Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Коголев Дмитрий Анатольевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И UIO-66, ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ZIF-8/67 И ИХ ЛАЗЕР-ИНДУЦИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

1.4.4. Физическая химия
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Постников Павел Сергеевич

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 4
Глава 1 Литературный обзор 10
1.1 Методы и подходы к формированию терефталатных и имидазолятных МОКП на различных поверхностях 12
1.1.1 Формирование тонких плёнок терефталатных МОКП 12
1.1.2 Формирование тонких плёнок имидазолятных МОКП 26
1.2 Методы и подходы к формированию терефталатных и имидазолятных МОКП на полимерных поверхностях 34
1.3 Методы и подходы к формированию терефталатных и имидазолятных МОКП на поверхности полимерных отходов 47
1.4 Лазер-опосредованные трансформации МОКП на различных поверхностях ... 51
Глава 2 Функциональная переработка (апсайклинг) как инновационный подход к утилизации пластиковых отходов 56
2.1 Формализация концепции функциональной переработки 57
2.2 Ключевые принципы функциональной переработки 66
Глава 3 Модификация поверхности плёнок вторичного ПЭТ и ПВХ МОКП 68
3.1 Разработка метода иммобилизации тонких плёнок UiO-66 на поверхности вторичного ПЭТ 69
3.1.1 Поверхностный гидролиз вторичного ПЭТ 69
3.1.2 Иммобилизация UiO-66 на поверхности вторичного ПЭТ 76
3.2 Разработка метода роста тонких плёнок ZIFs на поверхности вторичного ПВХ 79
3.2.1 Модификация поверхности ПВХ 2-метилимидазолом 79
3.2.2 Исследование структуры и свойств ПВХ@ZIF-67 83
3.2.3 Исследование структуры и свойств ПВХ@ZIF-8 89
Глава 4 Лазер-опосредованные превращения МОКП на поверхности вторичных пластиков 92
4.1 Лазер-опосредованные превращения ZIFs на поверхности пластиков 93

4.2 Лазер-опосредованные превращения UiO-66 на поверхности вторичного ПЭТ 95
Заключение 114
Список сокращений и условных обозначений 115
Приложение А Сравнение образцов с целью подбора растворителя 146
Приложение Б Сравнение образцов с целью подбора времени синтеза и мольного соотношения ПВХ:2-MeIm 150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Современное общество сталкивается с беспрецедентным ростом объёмов полимерных отходов. При этом менее 10 % полимерных отходов перерабатывается, остальное накапливается на свалках или сжигается, что приводит к загрязнению окружающей среды микропластиком, выбросам парниковых газов и токсичных соединений. В этих условиях остро стоит задача разработки эффективных, экологически безопасных и экономически целесообразных физико-химических процессов переработки полимеров, соответствующих принципам экономики замкнутого цикла. Собственно, разработка таких процессов приводит к появлению новых концепций переработки полимерных отходов, приводящих к получению ценных продуктов с более высокой добавленной стоимостью.

Особый интерес для разработки таких процессов представляют полиэтилентерефталат (ПЭТ) и поливинилхлорид (ПВХ) – одни из самых распространённых полимеров в упаковке, строительстве и медицине. И, если ПЭТ можно условно отнести к относительно легко перерабатываемым полимерам, рациональные методы переработки ПВХ находятся всё ещё в зачаточном состоянии. Оба полимера достаточно легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, что позволяет их рассматривать как перспективные с точки зрения дальнейшей модификации, особенно для иммобилизации металл-органических координационных полимеров (МОКП). Данные пористые материалы обладают уникальными свойствами: рекордной удельной поверхностью (до 7000 $м^2/г$), настраиваемым размером пор, возможностью постсинтетической модификации. МОКП доказали свою эффективность в адсорбции экотоксикантов, катализе, газоразделении и других областях. Однако практическое применение порошкообразных МОКП ограничено их мелкодисперсностью, низкой механической прочностью и сложностью регенерации.

Фактически, комбинация МОКП и полимерных отходов способна стать родоначальником гибридных композитов «полимер@МОКП», где полимерная матрица из вторичного сырья выступает носителем, обеспечивающим

механическую стабильность, а также удобство дальнейшей обработки МОКП. Стоит также отметить, что в настоящее время активно развивается направление, связанное с трансформациями МОКП на поверхности материалов. Если рассматривать эти превращения с позиций физической химии, становится очевидно, что мы имеем дело с нетривиальной динамической системой, определяемой как внутренними свойствами самого МОКП, так и физико-химической природой подложки. В данном контексте особую актуальность приобретают лазер-индуцируемые превращения, приводящие к формированию углеродных гетероструктур на поверхности.

Сопряжение проблематики переработки пластиковых отходов, синтеза функциональных МОКП-композитов, а также последующие превращения полученных тонких слоёв представляет собой новую междисциплинарную область, лежащую на стыке физической химии, химии материалов и зелёной химии.

Таким образом, актуальность диссертационного исследования определяется необходимостью разработки физико-химических основ получения гибридных материалов на основе вторичных полимеров (ПЭТ, ПВХ) и МОКП, а также изучения закономерностей их формирования и свойств.

Целью исследования является разработка физико-химических аспектов получения гибридных материалов на основе полимеров с иммобилизованными на поверхности металл-органическими координационными полимерами, изучение их структурных особенностей с точки зрения сфер применения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) формализовать концепцию поверхность-опосредованных методов трансформации полимерных отходов с получением материалов с добавленной стоимостью;

2) разработать методы и подходы к иммобилизации металл-органических координационных полимеров на поверхности отходов полимерных материалов (ПЭТ-плёнок и ПВХ) с образованием гибридных материалов, а также с использованием спектроскопических и микроскопических методов провести исследование структурных особенностей полученных материалов;

3) исследовать физико-химические трансформации тонких слоёв металл-органических координационных полимеров под действием лазерного облучения.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовался широкий ряд методов физической химии и спектроскопических исследований. Исходные материалы были получены по хорошо отработанным и воспроизводимым методам, известным в современной литературе. Структура материалов и их поверхностные свойства исследовались с применением современных методов и подходов, принятых в физической химии, таких как спектроскопия комбинационного рассеяния, энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасная и электронная спектроскопия поглощения. Морфология материалов исследована методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Научная новизна.

1) впервые формализована концепция «функциональной переработки» как комплекса физико-химических процессов превращения полимерных отходов с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью;

2) впервые показана возможность формирования МОКП типа ZIF на поверхности вторичного поливинилхлорида через образование якорных имидазолятных групп и сольвотермального синтеза на полимерном носителе;

3) впервые показано, что лазер-опосредованная трансформация МОКП на поверхности вторичного полиэтилентерефталата приводит к формированию графеноподобных структур с импрегнированными карбидами металлов с контролируемой геометрией.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Заключается в формировании комплекса физико-химических методов трансформации поверхности полимерных материалов с образованием функциональных материалов с полезными свойствами и высокой добавленной стоимостью. Так, в рамках исследования были предложены методы синтеза

сорбционных материалов для удаления экотоксикантов, методы формирования проводящих поверхностей на поверхности ПЭТ, а также практически удобные методы переработки ПВХ в полезные устройства и материалы.

Положения, выносимые на защиту.

1) формализованная концепция «функциональной переработки» полимерных отходов как физико-химический процесс направленной модификации поверхности полимеров химическими, физическими или биологическими методами без существенной деструкции основной цепи с аналитическим подтверждением введения новых функциональных групп, а также наличием целевого функционального свойства у полученного материала;

2) модификация поверхности вторичных плёнок полиэтилентерефталата и поливинилхлорида металл-органическими координационными полимерами UiO-66 и ZIF-8 как физико-химический метод получения материалов;

3) фототермическая физико-химическая трансформация металл-органического координационного полимера UiO-66 на поверхности раздела фаз, приводящая к формированию гибридных полимер-углеродных материалов.

Соответствие паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия»:

Диссертационная работа соответствует пунктам 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях; 6. Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Личный вклад автора. Все основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии соискателя. Автором был проведён анализ литературных данных по тематике исследования,

сформулированы цели и задачи исследования, выполнен анализ данных и сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера» (Томск, 2022, 2023, 2025, 2026), «The 10th International conference on nanomaterials and advanced energy storage systems “INESS-2022”» (Казахстан, 2022), «The 8th Asian symposium on advanced materials “ASAM-8”» (Новосибирск, 2023), «Международная конференция по химии «Байкальские чтения – 2023» (Иркутск, 2023), «II Международный Сибирский химический симпозиум» (Томск, 2025). Работа была выполнена при поддержке субсидии ГЗ «Наука» 075-03-2026-234/2, FSWW-2026-0037. Отдельные части работы были получены в рамках Соглашения между ТПУ и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2022-244 «“Функциональная переработка” полимерных отходов для создания умных материалов для защиты окружающей среды и “зелёной” энергетики».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 публикации в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus), а также 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 97 рисунков, 4 таблицы. Диссертационная работа состоит из пяти глав: литературного обзора, результатов формализации концепции функциональной переработки, результатов разработки методов модификации поверхности плёнок вторичного полиэтилентерефталата и поливинилхлорида металл-органическими координационными полимерами, результатов лазер-опосредованных превращений металл-органических координационных полимеров на поверхности пластиков и экспериментальной части, списка сокращений и условных обозначений, а также выводов, списка цитируемой литературы (315 наименований) и 2 приложений.

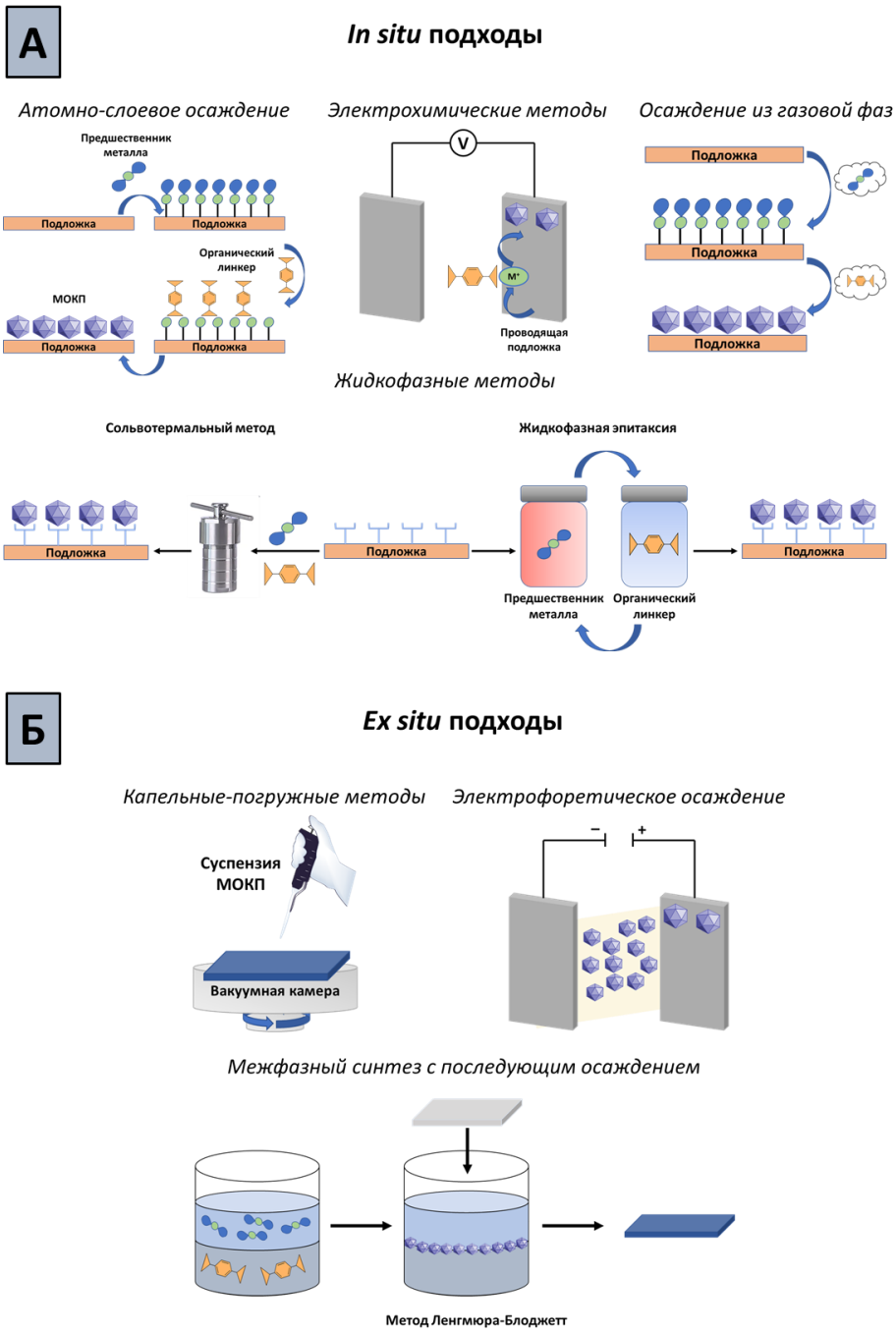
Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, д.х.н. Постникову П.С. (ИШХБМТ ТПУ), за мудрые наставления, научную свободу, требовательность к качеству работы, вдохновляющие дискуссии и постоянную поддержку на всех этапах исследования. Особую признательность автор выражает к.х.н. Семёнову О.В. за всестороннюю помощь, строгое наставничество и поддержку во многих вопросах. Автор также благодарит Горбунову А. (ИШХБМТ ТПУ) и Фаткуллина М.И. (ИШХБМТ ТПУ). Отдельная благодарность выражается всем соавторам публикаций, вошедших в диссертацию, а также д.х.н. Трусовой М.Е. и коллективу научной группы Постникова П.С. за поддержку, профессиональное сотрудничество и атмосферу, в которой хотелось работать и развиваться.

