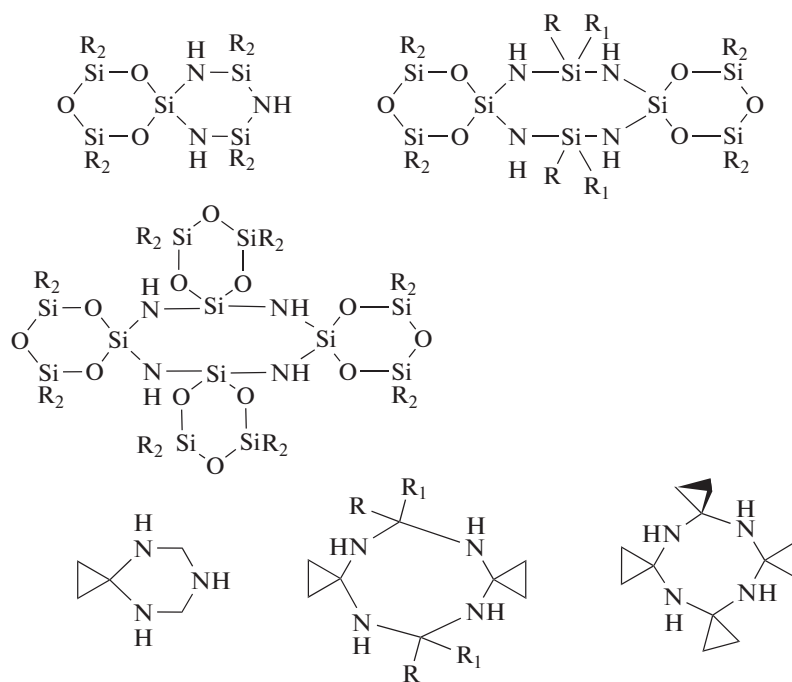
В работе [37] изучены гидрофобные свойства полиорганосилазанов циклоцепного строения — полиалкилсилсесквиазанов с разной длиной углеводородного радикала у атома кремния. Были исследованы полимеры с изобутильными, изогексилными и изонильными заместителями у атома кремния. Полисилазановое покрытие на ткань наносили из 3%-ного раствора в толуоле. Гидрофобный эффект определяли по величине водо-

упорности и по устойчивости этого показателя к мыльно-содовым обработкам. Было найдено, что хлопчатобумажные и полшерстяные ткани с покрытием из полиалкилсилсесквиазанов и высушенные при комнатной температуре имеют высокую водоупорность. Интересно, что размер углеводородного радикала практически не оказывал влияния на водоупорность ткани. Полисилазановые покрытия по хлопчатобумажной ткани теряют водоупорность в процессе стирки, в то время как полшерстяные ткани сохраняют хорошую гидрофобность и после стирок. Если проводить термофиксацию полисилазанового покрытия при температуре 150°C в течение 10 мин, то устойчивость покрытий по хлопчатобумажным тканям возрастает и практически не изменяется после трех–четырех стирок.

В отличие от кислородных мостиков в олиго- и полисилоксанах, вторичные аминогруппы в качестве мостиков в полисилазанах более полярны и реакционноспособны, что позволяет легко закреплять кремнийорганическое покрытие не только на целлюлозных, но и на менее полярных синтетических волокнах [34, 37, 91]. Олиго- и полиорганосилазаны являются продуктами аммонолиза органилхлорсиланов аммиаком. Некоторые из них выпускаются промышленно. Гидрофобные покрытия на основе полисилазанов по полиамидным тканям не только улучшают их гидрофобность, но и повышают физико-механические свойства ткани. Хорошие гидрофобные свойства имеют покрытия на основе полисилазанов с объемными изопропильными, изобутильными и гексильными углеводородными замести-

телями у атомов кремния. Лучшие результаты дают эти покрытия на капроновых и шерстяных тканях, которые содержат амидные связи CO–NH, вероятно, в первую очередь взаимодействующие с группами NH силазана. Покрытия на основе полисилазанов по хлопчатобумажным и льняным тканям оказались менее устойчивы к стиркам, так как силазановая связь более полярна по сравнению с силоксановой и может легче подвергаться гидролизу. По этой причине силазановые покрытия наносят на ткани не из водной эмульсии, а, как правило, из раствора в органических растворителях – бензине или уайт-спирите. После нанесения на ткань полиорганосилазановое покрытие не требует термообработки, и его фиксация происходит при комнатной температуре. Следует отметить возросший интерес к полиорганосилазанам в последнее время. В работах [92–95] обобщаются достижения в химии полиорганосилазанов, их использование в составе антивандалных покрытий, в строительстве и реставрационных работах.

Другое перспективное направление – использование для практических целей полиорганосилазаоксанов, сочетающих в своей структуре связи Si–O и Si–N [7]. Одним из способов получения полисилазаоксанов является реакция полимеризационной конденсации. Работы в этом направлении были начаты К.А. Андриановым [96] и продолжены А.А. Ждановым с сотрудниками [97–99]. В рамках данных исследований были получены и охарактеризованы спиро- и кардоциклосилазаоксаны [99–102].

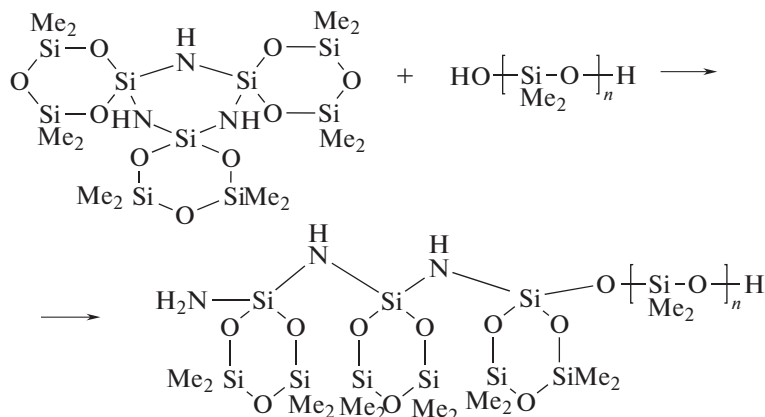


(R = Me, Vi).



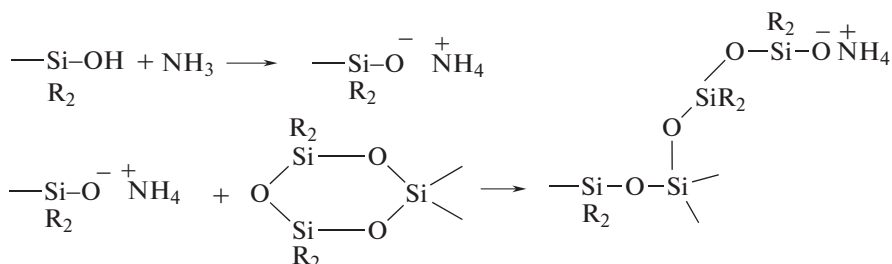
Конденсацией кардоциклических силзаоксанов с органосилоксандиолами синтезированы олигомеры, способные к термической вулканизации в отсутствие катализаторов за счет полимеризационно-обменных процессов с участием нуклеофильных группировок, образующихся на концах полимерных цепей [102].

Процесс протекает при 130–140°C и приводит к образованию олигомеров, содержащих циклосилоксановые структурные фрагменты и незначительное число концевых групп. Полученные олигомеры являются вязкими жидкостями, стабильными при комнатной температуре.



При температуре 180–190°C образуются нуклеофильные частицы – силосанолят-анионы [103], в

результате чего олигомеры структурируются за счет расщепления циклосилоксановых фрагментов:



При этом содержание гель-фракции в полимере может варьироваться от 80 до 96%.

Полисилазоксановые олигомеры такого типа могут быть использованы для гидрофобной пропитки текстильных материалов, в качестве основы для клеев, способных отверждаться в отсутствие катализатора за счет только термического воздействия. Они могут представлять практический интерес в ряде областей, поскольку выделяющийся аммиак не оказывает разрушительного действия на текстильные и другие материалы [104].