Глава 1 Литературный обзор

За последние десятилетия металл-органические координационные полимеры (МОКП) вследствие своих уникальных свойств, таких как настраиваемая внутренняя поверхность и морфология [1], гидролитическая стабильность [2], регулируемый размер пор [3], а также высокая удельная поверхность [3], успешно зарекомендовали себя во многих областях, включая очистку водных сред от экотоксикантов [4] и катализ [5], а также различных энергетических приложениях [6]. Тем не менее, несмотря на все преимущества МОКП, их более масштабное применение ограничивается серьёзным недостатком, а именно – гранулометрическим составом [7]. Данная особенность МОКП обусловливает необходимость в разработке методов и подходов к их иммобилизации на поверхности различных носителей.

Стоит также отметить, что в настоящее время активно развивается направление, связанное с трансформациями МОКП на поверхности материалов. С точки зрения физической химии, данные процессы являются сложными и динамическими и определяются как внутренними свойствами самого МОКП, так и физико-химической природой подложки. Среди реализуемых на данный момент подходов особое место занимает лазер-опосредованная карбонизация слоя МОКП с образованием углеродных гетероструктур на поверхности [8].

Собственно говоря, процессы иммобилизации МОКП на поверхности уже выросли в отдельное направление науки, лежащее на стыке физической химии и наук о материалах, что подтверждается публикациями в значительном количестве обзоров [9–11]. Более того, данное направление в общих чертах уже анализировалось в работах нашей группы. Так, в диссертационном исследовании Семёнова О.В. [12] приведён анализ значительного количества подходов к иммобилизации МОКП, которые условно можно поделить на *in situ* (формирование слоя МОКП на поверхности носителя) и *ex situ* (нанесение на носитель предварительно синтезированного порошка МОКП) (рисунок 1).



А – *In situ* подходы; Б – *Ex situ* подходы

Рисунок 1 – Подходы к формированию МОКП на поверхности материалов

Несмотря на обилие представленных подходов, большинству из них присущ ряд недостатков и ограничений, ограничивающих их широкое распространение. Так, атомно-слоевое осаждение подходит не для всех типов субстратов [13], межфазный синтез [11] и послойная сборка [6] не отличаются высокой производительностью, осаждение из газовой фазы и капельные-погружные методы

плохо воспроизводятся [6], а электрохимические подходы, как правило, требуют проводящей подложки [6].

Тем не менее, более подробного обсуждения требуют подходы, заключающиеся в формировании терефталатных и имидазолятных МОКП на различных поверхностях. Получение композитов на основе данных МОКП, обладающих уникальными свойствами, а также изучение процессов, протекающих в результате их лазер-опосредованной карбонизации, представляет собой принципиально важную задачу как с точки зрения физической химии, так и с точки зрения наук о материалах, что и является целью настоящего литературного обзора.

1.1 Методы и подходы к формированию терефталатных и имидазолятных МОКП на различных поверхностях

1.1.1 Формирование тонких плёнок терефталатных МОКП

Среди существующих архетипов МОКП терефталатные координационные полимеры (ТФ-МОКП) являются наиболее представительными и изученными, что обосновано их высокой стабильностью, предсказуемой топологией и масштабируемостью [14, 15]. Данная группа материалов включает в себя такие МОКП, как UiO-66 (на основе циркония) [16], Ni-BDC (на основе никеля) [17], Ce-MOF (на основе церия) [18], Cu-BDC (на основе меди) [19], MIL-101 (на основе хрома или железа) [20, 21], MIL-53 (на основе железа или алюминия) [22, 23], а также MOF-5 (на основе цинка) [24] и другие. С точки зрения структуры, ТФ-МОКП состоят из металлических узлов (ионов или кластеров вышеперечисленных металлов), связанных между собой терефталатным лигандом.

Далее будут рассмотрены основные методы формирования данной группы МОКП на различных поверхностях, отмечены преимущества и недостатки того или иного подхода.

Электрохимические методы

Данная группа методов включает в себя анодное (анод – оксид металла или сам металл; органический лиганд мигрирует к заряженному металлу) и катодное осаждение (органический лиганд депротонируется на катоде), формируя основу для роста кристаллов МОКП) на различных поверхностях (рисунок 2).

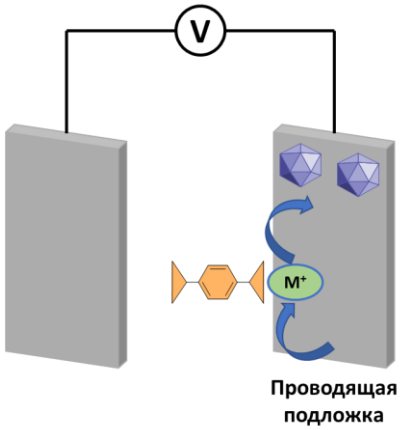
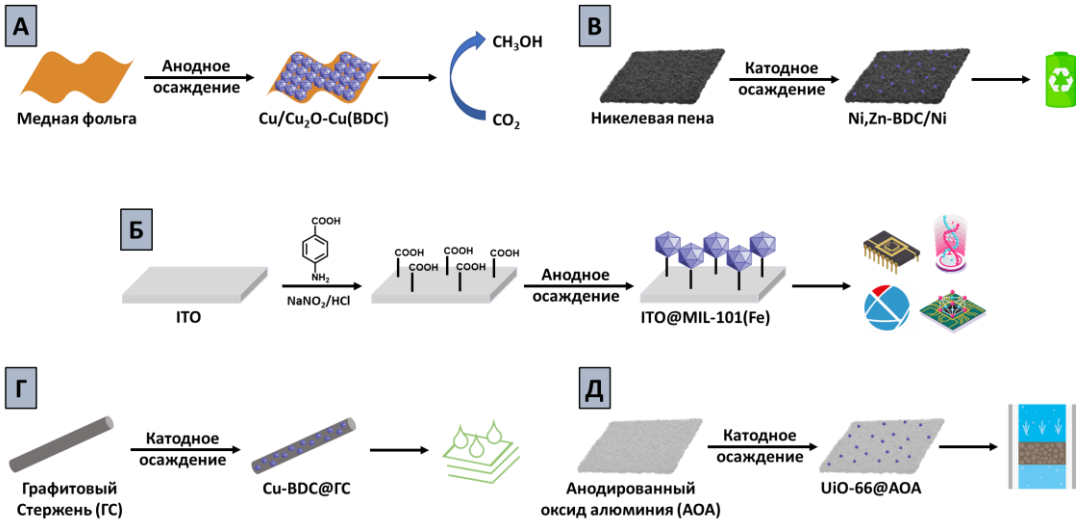


Рисунок 2 – Принципиальная схема электрохимического формирования МОКП на поверхности проводящих материалов

Примеры данных методов иммобилизации для ТФ-МОКП достаточно хорошо представлены в литературе. Так, в своей работе Zanoni и соавторы использовали метод электрохимического анодного осаждения для Cu-BDC на поверхности медной фольги с образованием гибридного композитного электрода Cu/Cu_2O-Cu(BDC) (рисунок 3А) [25]. Полученный материал успешно применялся для фотоэлектрокаталитического восстановления углекислого газа. В другой работе [26] показана реакция прямого электрохимического анодного синтеза MIL-101(Fe) при комнатной температуре на поверхности оксида индия-олова (ITO) (рисунок 3Б). Стоит отметить, что в данном случае необходима предварительная модификация подложки электровосстановлением 4-диазобензойной кислоты для формирования якорных –COOH-групп на поверхности. Данный подход ориентирован на прямую интеграцию материала в архитектуру электронных и оптоэлектронных устройств, создание структурированных электродов, а также сенсорику, разделение газов и катализ.



А – Анодное осаждение Cu-BDC на поверхности медной фольги [25];
Б – Анодное осаждение MIL-101(Fe) на модифицированной поверхности ITO [26];
В – Катодное осаждение Ni,Zn-BDC на поверхности никелевой пены [27];
Г – Катодное осаждение Cu-BDC на поверхности графитового стержня [28];
Д – Катодное осаждение UiO-66 на поверхности анодированного оксида алюминия [29]

Рисунок 3 – Электрохимические методы формирования тонких плёнок ТФ-МОКП на различных поверхностях

В своей работе Ehsani и соавторы использовали метод непрямого катодного электроосаждения Ni,Zn-BDC на поверхности пористой никелевой пены для получения электродного материала для высокоэффективных суперконденсаторов (рисунок 3В) [27]. Несмотря на простоту данного подхода, авторы наблюдали ряд побочных реакций, а также наблюдается деградация материала при длительном циклировании. В свою очередь, Raoof и соавторы наносили Cu-BDC путём катодного электрохимического осаждения на поверхность графитового стержня обычного канцелярского карандаша (рисунок 3Г) [28]. В результате был получен сорбент для твердофазной микроэкстракции. В работе [29] авторы использовали метод одностадийного катодного электрохимического осаждения UiO-66 на поверхность пористой мембраны из анодированного оксида алюминия (рисунок 3Д). Полученный материал применялся в качестве мембран для селективного транспорта и разделения ионов. Тем не менее, в данном случае необходима предварительная дорогостоящая подготовка подложки методом магнетронного напыления тонкого проводящего слоя платины.

Несмотря на простоту и эффективность данного подхода, основным требованием, предъявляемым к подложкам, является их способность проводить электрический ток.

Газофазные и парофазные методы

В данном случае возможна реализация в следующих вариантах (рисунок 4):

– атомно-молекулярное осаждение из газовой фазы: поочерёдно подаются газообразные прекурсоры, которые осаждаются на поверхности подложки и формируют тонкую плёнку МОКП;

– парофазная кристаллизация МОКП из прекурсоров: пары растворителя проникают в нанесённую каплю раствора прекурсоров, инициируя рост плёнки непосредственно на поверхности носителя.

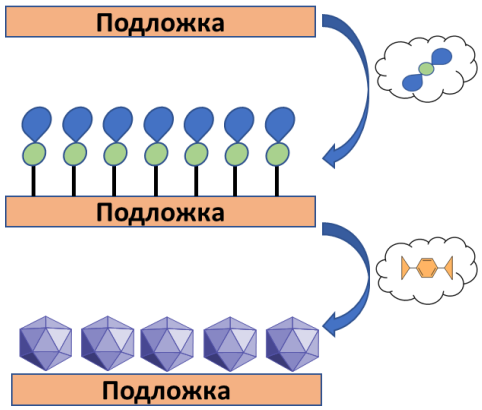
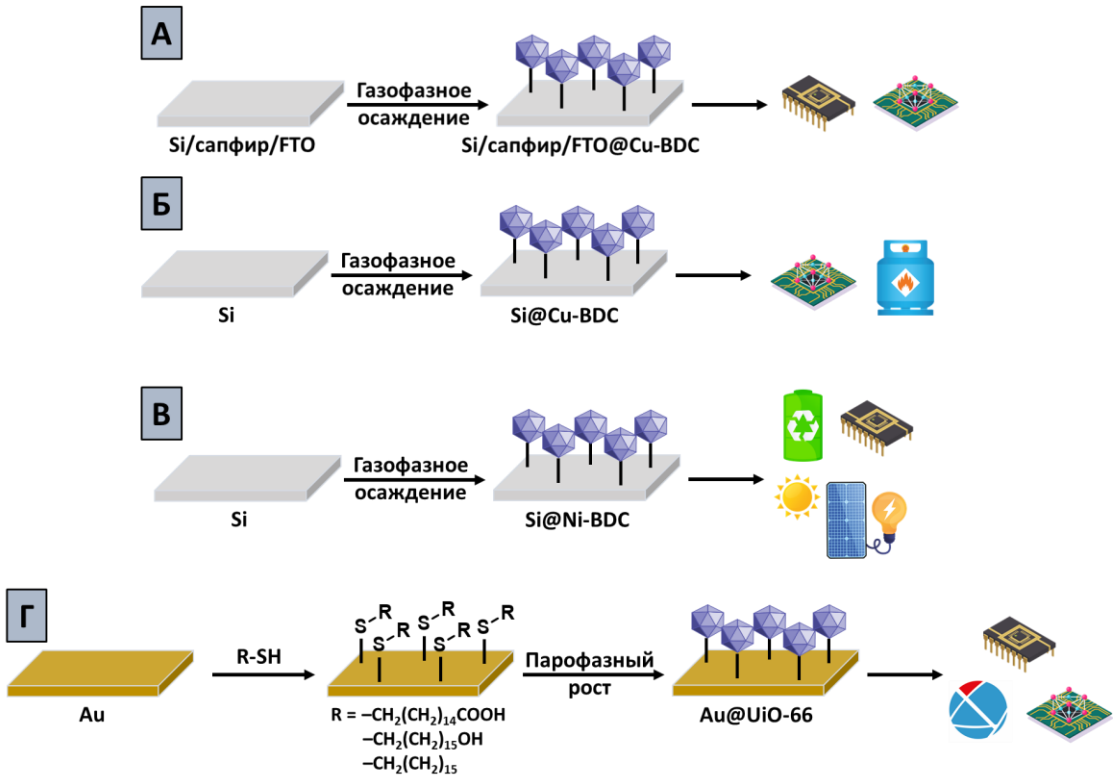


Рисунок 4 – Принципиальная схема газофазных и парофазных методов

Так, Fateeva и соавторы успешно реализовали атомно-молекулярное осаждение медь-терефталатного МОКП (Cu-BDC) из газовой фазы на поверхность кремния p-типа, сапфира или стекла с нанесённым слоем фторированного оксида олова (FTO) (рисунок 5А) [30]. Полученные материалы обладают значительным потенциалом для использования в микроэлектронике и различных функциональных устройствах. Аналогичный материал на подложке из кремния p-типа нашёл применение для обратимого захвата влаги из воздуха для использования в сенсорных технологиях и устройствах хранения газов (рисунок 5Б) [31]. Похожий подход использовался Karppinen и соавторами для иммобилизации никель-терефталатного МОКП (Ni-BDC)

на подложке из монокристаллического кремния (рисунок 5В) [32]. Несмотря на преимущества данного метода, заключающиеся в высокой чистоте и равномерности слоя МОКП, а также возможности формирования тонких плёнок на поверхностях различной формы, основными недостатками являются необходимость в дорогостоящем оборудовании и плохая воспроизводимость.



А – Газофазное осаждение Cu-BDC на поверхности кремниевой подложки/сапфира/FTO [30]; Б – Газофазное осаждение Cu-BDC на поверхности кремниевой подложки [31]; В – Газофазное осаждение Ni-TPA на поверхности кремниевой подложки [32]; Г – Парофазная кристаллизация UiO-66 на модифицированной поверхности золота [33]

Рисунок 5 – Газофазные и парофазные методы формирования тонких плёнок ТФ-МОКП на различных поверхностях

Методом парофазно-индуцированного роста МОКП Medina и соавторы провели иммобилизацию UiO-66 на поверхности золота, модифицированной тиолами с различными концевыми функциональными группами (–COOH, –OH и $–CH_3$) (рисунок 5Г) [33]. Полученный материал перспективен для интеграции в функциональные платформы и микроэлектронные устройства, для использования в качестве катализатора, а также в сенсорных технологиях. Тем не менее, к

основным недостаткам метода можно отнести плохую воспроизводимость и низкую производительность.

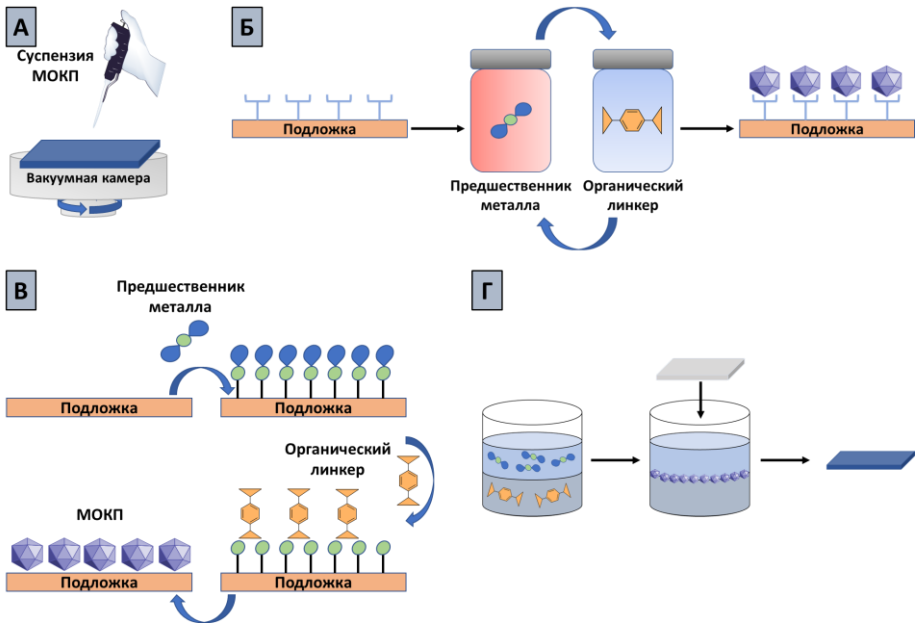
Методы жидкофазного нанесения

Данная группа методов включает в себя следующие подходы (рисунок 6):

– капельные-погружные методы (капельное нанесение, метод погружения, спин-коатинг);

– послойное осаждение (жидкофазное распыление/погружение, растворное атомно-слоевое осаждение, жидкофазная эпитаксия);

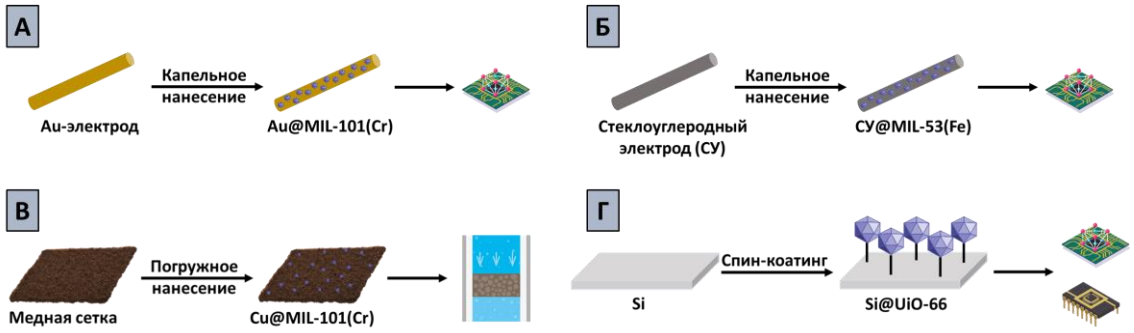
– межфазные методы (метод Ленгмюра-Блоджетт, межфазный рост).



А – Капельные-погружные методы; Б – Жидкофазная эпитаксия;
В – Атомно-слоевое осаждение; Г – Метод Ленгмюра-Блоджетт
Рисунок 6 – Методы жидкофазного нанесения

Капельные-погружные методы являются самыми простыми в исполнении и не требуют какого-либо дорогостоящего оборудования. По исполнению выделяется капельное нанесение (нанесение капли суспензии МОКП на плоскую неподвижную подложку с последующим высыханием), метод погружения (погружение пластины в суспензию МОКП с последующим извлечением), а также спин-коатинг (нанесение капли суспензии МОКП на плоскую вращающуюся подложку).

В работах [34, 35] капельным методом наносили МОКП на основе хрома MIL-101(Cr) на золотые электроды, расположенные на поверхности кварцевого кристалла (рисунок 7А). В результате был получен гравиметрический наносенсор, предназначенный для детектирования летучих органических соединений. Аналогичным образом авторами в работе (рисунок 7Б) [36] был получен материал на основе МОКП MIL-53(Fe) и стеклоуглеродного электрода, предназначенный для создания высокочувствительного электрохимического сенсора для мониторинга и определения токсичных ионов кадмия Cd^{2+} в водных средах.



А – Капельное нанесение MIL-101(Cr) на поверхность золотого электрода [34, 35]; Б – Капельное нанесение MIL-53(Fe) на поверхность стеклоуглеродного электрода [36]; В – Погружное нанесение MIL-101(Cr) на поверхность медной сетки [37]; Г – Нанесение UiO-66 на поверхность кремниевой подложки [38]
Рисунок 7 – Капельные-погружные методы нанесения ТФ-МОКП на различные поверхности

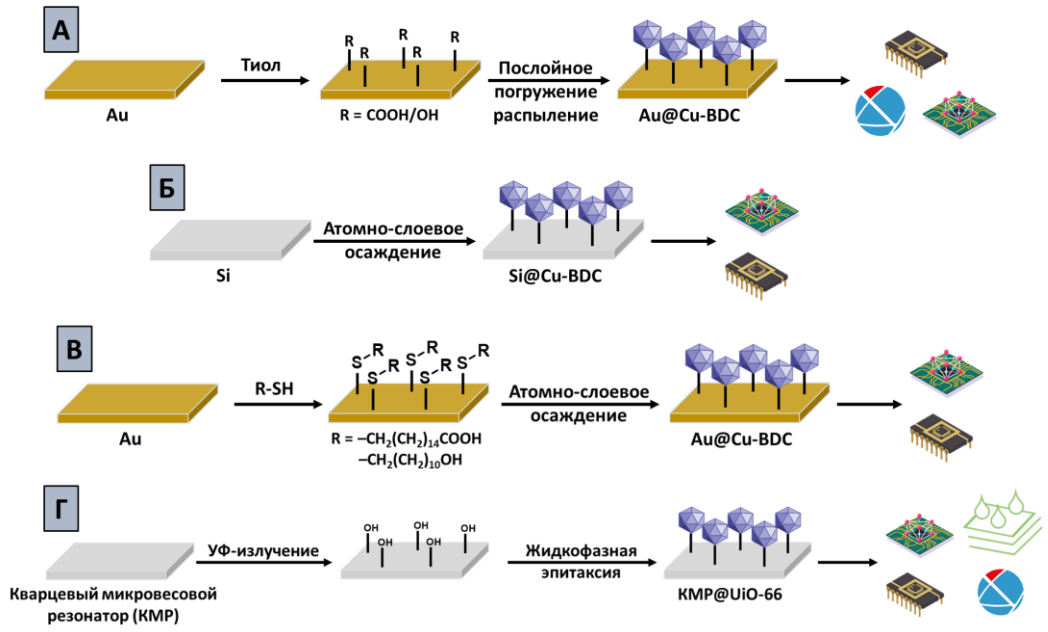
Aroujalian и соавторы использовали метод погружения для получения композита на основе MIL-101(Cr) с добавлением полимерного связующего и на поверхности медной сетки (рисунок 7В) [37]. Данный материал показал высокую эффективность для разделения эмульсий масло-вода. В свою очередь, Tu и соавторы наносили спин-коатингом UiO-66 на кремниевые пластины с последующим прямым оптическим травлением после нанесения фотоактивируемых кислот (рисунок 7Г) [38].

Несмотря на простоту и удобство капельных-погружных методов, они не отличаются воспроизводимостью. Кроме того, в результате особенностей испарения растворителя с поверхности подложки, неизбежно возникает так

называемый «эффект кофейного кольца», заключающийся в существенно большей концентрации кристаллов МОКП по краям высохшей капли.

В свою очередь, методы послойного осаждения являются одними из наиболее часто используемых подходов к формированию МОКП на поверхности. В данном случае на подложку поочерёдно тем или иным способом наносятся слои растворов, содержащих отдельные прекурсоры для формирования структуры МОКП.

Так, Anderson и соавторы методом послойного осаждения из жидкой фазы, представленным в двух вариациях (погружением и распылением), успешно получили Cu-BDC на золотых подложках, предварительно функционализированных алкантиолами (16-меркаптогексадекановая кислота или 11-меркапто-1-ундеканол) (рисунок 8А) [39]. Полученный материал перспективен для интеграции в микроустройства для электроники и фотоники, использования в качестве сенсоров, а также в катализе.



А – Формирование Cu-BDC послойным погружением/распылением на золотых подложках [39]; Б – Формирование Cu-BDC на кремниевых пластинках атомно-слоевым осаждением [40]; В – Формирование Cu-BDC на модифицированной поверхности золота атомно-слоевым осаждением [40]; Г – Формирование UiO-66 на модифицированной поверхности кварцевого микровесового резонатора жидкофазной эпитаксией [41]

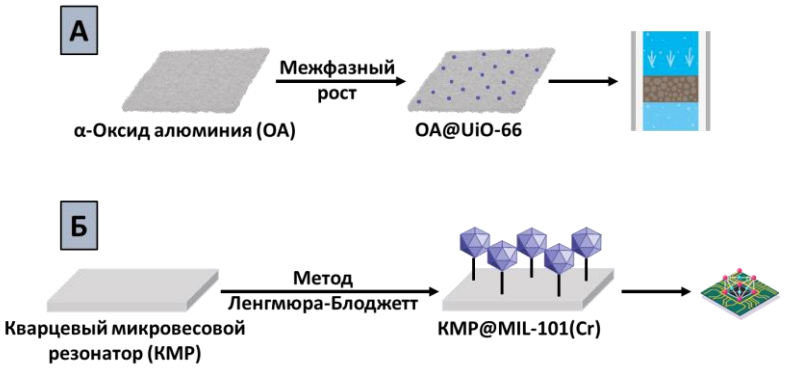
Рисунок 8 – Формирование ТФ-МОКП методами послойного осаждения на различных поверхностях

Методом растворного атомно-слоевого осаждения в работе [40] успешно был получен Cu-BDC на кремниевых пластинках с оксидным слоем (рисунок 8Б), а также на золотых положках, модифицированных, как и в прошлой работе, 16-меркаптогексадекановой кислотой (рисунок 8В). Отмечается, что полученные материалы обладают значительным потенциалом для использования в качестве газовых сенсоров, оптических покрытий, а также в печатной электронике. В работе [41] методом послойной жидкофазной эпитаксии авторы нанесли слой UiO-66 на поверхность кварцевого микровесового резонатора, предварительно активированную с помощью ультрафиолетового (УФ) излучения с формированием –OH-групп (рисунок 8Г).

Стоит отметить, что хотя и методы послойного осаждения позволяют регулировать толщину плёнки МОКП на поверхности субстрата за счёт изменения количества циклов нанесения слоёв прекурсоров, данные подходы не отличаются производительностью и требуют значительного количества времени на получение целевых материалов.

Наконец, межфазные методы заключаются в образовании кристаллических двумерных структур на границе раздела фаз. В работе [42] авторы использовали бифазную систему гексан/*N*,*N*-диметилформамид (ДМФА), в результате чего контролируемая диффузия реагентов через границу раздела фаз обеспечивала управляемое зародышеобразование и рост кристаллов UiO-66 на поверхности α-оксида алюминия (рисунок 9А). Кроме того, в работе [43] с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт авторы успешно нанесли на подложки кварцевых микровесов MIL-101(Cr) с формированием материала для гравиметрического измерения адсорбции газов на примере CO_2 (рисунок 9Б).

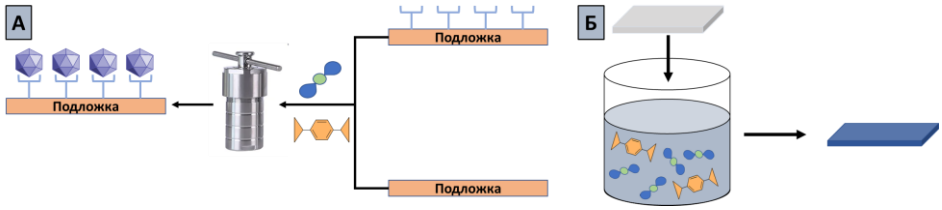
Тем не менее, данная группа методов, как и в случае послойного осаждения, не отличается высокой производительностью, а также для неё характерна низкая прочность получаемых плёнок МОКП.