В целом анализ приведенных литературных данных показывает, что разработка новых доступных полисилоксановых, полисилазоксановых, полисилазоксановых олигомеров и полимеров для гидрофобных покрытий волокон, текстиля, кожи и других материалов является перспективным развивающимся направлением в химии кремнийорганических соединений. К сожалению,

приходится констатировать, что во многом чисто умозрительные представления о формировании гидрофобных покрытий на поверхности тех или иных материалов сформулированные 30–50 лет назад до сих пор служат основой для объяснения наблюдаемых эффектов. Такие представления в этой области сдерживают появление новых гидрофобизирующих агентов и использование новых методов активации поверхности перед ее обработкой. Возникновение новых инструментальных методов исследования поверхности, возможности моделирования отдельных стадий гетерогенных процессов, которые происходят при ее обработке, уже в самом ближайшем будущем должны вывести процессы гидрофобизации поверхности текстильных, кожевенных и других материалов различной природы на современный уровень.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов А.Н. // Успехи химии. 1959. Т. 28. № 10. С. 1164.
2. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
3. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: АН СССР, 1962.
4. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. Л.: Химия, 1973.
5. Воронков М.Г., Милешкевич В.П. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
6. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнийэлементоорганические соединения. Л.: Химия, 1966.
7. Жданов А.А., Левицкий М.М. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1988.
8. Коршак В.В., Жданов А.А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 3. С. 468.
9. Олигосилоксаны. Свойства, получение, применение / Под ред. М.В. Соболевского. М.: Химия, 1985.
10. Kazakevich Y., Fadeev A. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3117.
11. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.И., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
12. Измайлов Б.А., Бочкарев Н.Е., Будкин Н.А. // Хим. волокна. 2001. № 6. С. 27.
13. Kazmierski K., Hurdac N., Chojnowski J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 7. P. 1682.
14. Измайлов Б.А. // Вестн. Московского гос. текстильного ун-та. 2002. С. 97.
15. Измайлов Б.А., Бочкарев Н.Е., Сябаева В.Т. // Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 54.
16. Измайлов Б.А., Кобраков К.И., Журавлева Н.В., Скрипникова В.С. // Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 55.
17. Савинкин А.В., Измайлов Б.А., Горчакова В.М. // Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 66.
18. Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В. // Тез. докл. X Всерос. конф. "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение". Москва, 2005. С. 4.
19. Горчакова В.М., Кузнецова Т.И., Курочкина Т.А., Измайлов Б.А., Силкина Т.А. Пат. 2100499 Россия, 1997.
20. Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Савинкин А.В. Пат. 2258778 Россия. 2005.
21. Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В., Сябаева В.Т., Бочкарев Н.Е. Пат. 2263115 Россия. 2005.
22. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В. Пат. 2270892 Россия. 2006.
23. Измайлов Б.А., Журавлева Н.В., Скрипникова В.С. // Научный альманах. Спецвыпуск журн. "Текстильная промышленность". 2005. № 7–8. С. 70.
24. Копачевская Н.В., Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Баталенкова В.А. // Хим. волокна. 2006. № 2. С. 21.
25. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Савинкин А.В., Осюкина О.А. // Хим. волокна. 2006. №2. С. 24.
26. Кузнецова Т.И. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 1966.
27. Баталенкова В.А. Дис. ...канд. техн. наук. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004.
28. Измайлов Б.А., Сябаева В.Т., Бочкарев Н.Е. Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 54.
29. Горчакова В.М., Баталенкова В.А., Измайлов Б.А. Пат. 21852614 Россия. 2002.
30. Измайлов Б.А. // Вестн. Московского гос. текстильного ун-та, 2007. С. 84.
31. Gorchakova V.M., Izmailov B.A. // Textile Industry Technology. 2009. № 3С (317). P. 64.
32. Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Тамиринова Е.А., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 2. С. 200.
33. Луценко А.А., Ковязин В.А., Копылов В.М., Кочнова З.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 107.
34. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975.
35. Нессонова Г.Д., Гриневиц К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия, 1972.
36. Гриневиц К.П., Нессонова Г.Д., Гончарова И.П., Калимова Т.А. Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 99.
37. Андрианов К.А., Измайлов Б.А., Нессонова Г.Д., Хрисоскули Н.А. // Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 35.
38. Волкова Л.М. // Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 47.
39. Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я., Лаская Е.А. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка, 1973.
40. Воронков М.Г., Макарская В.М. Аппретирование текстильных материалов кремнийорганическими мономерами и олигомерами. Новосибирск: Наука, 1978.
41. Садова С.Ф., Журавлева Н.В. Современные методы заключительной отделки тканей. Уч. пособие. М.: МТИ, 1982.
42. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон. М.: Легкая индустрия, 1975.