А – Межфазный рост UiO-66 на поверхности α-оксида алюминия [42];
Б – Формирование MIL-101(Cr) на поверхности кварцевого микровесового резонатора методом Ленгмюра-Блоджетт [43]
Рисунок 9 – Формирование ТФ-МОКП межфазными методами на различных поверхностях

In situ химический синтез и кристаллизация на подложке

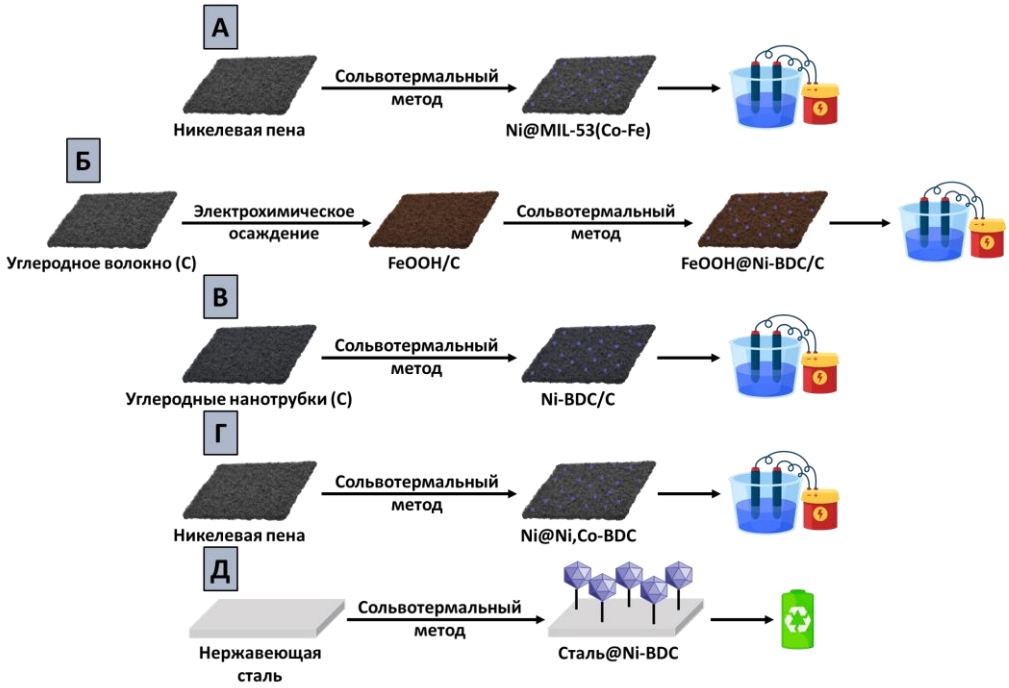
Данная группа методов ввиду своей просты и удобности является наиболее распространённой среди остальных и включает в себя выращивание микрокристаллических плёнок на подложке напрямую в процессе синтеза МОКП (рисунок 10А), а также кристаллизацию МОКП при выдерживании субстрата в его маточном растворе (рисунок 10Б).



А – Рост МОКП на поверхности подложки в процессе сольвотермального синтеза;
Б – Рост МОКП на поверхности подложки вымачиванием в маточном растворе
Рисунок 10 – *In situ* химический синтез и кристаллизация МОКП на подложке

В работе [44] сольвотермальным методом выращивали MIL-53(Co-Fe) на поверхности никелевой пены с получением высокоэффективного катализатора для электрохимического расщепления воды с выделением кислорода (рисунок 11А). Аналогичный по применению материал был получен в результате сольвотермального роста Ni-BDC на поверхности нанопластинок оксигидроксида железа, предварительно электрохимически нанесённых на ткань из углеродных волокон (рисунок 11Б) [45], а

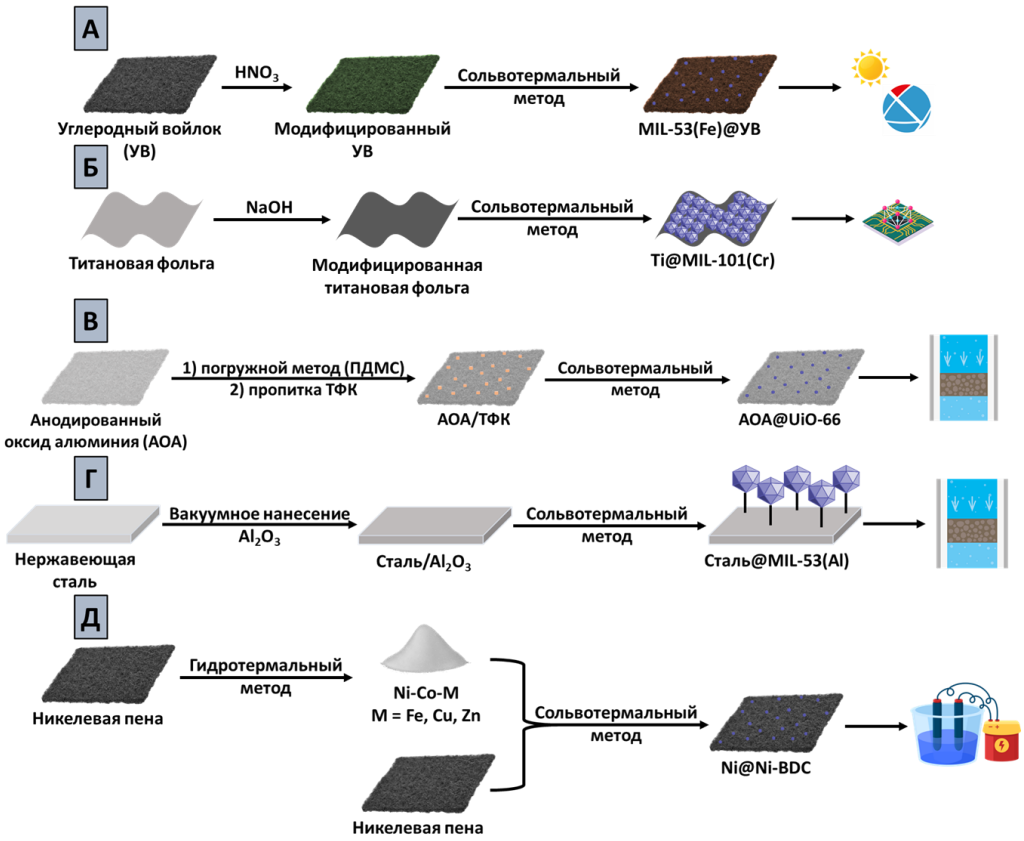
также на поверхности плёнок на основе углеродных нанотрубок (рисунок 11В) [46]. Wang и соавторы в сольвотермальных условиях успешно синтезировали Ni,Co-BDC на поверхности никелевой пены (рисунок 11Г) [47]. Полученный материал использовался в качестве бифункционального электрокатализатора для реакции выделения кислорода, а также для окисления мочевины. Кроме того, данный подход использовался Tarwal и соавторами для получения суперконденсатора на основе Ni-BDC и подложки из нержавеющей стали (рисунок 11Д) [48].



А – Рост MIL-53(Co-Fe) на поверхности никелевой пены [44];
Б – Рост Ni-BDC на поверхности нанопластинок оксигидроксида железа, электрохимически закреплённых на углеродной волокнистой ткани [45];
В – Рост Ni-BDC на поверхности плёнок на основе углеродных нанотрубок [46];
Г – Рост Ni,Co-BDC на поверхности никелевой пены [47]; Д – Рост Ni-BDC на поверхности нержавеющей стали [48]
Рисунок 11 – Формирование ТФ-МОКП сольвотермальным методом на различных поверхностях

Тем не менее, при реализации классического сольвотермального синтеза возникает проблема, связанная с практическим отсутствием контроля толщины, гомогенности и ориентации кристаллитов МОКП. Именно поэтому были разработаны методы, заключающиеся в модификации подложки, что позволяет

существенно влиять на качество образуемых плёнок. Так, в работе [49] поверхность углеродного войлока предварительно обрабатывалась 30 %-ой азотной кислотой для улучшения адгезии в процессе сольвотермального синтеза MIL-53(Fe) (рисунок 12А). Полученный материал успешно зарекомендовал себя в качестве фотокатализатора для разложения красителя Родамина В. Аналогично, с целью увеличения адгезии MIL-101(Cr), в работе [50] авторами проводилась предварительная гидротермальная обработка титановой фольги гидроксидом натрия, которая, дополнительно, позволяла сформировать микроструктуру, позволяющую добиться эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света (рисунок 12Б).



А – Рост MIL-53(Fe) на поверхности модифицированного углеродного войлока [49]; Б – Рост MIL-101(Cr) на поверхности модифицированной титановой фольги [50]; В – Рост UiO-66 на поверхности модифицированного анодированного оксида алюминия [51]; Г – Рост MIL-53(Al) на поверхности модифицированной нержавеющей стали [52]; Д – Двухстадийный рост Ni-BDC на поверхности никелевой пены [53]

Рисунок 12 – Формирование ТФ-МОКП сольвотермальным методом на различных модифицированных поверхностях

Sun и соавторы использовали метод гетерогенного зародышеобразования в процессе сольвотермального роста UiO-66 на поверхности пористых дисков из анодированного оксида алюминия (рисунок 12В) [51]. В данном случае на поверхность подложки предварительно погружным методом наносился слой полидиметилсилоксана (ПДМС), который затем пропитывался раствором терефталатного лиганда (терефталевая кислота (ТФК, H_2BDC)). В результате была получена газоразделительная мембрана для улавливания CO_2 из дымовых газов. Тем не менее, данный подход отличается своей многостадийностью и сложностью. В работе [52] авторы наносили тонкий слой оксида алюминия на макроскопические сетки из нержавеющей стали с использованием вакуумных методов, который в дальнейшем трансформировался в MIL-53(Al) в процессе сольвотермального синтеза. Данный метод позволил получить мембрану для эффективного разделения эмульсий типа масло-вода (рисунок 12Г). Aydemir и соавторы в работе [53] разработали двухстадийный метод сольвотермального выращивания Ni-BDC на поверхности никелевой пены (рисунок 12Д). На первом этапе на никелевой пене формировали наночастицы (НЧ) тройных оксидов (Ni-Co-M, где M = Fe, Cu, Zn) гидротермальным методом. В дальнейшем, полученные соединения физически отделялись от поверхности пены и измельчались. На втором этапе в сольвотермальных условиях проводился рост Ni-BDC в присутствии полученных на первой стадии порошков. В результате был получен катализатор для электрохимического разложения воды (как с выделением кислорода, так и водорода). Несмотря на эффективность данного подхода, к его основным недостаткам относятся многостадийность, длительность, а также, закономерно, энергозатратность.

Стоит отметить, что также проводились исследования по интенсификации данного процесса. Так, в работе [54] авторы использовали сольвотермальный метод, где в качестве источника энергии служили источники инфракрасного (ИК) излучения, для внедрения МОКП на основе церия (Ce-BDC) в матрицу вискозной ткани, предварительно модифицированной четвертичной аммонийной солью (рисунок 13А). Полученный материал позиционируется как многофункциональное текстильное изделие, защищающее от УФ-излучения и обладающее

бактериостатическим эффектом. Julbe и соавторы успешно применяли микроволновое излучение в процессе сольвотермального роста MIL-53(Al) на поверхности керамической пены, предварительно модифицированной слоем оксида алюминия (рисунок 13Б) [55].

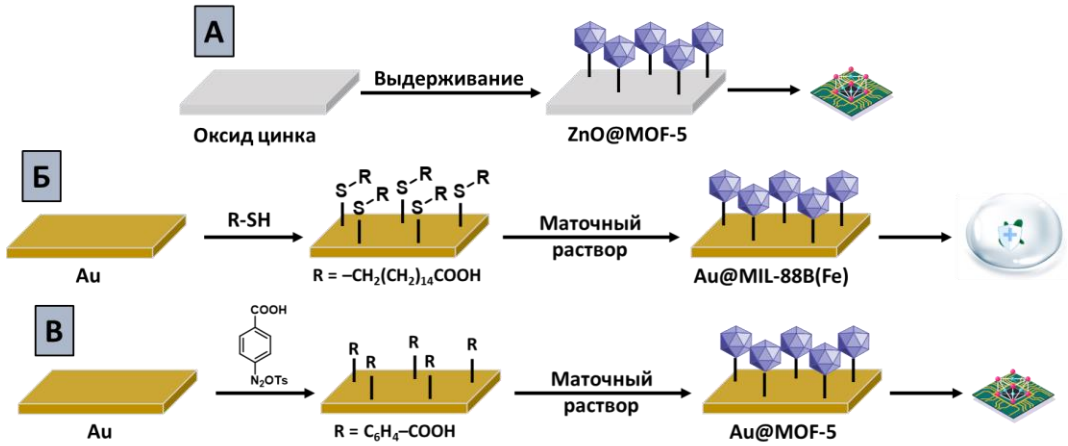


А – Рост Ce-BDC на поверхности вискозной ткани под воздействием ИК-излучения [54]; Б – Рост MIL-53(Al) на поверхности керамической ткани под воздействием микроволнового излучения [55]

Рисунок 13 – Формирование ТФ-МОКП сольвотермальным методом на поверхности под воздействием различных стимулов

Основным достоинством методов кристаллизации МОКП на поверхностях, представленных, как правило, выдерживанием в маточном растворе, являются мягкие условия процесса. Кристаллизация зачастую проходит при комнатных температурах, нехарактерных для сольвотермального подхода. Так, Kazemzad и соавторы успешно иммобилизовали MOF-5 на поверхности плёнок из оксида цинка (включая наностержни, полые/пористые сферы), осаждённых на предметных стёклах или кремниевых пластинках, используя при этом насыщенный раствор терефталатного лиганда (рисунок 14А) [56]. Полученный материал использовался в качестве температурно-зависимого оптического сенсора и УФ-фотодетектора. В работе [57] был предложен метод формирования плёнок MIL-88B(Fe) на поверхности золота, предварительно модифицированного 16-меркаптогексадекановой кислотой, простым выдерживанием в маточном растворе. Полученный материал использовался для адресной доставки и контролируемого высвобождения лекарств (рисунок 14Б). Стоит также отметить, что наша научная группа под руководством

проф. Постникова П.С. активно развивает данное направление. Так, в работе [58] аналогичным предыдущей работе методом был получен материал на основе MOF-5 и предварительно модифицированной диазониевой солью поверхности золота для применения в качестве сенсора для ГКР (рисунок 14В).



А – Рост MOF-5 на поверхности оксида цинка [56]; Б – Рост MIL-88B(Fe) на модифицированной поверхности золота [57]; В – Рост MOF-5 на модифицированной поверхности золота [58]

Рисунок 14 – Формирование ТФ-МОКП методами кристаллизации на различных поверхностях

Несмотря на мягкость условий и широту применения, основным недостатком данных методов является их длительность (в некоторых случаях – несколько дней).