43. Справочник кожевника / Под ред. К.М. Зурабяна. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984.
44. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619.
45. *Collins K.E., Bottoli C.B.G., Vigna C.R.M., Bachmann S., Albert K., Collins C.H.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1029. № 1–2. P. 43.
46. *Bottoli C.B.G., Silva C.R., Collins K.E.* // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2004. V. 27. № 3. P. 407.
47. *Лутфуллина Г.Г., Махоткина Л.Ю., Халилова А.А.* // Костюмология. 2019. Т. 4. № 1. С. 7.
48. *Николаенко Г.Р., Минлбаева М.Н.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 17. С. 165.
49. *Орлов Н.Ф., Андросова М.В., Введенский Н.В.* Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. М.: Легкая индустрия, 1966.
50. *Воронков М.Г., Шорохов Н.В.* Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Л.: АН СССР, 1963.
51. *Лаская Е.А., Воронков М.Г.* Кремнийорганические водоотталкивающие покрытия в строительстве. Киев: Будивельник, 1968.
52. *Пащенко А.А.* Кремнийорганические покрытия холодного отверждения. Киев: Вища школа, 1972.
53. *Нессонова Г.Д., Гриневич К.П., Журавлева Н.В., Белякова З.В.* Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 104.
54. *Семянников В.А., Голиков И.В., Индейкин Е.А.* // Текстильная химия. 1993. № 2. С. 109.
55. *Бондарчук М.М., Аниськова В.А., Федорова Н.Е.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2021. № 5. С. 122.
56. *Низяева Л.А., Эфрос Р.Д.* // Новое в переработке химических волокон. М.: ВНИИПХВ, 1978. С. 112.
57. *Низяева Л.А., Головченко Л.Д.* Текстильная пром-сть. 1980. № 10. С. 52.
58. *Журавлева Н.В., Балашева Т.Д., Калимова Т.А.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Современные технологии текстильной промышленности” (Текстиль-95). М.: МГТА, 1995. С. 130.
59. *Зуйкова Е.С., Балашева Т.Д., Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Булушев Б.В.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Повышение эффективности технологических процессов и оборудования в текстильной промышленности”. М.: МГТА, 1993. С. 55.
60. *Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Балашова Т.Д., Копылов В.М., Школьник О.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 1994. № 2. С. 51.
61. *Вахрамеева Н.В., Максакова М.А.* // Сб. науч. тр. Междунар. симп. “Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений”. СПб., 1998. С. 249.
62. *Захарова С.В., Слободских Л.В.* // Сб. науч. тр. Междунар. симп. “Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений”. СПб., 1998. С. 281.
63. *Chruściel J.* // React. Funct. Polymers. 2020. V. 1.
64. *Кольцова Ю.А.* Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГТУ, 2001.
65. *Журавлева Н.В., Кольцова Ю.А., Измайлов Б.А.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Современные технологии и оборудование текстильной промышленности” (Текстиль-98). М.: МГТА, 1998. С. 192.
66. *Кольцова Ю.А., Булушева Н.Е., Журавлева Н.В., Измайлов Б.А.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Современные технологии и оборудование текстильной промышленности” (Текстиль-99). М.: МГТА, 2000. С. 98.
67. *Кольцова Ю.А., Журавлева Н.В., Булушева Н.Е.* // Тез. докл. науч.-технической конф. МГТУ. М.: МГТУ, 2001. С. 82.
68. *Булушева Н.Е., Журавлева Н.В., Измайлов Б.А., Кольцова Ю.А.* // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. “Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности” (Прогресс-2001). Иваново, 2001. С. 122.
69. *Неделькин В.И., Волков А.Н., Измайлов Б.А., Комиссаров С.А.* // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 10.
70. *Неделькин В.И., Силкина Т.А., Измайлов Б.А., Савин Е.Д., Зачернюк Б.А., Родловская Е.Н.* // Тез. докл. Всерос. конф. “Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение”. Москва, 2000. С. 74.
71. *Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Астапов Б.А., Родловская Е.Н.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2006. № 6. С. 71.
72. *Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Астапов Б.А., Ямбулатова О.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2009. № 2. С. 43.
73. *Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Ямбулатова О.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2009. № 6. С. 48.
74. *Izmailov B.A., Nedel'kin A.V., Rodlovskaya E.N., Zachernyuk B.A., Nedel'kin V.I.* // Fibre Chem. 2012. V. 43. № 3. P. 433.
75. *Неделькин А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГТУ, 2009.
76. *De Givenchy E., Amigoni S., Martin C., Andrada G., Caillier L., Geribaldi S., Guittard F.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 6448.
77. *Owen M.J.* // Polym. Prepr. 2006. V. 47. № 2. P. 1125.
78. *Евсюкова Н.В., Полухина Л.М., Мышковский А.М., Серенко О.А., Музафаров А.М.* // Швейная пром-сть. 2008. № 3. С. 33.
79. *Евсюкова Н.В., Воробьева И.В., Полухина Л.М., Есина Г.Ф., Мышковский А.М., Серенко О.А., Музафаров А.М.* // Дизайн и технологии. 2009. № 11 (53). С. 68.
80. *Низамова З.К., Островский Ю.К., Полухина Л.М., Серенко О.А.* // Дизайн и технологии. 2012. № 29 (71). С. 62.
81. *Солдатов М.А., Шереметьева Н.А., Калинина А.А., Демченко Н.В., Серенко О.А., Музафаров А.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 267.
82. *Музафаров А.М., Солдатов М.А., Калинина А.А., Шереметьева Н.А., Демченко Н.В., Серенко О.А.* Пат. 2565671 Россия. 2015.
83. *Gallyatov M.O., Nikitin L.N., Nikolaev A.Yu., Obraztsov A.N., Bouzrik V.M., Khokhlov A.R.* // Colloid J. 2007. V. 69. № 4. P. 411.

84. *Evsyukova N.V., Myshkovskii A.M., Polukhina L.M., Serenko O.A., Nikitin L.N., Muzafarov A.M.* // *Fibre Chem.* 2009. V. 41. № 1. P. 46.
85. *Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Оболонкова Е.С., Серенко О.А., Полухина Л.М., Никитин Л.Н., Музафаров А.М.* // *Дизайн и технологии.* 2010. № 17 (55). С. 82.
86. *Леденева И.Н., Евсюкова Н.В., Полухина Л.М., Серенко О.А., Мышковский А.М., Музафаров А.М., Никитин Л.Н.* // *Дизайн и технологии.* 2011. № 21 (63). С. 41.
87. *Mohamed A.L., Er-Rafik M., Moller M.* // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 98. P. 1095.
88. *Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Temnikov M.N., Galuyatov M.O., Muzafarov A.M.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 3. P. 235.
89. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Ерзунов К.А., Холодков И.В.* // *Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1: Естественные и технические науки.* 2019. № 3. С. 34.
90. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю.* // *Химия высоких энергий.* 2020. Т. 54. № 2. С. 135.
91. Новое в области физической модификации химических волокон, создание перспективного ассортимента тканей. Сб. науч. тр. ВНИИПХВ / Под ред. И.А. Дмитриевой. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1979. С. 86.
92. *Конторов А.М.* // *Бутлеровские сообщения.* 2020. Т. 62. № 5. С. 78.
93. *Конторов А.М., Глуценко А.Ю.* // *Бутлеровские сообщения,* 2021. Т. 68. № 12. С. 32.
94. *Конторов А.М., Глуценко А.Ю.* // *Бутлеровские сообщения,* 2021. Т. 68. № 12. С. 43.
95. *Конторов А.М., Глуценко А.Ю.* // *Бутлеровские сообщения.* 2022. Т. 71. № 9. С. 134.
96. *Андрианов К.А., Емельянов В.Н.* // *Успехи химии.* 1977. Т. 46. № 11. С. 2066.
97. *Жданов А.А., Измайлов Б.А., Мякушев В.Д., Соболевский М.В., Соболевская Л.В., Добровинская Е.Л.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. № 8. С. 1861.
98. *Котрелев Г.В., Жданова Е.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1981. Т. 23. № 4. С. 289.
99. *Зачернюк А.Б., Жданов А.А., Шкловер В.Е.* // *Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. № 3. С. 562.
100. *Зачернюк А.Б., Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Шкловер В.Е., Исаев В.Б.* // *Металлоорг. химия.* 1989. Т. 1. № 5. С. 121.
101. *Igonin V.A., Scklover V.E., Struchkov Yu.T., Zachernyuk A.B., Isaev V.B.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. № 574. С. 119.
102. *Зачернюк А.Б., Исаев В.Б., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А.* // *Журн. общ. химии.* 1990. Т. 60. № 9. С. 2107.
103. *Копылов В.М.* // *Тез. докл. X Всерос. конф. "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение"* / Москва, 2005, П9.
104. *Зачернюк А.Б., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Неделькин В.И., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г.* // *Бутлеровские сообщения.* 2020. Т. 62. № 4. С. 19.