1.1.2 Формирование тонких плёнок имидазолятных МОКП

Имидазолятные МОКП в настоящее время занимают уникальное положение среди существующих каркасных структур вследствие своих уникальных свойств, таких как высокая удельная площадь поверхности и пористость, контролируемый размер пор, а также исключительная термическая и гидролитическая стабильность по сравнению с большинством каркасных структур [59–61]. Структура данных материалов представляет собой трёхмерную пористую сетку, в которой тетраэдрические узлы ионов переходных металлов (как правило, цинка (ZIF-8) или кобальта (ZIF-67)) соединены между собой через имидазолятные мостики под углом

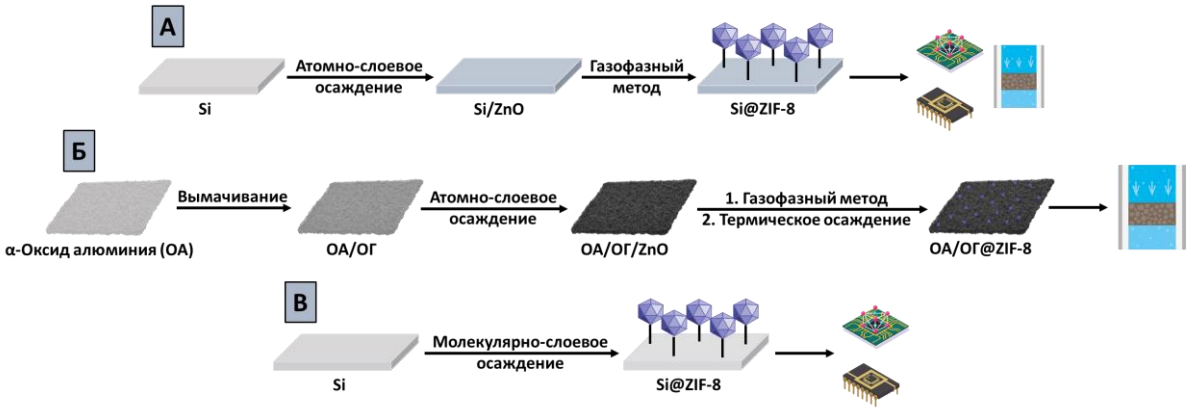
в 145°, что близко к углу связи Si–O–Si в классических неорганических цеолитах [59, 61]. Подобная уникальная структура приводит к тому, что имидазолятные каркасные структуры обладают свойствами как МОКП, так и цеолитов.

Как и в случае ТФ-МОКП, в данном разделе в дальнейшем будут рассмотрены ключевые методы формирования имидазолятных МОКП на различных поверхностях с указанием на их преимущества и недостатки.

Газофазные и парофазные методы

Принципиальная схема иммобилизации имидазолятных МОКП не отличается от приведённой ранее (рисунок 1). По этой причине мы сразу перейдём к примерам применения данных методов для получения конкретных материалов.

В работе [62] авторами был разработан метод химического осаждения из газовой фазы ZIF-8 на поверхности кремния в два этапа (рисунок 15А). На первом этапе проводилось осаждение прекурсора оксида металла (ZnO) на кремниевую подложку с помощью атомно-слоевого осаждения или магнетронного напыления. В дальнейшем нанесённый слой ZnO взаимодействовал с парами 2-метилимидазола (2-MeIm) с образованием плёнок ZIF-8. Полученный материал оказался перспективен для микроэлектроники и сенсорики, а также для адсорбции и разделения газов.



А – Газофазный рост ZIF-8 на поверхности кремниевых пластин [62]; Б – Газофазный рост ZIF-8 с последующим его термическим осаждением на поверхности волокон α-оксида алюминия [63]; В – Газофазное молекулярно-слоевое осаждение ZIF-8 на поверхности кремниевых пластин [64]

Рисунок 15 – Формирование имидазолятных МОКП газофазными и парофазными методами на различных поверхностях

В свою очередь, Eum и соавторы предложили многостадийный метод формирования ZIF-8 на поверхности полых волокон α-оксида алюминия (рисунок 15Б) [63]. На первой стадии проводилась сорбция оксида графена (ОГ) на внешней поверхности оксида алюминия за счёт капиллярных сил и наличия кислородсодержащих групп. Затем, как и в прошлой работе, атомно-слоевым осаждением наносился тонкий слой ZnO с последующей обработкой парами 2-MeIm с формированием тонкой плёнки ZIF-8 на поверхности, играющей роль центра кристаллизации для последующего быстрого термического осаждения МОКП. В результате была получена мембрана для разделения пропан/пропиленовой смеси.

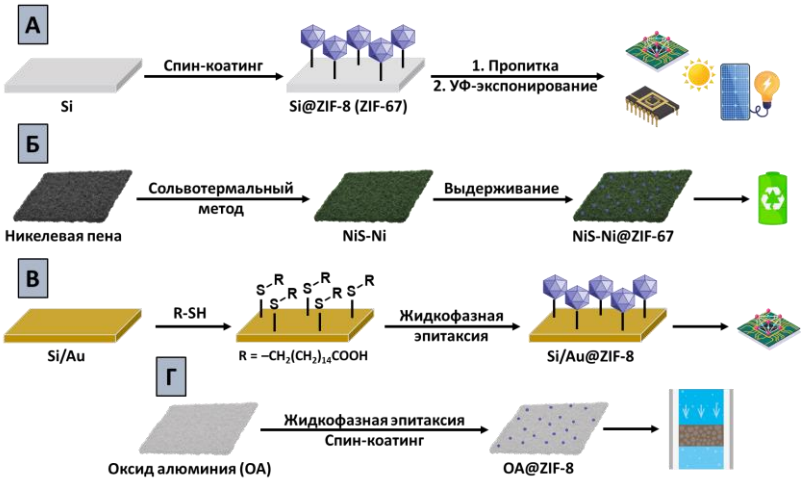
Наконец, в работе [64] авторы использовали метод молекулярно-слоевого осаждения газообразных прекурсоров (диэтилцинка с водой и 2-MeIm) для формирования плёнок ZIF-8 на поверхности кремниевых пластин (рисунок 15В). Данный метод позволил получить материал для микроэлектроники, а также использования в качестве сенсоров для детектирования летучих органических соединений.

Тем не менее, как и в случае ТФ-МОКП, данные методы не отличаются производительностью в силу крайне низкой скорости процессов и многостадийности.

Методы жидкофазного нанесения

В первую очередь стоить рассмотреть капельные-погружные методы. Так, в работе [38] авторы использовали метод спин-коатинга для формирования сплошной плёнки ZIF-8 или ZIF-67 на поверхности кремниевых пластин. Далее, полученный материал подвергался фототравлению через маску для получения специфических паттернов МОКП на поверхности (рисунок 16А). Полученный материал вследствие своей поверхностной структуры перспективен для использования в качестве фотонных сенсоров и светоизлучающих устройств, интеграции в твердотельные дисплеи, а также в микроэлектронике и оптоэлектронике. Medany и соавторы предложили подход к получению суперконденсаторов, заключающийся в выдерживании в суспензии ZIF-67 при постоянном перемешивании в течение нескольких часов в присутствии никелевой

пены, модифицированной сульфидом никеля в сольвотермальных условиях (рисунок 16Б) [65].



А – Нанесение ZIF-8 и ZIF-67 спин-коатингом на поверхность кремниевых пластин [38]; Б – Погружное нанесение ZIF-67 на поверхность никелевой пены, модифицированной сульфидом никеля [65]; В – Формирование ZIF-8 жидкофазной эпитаксией на поверхности золота чувствительных элементов кварцевых весов [66]; Г – Формирование ZIF-8 на поверхности оксида алюминия в результате жидкофазной эпитаксии и спин-коатинга [67]

Рисунок 16 – Формирование имидазолятных МОКП методами жидкофазного нанесения на различных поверхностях

Несмотря на данные примеры, погружные методы отличаются недостатками, присущими всей группе данных подходов – многостадийностью и низкой прочностью полученных плёнок МОКП.

В качестве альтернативы Chang и соавторы использовали метод жидкофазной эпитаксии для послойного нанесения ZIF-8 на поверхности золота чувствительных элементов кварцевых весов. Для этого, как было указано выше для терефталатных МОКП, требовалась процедура предварительной модификации поверхности 16-меркаптогексадекановой кислотой (рисунок 16В) [66]. Данный материал был успешно применён для детектирования углекислого газа при комнатной температуре, что является перспективным для дальнейшего создания энергоэффективных сенсоров для мониторинга качества воздуха в помещениях. Наконец, в работе [67] авторы предложили метод, объединяющий жидкофазную эпитаксию и спин-коатинг (рисунок 16Г). В данном случае осуществлялось

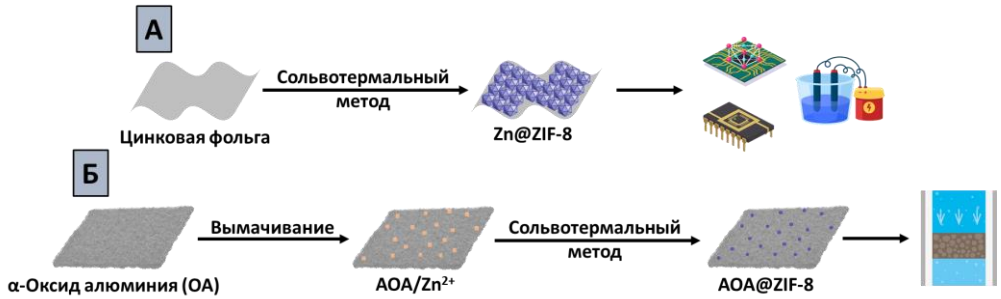
формирование плёнки ZIF-8 на поверхности оксида алюминия с образованием мембраны для разделения бинарной смеси газов H_2/CO_2.

Тем не менее, методы послойного осаждения отличаются теми же недостатками, как и капельно-погружные методы – полученные плёнки МОКП не отличаются прочностью, а разработанные процедуры вряд ли можно назвать производительными.

In situ химический синтез и кристаллизация на подложке

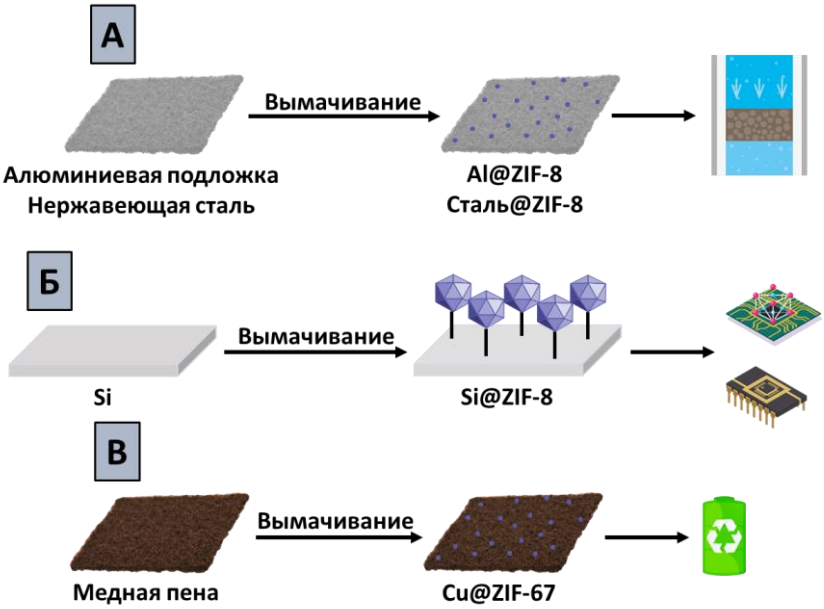
Несколько более успешными методами для иммобилизации МОКП типа ZIF можно считать образование плёнок МОКП в процессе синтеза. В целом, данные подходы реализуются даже более эффективно, чем в случае ТФ-МОКП, что может быть объяснено более мягкими условиями получения ZIF.

Так, в работе [68] авторы использовали классический сольвотермальный метод для получения ZIF-8 на поверхности цинковой фольги (рисунок 17А). В данном случае фольга выступала как в роли подложки, так и дополнительного источника металла, обеспечивающего равномерный рост МОКП. Choi и соавторы также использовали аналогичный метод, но с предварительным вымачиванием пористых дисков α-оксида алюминия в растворе прекурсора металла (рисунок 17Б) [69]. Данных подход за счёт встречной диффузии позволяет вырастить кристаллиты МОКП как на поверхности подложки, так и внутри пор. Полученный материал показал свою эффективность для высокотемпературного разделения смеси H_2/CO_2.



А – Сольвотермальный рост ZIF-8 на поверхности цинковой фольги [68];
Б – Сольвотермальный рост ZIF-8 на поверхности α-оксида алюминия [69]
Рисунок 17 – Формирование имидазолятных МОКП сольвотермальным методом на различных поверхностях

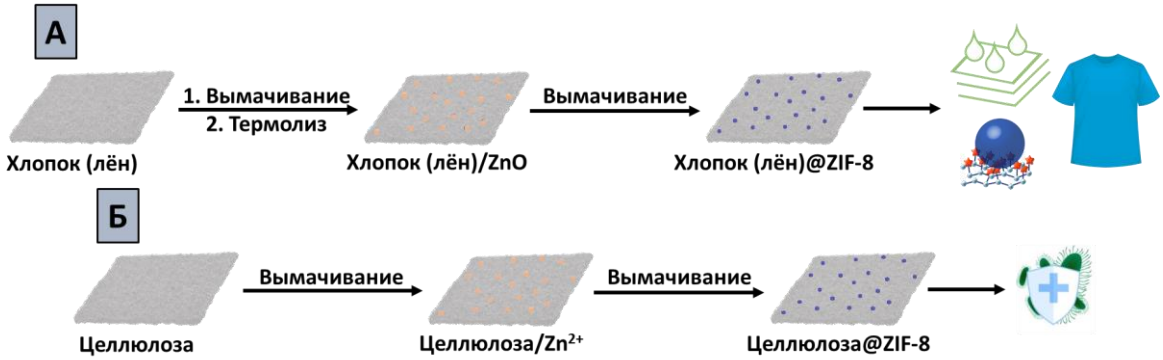
Huang и соавторы уже при комнатной температуре наносили слой ZIF-8 на поверхность сетки из нержавеющей стали, а также на пористые алюминиевые подложки (рисунок 18А) [70]. Данные материалы предназначены, в первую очередь, для разделения эмульсий нефть/вода. В работе [71] авторами аналогичным образом был получен материал на основе кремниевых пластин и ZIF-8 для дальнейшего использования в качестве оптических устройств, сенсоров и модуляторов показателя преломления (рисунок 18Б). Аналогичные методы использовались Safarifard и соавторами для формирования суперконденсаторов на основе ZIF-67 и медной пены (рисунок 18В) [72].



А – Рост ZIF-8 на поверхности алюминиевой подложки и сеток из нержавеющей стали [70]; Б – Рост ZIF-8 на поверхности кремниевых пластин [71];
В – Рост ZIF-67 на поверхности медной пены [72]
Рисунок 18 – Формирование имидазолятных МОКП при комнатной температуре на различных поверхностях

Несмотря на простоту данных подходов, прочность и гомогенность полученного слоя МОКП всё ещё не являются удовлетворительными. Именно по этой причине рядом авторов были разработаны подходы, включающие в себя предварительную модификацию поверхности подложки. Так, в работе [73] авторы предварительно формировали наностержни ZnO на поверхности волокон хлопка и

льна путём их вымачивания в водном растворе ацетата цинка с последующим термическим разложением (рисунок 19А). Погружение модифицированной ткани на несколько часов в раствор, содержащий 2-MeIm, приводил к равномерному росту ZIF-8 на поверхности. Несмотря на эффективное применение полученного материала в качестве адсорбента для вредных газов (аммиака, паров уксусной кислоты, а также углекислого газа) и водоотталкивающей одежды, было показано, что при ускоренных циклах стирки происходит вымывание частиц МОКП с поверхности. Cassani и соавторы в своей работе предварительно вымачивали целлюлозные волокна в растворе ацетата цинка, в результате чего происходило связывание Zn^{2+} с –OH-группами на поверхности подложки (рисунок 19Б) [74]. Последующее перемешивание в растворе лиганда (2-MeIm) приводило к формированию кристаллов ZIF-8. Основное назначение полученного материала заключается в использовании в качестве антибактериальных раневых покрытий.

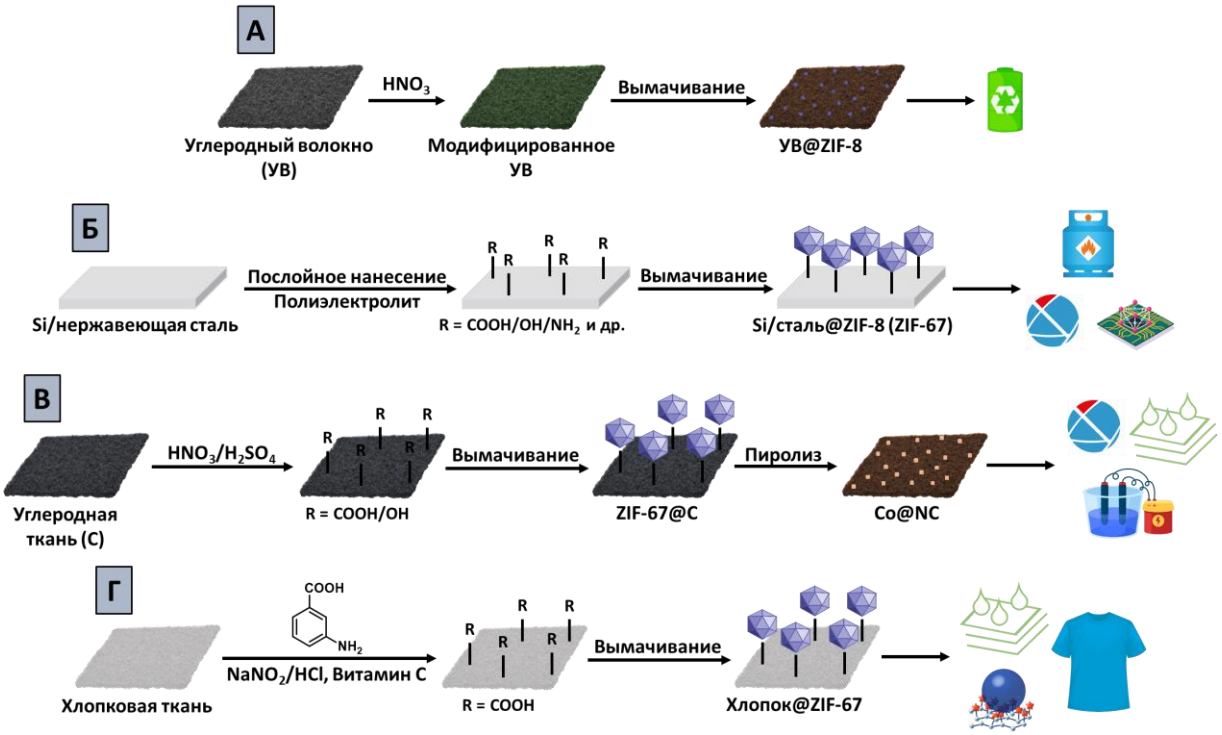


А – Рост ZIF-8 на модифицированной поверхности хлопка и льна [73];
Б – Рост ZIF-8 на модифицированной поверхности целлюлозы [74]

Рисунок 19 – Формирование имидазолятных МОКП при комнатной температуре на различных поверхностях, предварительно модифицированных прекурсорами металла

В свою очередь, Artigas-Arnaudas и соавторы выращивали ZIF-8 при комнатной температуре на поверхности углеродного волокна, предварительно активированного обработкой в концентрированной азотной кислоте с целью увеличения шероховатости и создания дефектов для роста МОКП (центров зародышеобразования) (рисунок 20А) [75]. Данный метод позволил получить электродный материал для твердотельных суперконденсаторов. Более

комплексный подход был представлен в работе [76], в которой кремниевые пластины и подложки из нержавеющей стали поочерёдно погружались в растворы поликатионов и полианионов для формирования различных функциональных групп на поверхности (рисунок 20Б). Затем проводился рост ZIF-8 и ZIF-67 на модифицированных подложках с получением материалов для разделения и хранения газов, катализа, а также в качестве сенсоров.



А – Рост ZIF-8 на модифицированной поверхности углеродного волокна [75]; Б – Рост ZIF-8 и ZIF-67 на модифицированной поверхности кремниевых пластин и нержавеющей стали [76]; В – Рост ZIF-67 на модифицированной поверхности углеродной ткани [77, 78]; Г – Рост ZIF-67 на модифицированной поверхности хлопковой ткани [79]

Рисунок 20 – Формирование имидазолятных МОКП при комнатной температуре на различных модифицированных поверхностях

В работе [77] авторы проводили рост ZIF-67 на поверхности углеродной ткани, предварительно обработанной смесью концентрированных серной и азотной кислот с целью формирования на поверхности кислородсодержащих (–OH и –COOH) функциональных групп, обеспечивающих связывание с ионами кобальта в процессе синтеза (рисунок 20В). В дальнейшем полученный материал

подвергался пиролизу и затем успешно применялся в качестве катализатора в процессах окисления, для очистки сточных вод от антибиотиков и красителей. Аналогичный подход описан в работе [78], в которой полученный материал использовался в качестве электрокатализатора для реакции восстановления кислорода и катода в микробном топливном элементе (рисунок 20В).

Наконец, в работе [79] описан подход, в котором на первом этапе хлопковая ткань пропитывалась водным раствором соли диазония с добавлением витамина С в качестве восстановителя, что приводило к формированию полимерной структуры на поверхности подложки с концевыми –COOH-группами (рисунок 20Г). Затем осуществлялся рост ZIF-67 с получением материала, обладающего широким спектром применения: очистка сточных вод от красителей, антибактериальное покрытие, супергидрофобное покрытие, а также ткань с УФ-защитой. Несмотря на описанную в работе масштабируемость и прочность образуемого покрытия, использование данного метода ограничивается поверхностной химической структурой подложки (в данной работе – наличие реакционноспособных –OH-групп на поверхности).

1.2 Методы и подходы к формированию терефталатных и имидазолятных МОКП на полимерных поверхностях

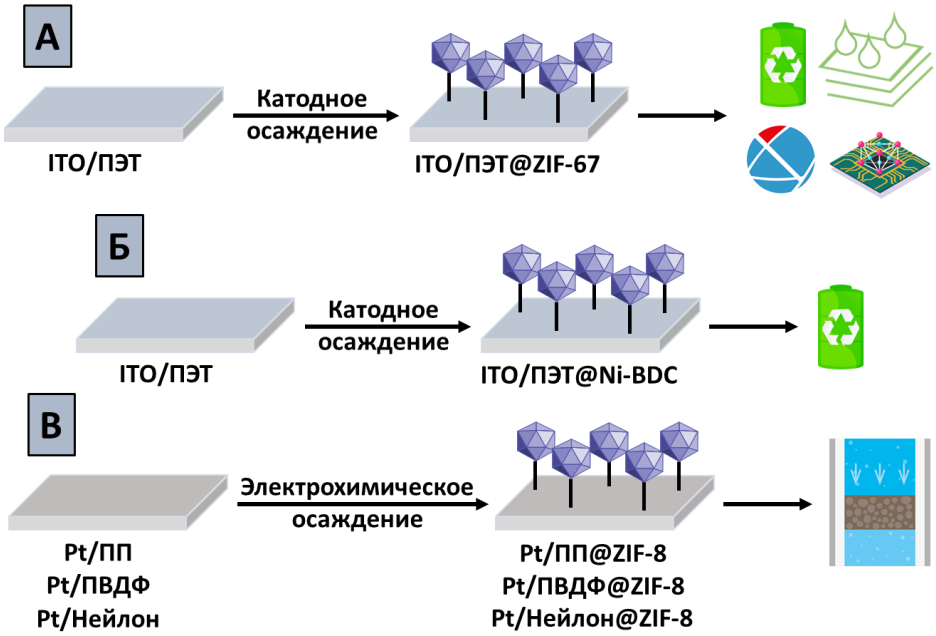
Среди многообразия существующих гибридных материалов с иммобилизованными на поверхности МОКП особое место занимают полимерные носители, сочетающие в себе как гибкость подложки, так и функциональные свойства соответствующей каркасной структуры [7, 80]. Как уже было отмечено ранее, терефталатные и имидазолятные МОКП занимают уникальное место среди существующих архетипов. Именно по этой причине в дальнейшем будут рассмотрены методы формирования исключительно данных каркасных структур на поверхности коммерчески доступных полимеров.

Важно отметить, что, как и в случае имидазолятных МОКП, принципиальная схема иммобилизации на полимерах кардинально не отличается от приведённой на

рисунке 1. Именно по этой причине мы перейдём непосредственно к обсуждению описанных на данный момент в литературе методов и подходов.

Электрохимические методы

По причине того, что полимеры являются диэлектриками, в данном случае, в отсутствии предварительной модификации, как в случае проводящих подложек, формирование МОКП на их поверхности электрохимическими методами является невозможным. Именно поэтому известно лишь несколько примеров формирования подобных МОКП на поверхности полимерных композитов. Так, в работе [81] авторами проводилось катодное осаждение ZIF-67 на поверхности ITO, нанесённого на полиэтилентерефталат (ПЭТ) методом напыления (рисунок 21А). Данный метод открывает возможности для применения полученного материала для адсорбции и детектирования летучих органических соединений, в качестве суперконденсатора, а также в катализе. Аналогичный подход был описан в работе [82] для получения твердотельного суперконденсатора на основе Ni-BDC и ITO/ПЭТ (рисунок 21Б).



А – Рост ZIF-67 на поверхности ITO, напылённого на ПЭТ [81]; Б – Рост Ni-BDC на поверхности ITO, напылённого на ПЭТ [82]; В – Рост ZIF-8 на поверхности ПП, ПВДФ и нейлона-66 с напылённым слоем платины [83]

Рисунок 21 – Электрохимические методы формирования имидазолятных МОКП на поверхности полимеров

Кроме того, в качестве проводника могут быть использованы и металлы платиновой группы. Wang и соавторы разработали метод электрохимической иммобилизации ZIF-8 на поверхности полипропилена (ПП), поливинилиденфторида (ПВДФ), а также нейлона-66 с нанесённым слоем платины (рисунок 21В) [83]. Полученные материалы использовались в качестве мембран для разделения пропилен/пропановой смеси. Как уже отмечалось ранее, основным недостатком данной группы методов является их применимость исключительно к токопроводящим субстратам. Более того, формально мы не можем говорить о прямом нанесении МОКП на поверхность полимера – скорее, в данном случае, суть метода состоит в иммобилизации МОКП на проводящий субстрат.

Методы жидкофазного нанесения

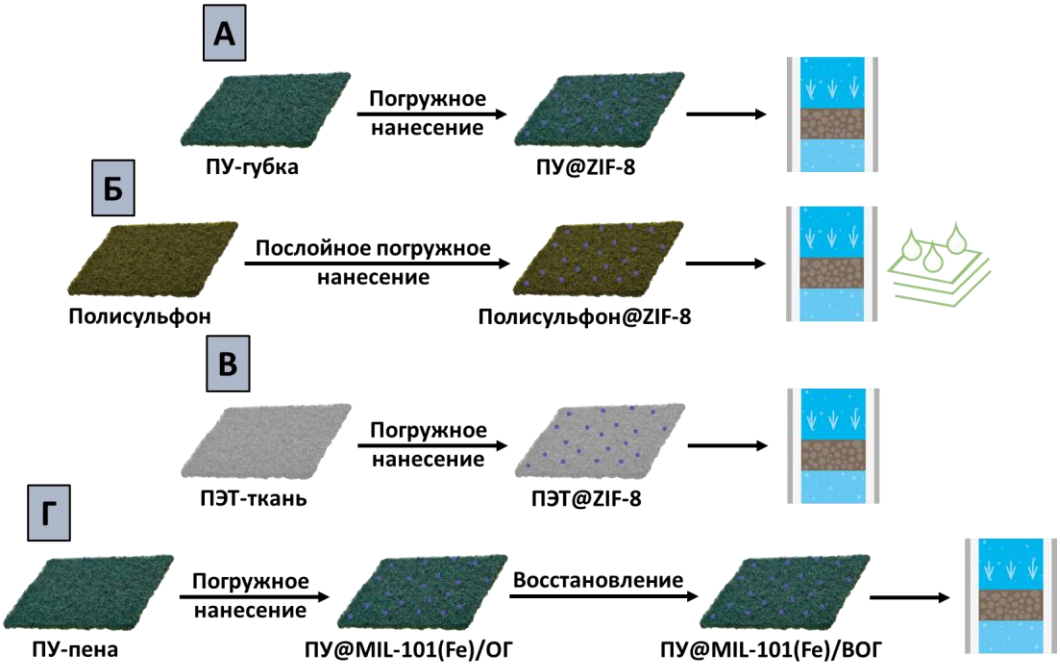
Как и в предыдущем разделе, в первую очередь рассмотрим капельно-погружные методы. В работе [84] авторы предложили подход, заключающийся в нанесении MIL-53(Al) спин-коатингом на поверхность полиимида, предварительно обработанную последовательно щёлочью (раскрытие имидных колец с образованием –COOH/NH_2-групп), $Al(NO_3)_3$ (закрепление ионов алюминия на поверхности) и лигандом (формирование затравочного слоя MIL-53(Al)) (рисунок 22). Полученный материал предназначен для использования в качестве защиты внешних поверхностей космических аппаратов от атомарного кислорода. Очевидно, что к недостаткам данного метода можно отнести его многостадийность.



Рисунок 22 – Нанесение MIL-53(Al) спин-коатингом на обработанную щёлочью поверхность полиамида [84]

В работе [85] авторы использовали простой метод погружения для иммобилизации ZIF-8 на поверхности полиуретановой (ПУ) губки для эффективного разделения модельной смеси нефть/вода и очистки промышленных нефтесодержащих сточных вод (рисунок 23А). Данная группа методов успешно

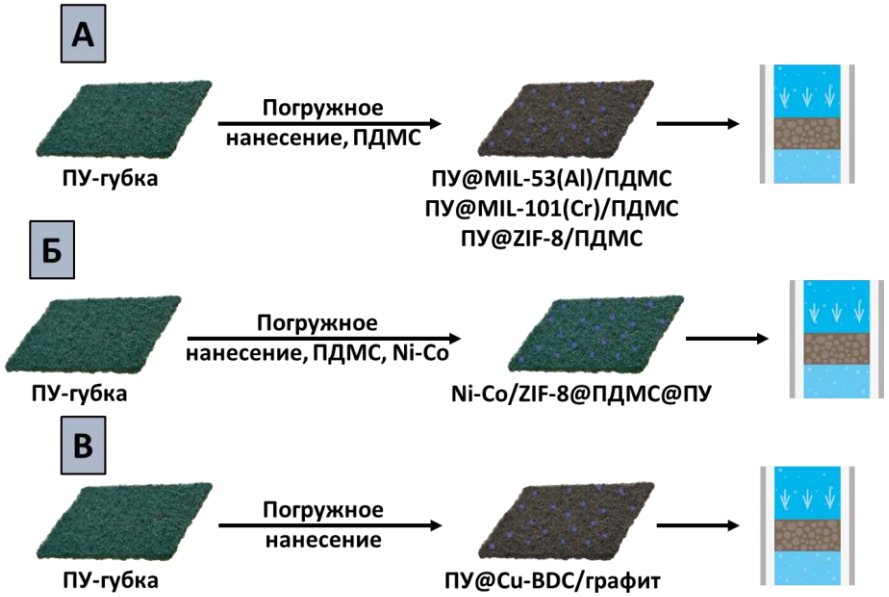
применялась и для нанесения МОКП на другие полимеры. Lei и соавторы успешно нанесли ZIF-8 на ультрафильтрационную мембрану из полисульфона для очистки воды от фенола и красителей, а также её опреснения (рисунок 23Б) [86]. Kim и соавторы в работе [87] разработали метод получения материала на основе полиэстера и ZIF-8 для фильтрации от твёрдых частиц и SO_2 (рисунок 23В). Более сложный композитный материал с использованием данного подхода был получен в работе [88]. В данном случае MIL-101(Fe) и ОГ поочерёдно осаждались на поверхности ПУ-губки (рисунок 23Г). В дальнейшем ОГ на поверхности губки восстанавливался парами гидразингидрата до восстановленного ОГ (ВОГ) с получением целевого материала. Данный материал использовался как для подавления дымобразования при горении, так и для селективного разделения смеси нефть/вода. Собственно, несмотря на простоту, основное проблемой данных методов является низкая адгезия МОКП, что приводит к вымыванию кристаллитов с поверхности и потере функциональных свойств.



А – Нанесение ZIF-8 на поверхности ПУ-губки [85]; Б – Послойное нанесение ZIF-8 на поверхность мембраны из полисульфона [86]; В – Нанесение ZIF-8 на поверхность ПЭТ-ткани [87]; Г – Нанесение MIL-101(Fe) и ОГ на поверхность ПУ-пены с последующим восстановлением до ВОГ [88]

Рисунок 23 – Формирование терефталатных и имидазолятных МОКП на поверхности полимеров погружным методом

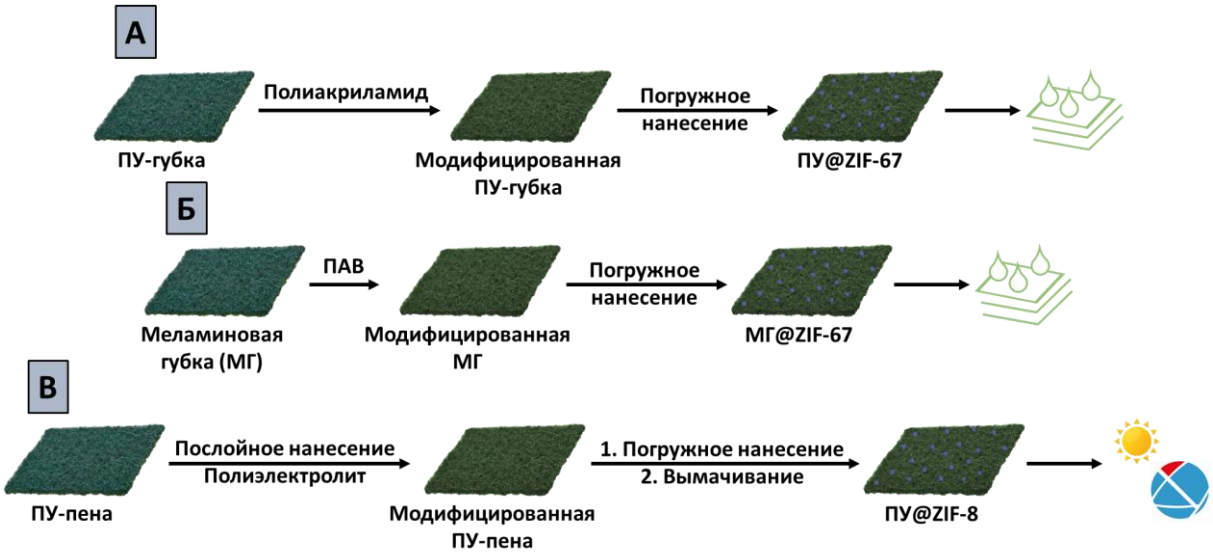
Для решения данной проблемы рядом авторов предпринимались попытки усовершенствовать данный метод. Так, в работах [89–91] авторы погружали ПУ-губку в суспензию, содержащую, помимо MIL-53(Al), MIL-101(Cr) или ZIF-8 соответственно, гидрофобное связующее, – ПДМС (рисунок 24А). Дальнейшее высушивание приводило к образованию прочно связанного композита МОКП на поверхности полимера, что существенно увеличивало адгезию. Данный факт является особенно важным для использования гидрофобного олеофильного материала для селективной очистки воды от нефти, органических растворителей, а также масел. Аналогичным методом наносился слоистый двойной гидроксид Ni-Co и ZIF-8 на ПУ-губку с получением композита, предназначенного для безопасного и высокоэффективного разделения смеси нефть/вода (рисунок 24Б) [92]. Pourjavadi и соавторы использовали акриловую эмульсию для иммобилизации Cu-BDC, а затем и нанографитовых пластин на поверхность ПУ-губки (рисунок 24В) [93]. Полученный материал эффективно сорбировал как различные нефтепродукты, так и масла и органические растворители.



А – Нанесение MIL-53(Al), MIL-101(Cr) и ZIF-8 с ПДМС на ПУ-губку [89–91];
Б – Нанесение слоистого двойного гидроксида и ZIF-8 с ПДМС на ПУ-губку [92];
В – Нанесение Cu-BDC и нанографитовых пластин с акриловой эмульсией на поверхность ПУ-губки [93]

Рисунок 24 – Формирование терефталатных и имидазолятных МОКП в смеси со связующим на поверхности полимеров

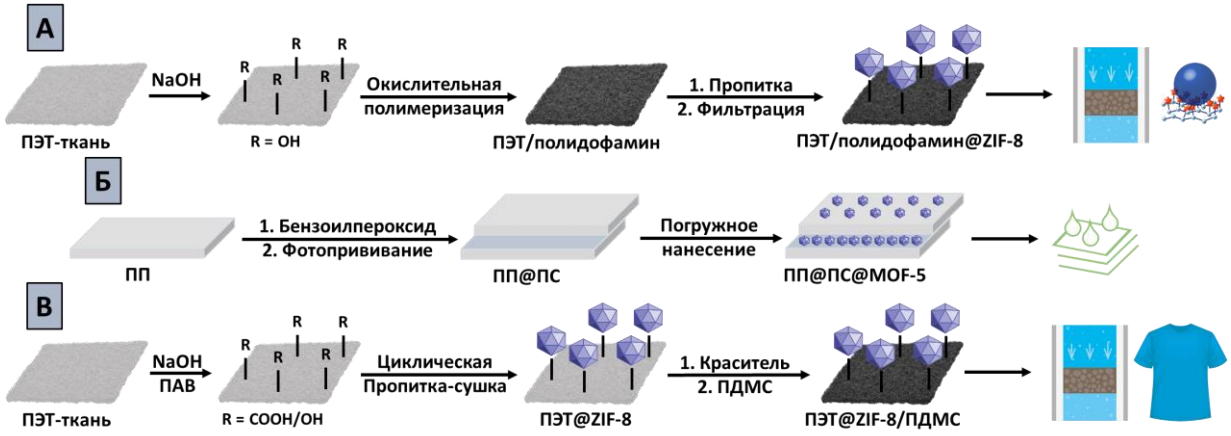
Дальнейшим развитием данного направления является модификация непосредственно полимерной подложки перед нанесением МОКП на её поверхность. В работе [94] Zhao и соавторы предварительно модифицировали ПУ-губку полиакриламидом с последующим нанесением ZIF-67 погружным методом (рисунок 25А). Данный метод позволил получить материал для очистки радиоактивных сточных вод от ионов U^{6+}. Похожий подход был описан в работе [95], в которой меламиновую губку перед нанесением ZIF-67 предварительно погружали в раствор поверхностно-активного вещества с получением сорбента для очистки воды от красителей (рисунок 25Б). Dubas и соавторы в работе [96] предложили метод получения фотокатализатора для очистки и разложения метиленового синего в воде под действием УФ-излучения. В данном случае на ПУ-губку послойно наносились слои соответствующих поликатионов и полианионов с последующим формированием погружным методом затравочного слоя ZIF-8 для дальнейшего вторичного роста МОКП в результате вымачивания подложки в соответствующих прекурсорах (рисунок 25В).



А – Нанесение ZIF-67 на поверхность предварительно модифицированной полиакриламидом ПУ-губки [94]; Б – Нанесение ZIF-67 на поверхность предварительно модифицированной ПАВами меламиновой губки [95]; В – Нанесение ZIF-8 на поверхность предварительно модифицированной полиэлектролитами ПУ-пены [96]

Рисунок 25 – Формирование имидазолятных МОКП на предварительно модифицированной поверхности полимеров

Также рядом авторов были предложены более комплексные подходы. Так, в работе [97] авторы проводили предварительное щелочное травление ПЭТ-волокон для увеличения шероховатости и формирования активных –ОН-групп с последующей окислительной полимеризацией дофамина на поверхности (рисунок 26А). Дальнейшая пропитка волокон суспензией ZIF-8 в ходе вакуумной фильтрации приводили к получению супергидрофобных композитных фильтров для высокоэффективного удаления мелкодисперсных твёрдых частиц из промышленных дымовых газов. В работе [98] был разработан метод получения композитного материала на основе ПП, полистирола (ПС) и MOF-5 для очистки воды от нефти и органических растворителей. В первую очередь авторами проводилась активация ПП бензоилпероксидом для последующей фотопрививки ПС (рисунок 26Б). В дальнейшем полученный материал погружался в суспензию МОКП, при этом данный процесс повторялся 5 раз для формирования плотного и равномерного покрытия.



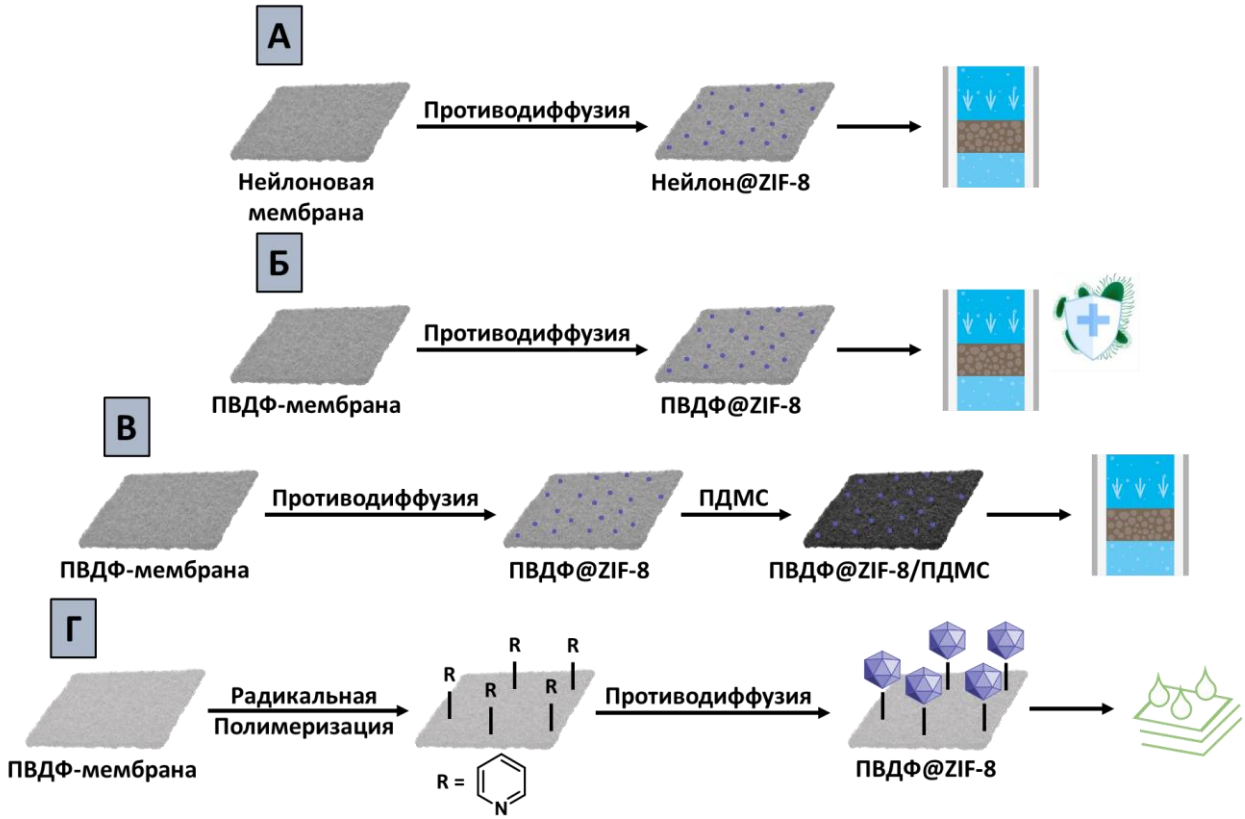
А – Рост ZIF-8 в результате пропитки и вакуумной активации на поверхности ПЭТ-ткани, предварительно обработанной щёлочью с последующей окислительной полимеризацией дофамина [97]; Б – Рост MOF-5 на поверхности композитного материала, представляющего собой фотопривитый ПС между двумя листами ПП [98]; В – Рост ZIF-8 в результате циклической пропитки-сушки на предварительно обработанной щёлочью поверхности ПЭТ-ткани и последующей модификации красителем и ПДМС [99]

Рисунок 26 – Формирование терефталатных и имидазолятных МОКП комплексными подходами на поверхности полимеров

Наконец, в работе [99] Gao и соавторы получили многофункциональный материал на основе полиэстера и ZIF-8 с самоочищающимися свойствами, УФ-защитой, а также способностью к эффективному разделению воды от нефти и различных масел. В первую очередь авторами проводилась щелочная активация ПЭТ для формирования активных –OH и –COOH-групп на поверхности волокон (рисунок 26В). Стоит отметить, что в дальнейшем, вместо традиционного растворного синтеза, проводилась циклическая пропитка-сушка в растворах соответствующих прекурсоров для контролируемого формирования МОКП на поверхности волокон. Последующее вымачивание в растворе слабокислотного красителя и нанесение слоя ПДМС позволили сформировать целевой композитный материал. Несмотря на эффективность описанных подходов, ключевым нерешённым недостатком остаётся их многостадийность.

Для формирования композитов на основе полимеров с иммобилизованными МОКП также активно разрабатывались межфазные подходы. Так, в работе [100] описан метод формирования ZIF-8 на поверхности нейлоновой мембраны при комнатной температуре, заключающийся в противодиффузии соответствующих прекурсоров через мембрану (рисунок 27А). Полученный материал использовался для газоразделения смеси H_2/N_2. Стоит отметить, что данная работа является знаковой, так как в ней впервые была показана принципиальная возможность формирования МОКП на гибких полимерных субстратах. Аналогичный подход был использован для формирования ZIF-8 на поверхности ультрафильтрационной ПВДФ-мембраны (рисунок 27Б) [101], нейлоновой мембраны (рисунок 27А) [102], а также ПВДФ-мембраны с последующим нанесением слоя ПДМС (рисунок 27В) [103]. Полученные материалы успешно зарекомендовали себя для очистки воды от органических растворителей [101], фильтрации белков и в качестве антриобрастающих покрытий [101], для газоразделения смеси H_2/N_2 [102], а также первапорационного разделения смеси этанол/вода [103]. В свою очередь, Qiu и соавторы использовали двухстадийный метод, на первой стадии которого на поверхности ПВДФ-мембраны проводилась радикальная полимеризация с переносом атома для прививки поли-4-винилпиридина, пиридиновые группы

которого служат центрами координации для ионов Zn^{2+} в процессе противодиффузии (рисунок 27Г) [104]. Данный метод позволил получить материал пригодный для очистки радиоактивных сточных вод от радиоизотопов йода I^{129}. Несмотря на простоту данных методов, очевидным образом они подходят исключительно для пористых мембран.



А – Рост ZIF-8 на поверхности нейлоновой мембраны [100, 102]; Б – Рост ZIF-8 на поверхности ПВДФ-мембраны [101]; В – Рост ZIF-8 на поверхности ПВДФ-мембраны с последующей модификацией поверхности ПДМС [103]; Г – Рост ZIF-8 на предварительно модифицированной поверхности ПВДФ-мембраны [104]

Рисунок 27 – Формирование имидазолятных МОКП методом противодиффузии на поверхности полимеров

In situ химический синтез и кристаллизация на подложке

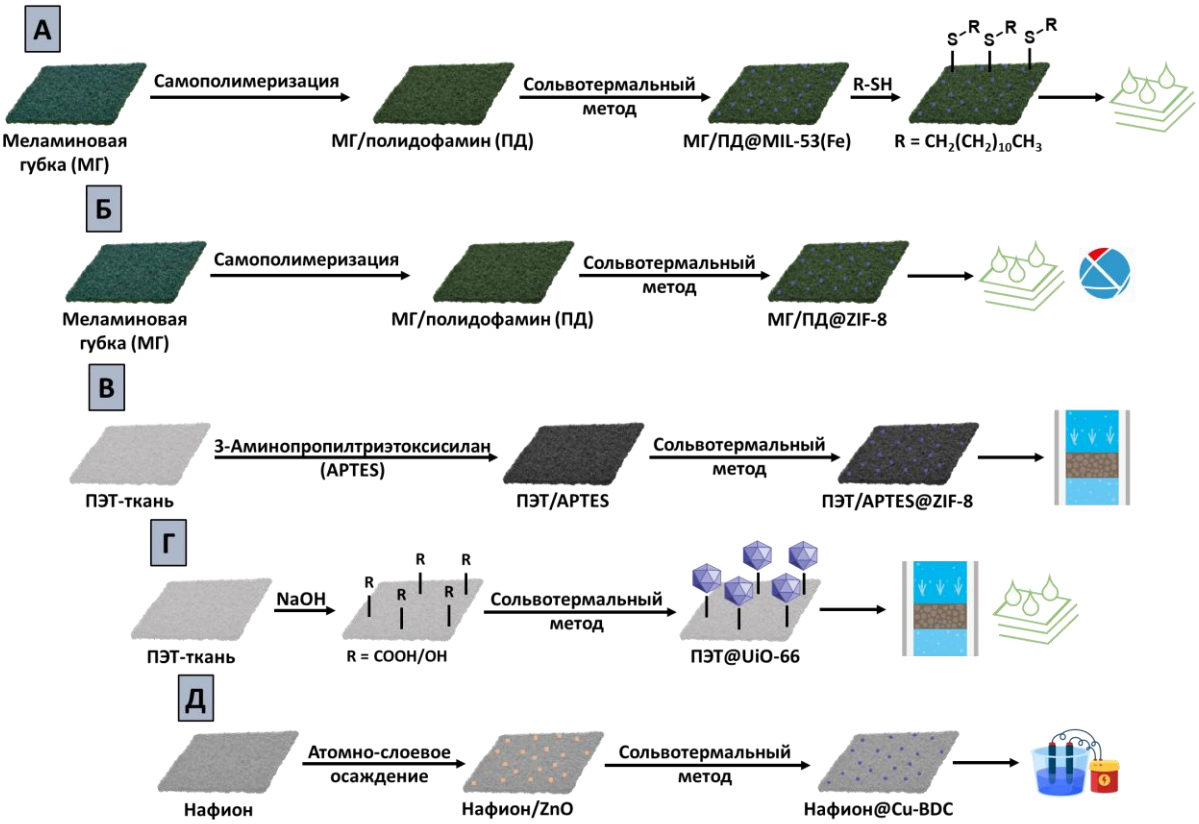
Данная группа методов, включающая в себя образование плёнок МОКП на поверхности в процессе синтеза, успешно реализуется и по отношению к полимерным субстратам. Так, в работе [105] авторами проводилась предварительная обработка полиимидной плёнки раствором КОН для создания функциональных групп на

поверхности (рисунок 28). Последующее допирование ионами Zn^{2+} и рост ZIF-8 в сольвотермальных условиях позволили получить материал для создания мембраны для газоразделения, сенсоров, а также в катализе. Аналогичный метод был использован для получения мембраны на основе полиимидных плёнок различной геометрии для разделения пропан/пропиленовой смеси и ZIF-8/ZIF-67 (рисунок 28) [106].



Рисунок 28 – Формирование ZIF-8 (ZIF-67) в сольвотермальных условиях на предварительно модифицированной поверхности полиимида [105, 106]

Также были разработаны подходы с предварительной модификацией полимерной подложки полимерными связующими для последующего роста МОКП в сольвотермальных условиях. В работе [107] авторы в сольвотермальных условиях выращивали MIL-53(Fe) на поверхности меламиновой губки, на поверхности которой предварительно был сформирован адгезивный слой полидофамина в результате процесса самополимеризации (рисунок 29А). Затем проводилась дополнительная модификация поверхности 1-додекантиолом с получением сорбента для селективной очистки воды от масел и органических растворителей. Аналогичный подход был описан в работе [108], в которой осуществлялся рост ZIF-8 также на поверхности меламиновой губки с получением сорбента для очистки воды от нефти, а также высокоэффективного катализатора в конденсации Кнёвенагеля (рисунок 29Б). Hou и соавторы в качестве связующего использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан для последующего роста ZIF-8 на поверхности ПЭТ-волокон (рисунок 29В) [109]. Основное назначение материала заключалось в его использовании в качестве воздушного фильтра для удаления мелкодисперсных частиц размером меньше 2,5 мкм.

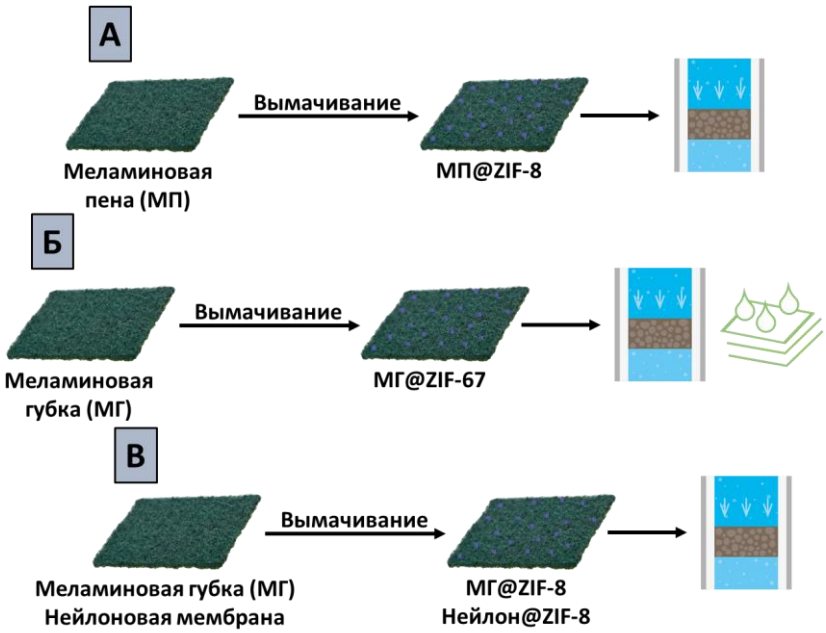


А – Рост MIL-53(Fe) на модифицированной полидофамином поверхности меламиновой губки с последующей функционализацией тиолом [107]; Б – Рост ZIF-8 на модифицированной полидофамином поверхности меламиновой губки [108]; В – Рост ZIF-8 на модифицированной 3-аминопропилтриэтоксисиланом поверхности ПЭТ-ткани [109]; Г – Рост UiO-66 на предварительно обработанной щёлочью поверхности ПЭТ-ткани [110]; Д – Рост Cu-BDC на модифицированной ZnO атомно-слоевым осаждением поверхности нафиона [111]
Рисунок 29 – Формирование терефталатных и имидазолятных МОКП в сольвотермальных условиях на модифицированной полимерной поверхности

Стоит также отметить, что в литературе встречаются подходы без дополнительного использования полимерных связующих, но с предварительной активацией поверхности подложки. В рамках данного направления Yin с соавторами успешно получили тонкую плёнку UiO-66, функционализированную 2-гидроксифосфоноуксусной кислотой, на гидролизованной поверхности ПЭТ-ткани (рисунок 29Г) [110]. В результате был получен материал, одновременно способный как разделять нефтяные эмульсии, так и селективно извлекать ионы гадолиния (Gd^{3+}). В работе [111] авторы использовали весьма интересный подход для формирования Cu-BDC на поверхности нафиона с получением

электрокатализатора для выделения водорода (рисунок 29Д). В данном случае на поверхность нафиона предварительно формировался слой ZnO методом атомно-слоевого осаждения, который, в дальнейшем, в процессе сольвотермального синтеза при взаимодействии с нитратом меди образовывал двойную соль. При контакте с терефталевой кислотой происходило разрушение структуры данной соли и формирование плотной и прочной плёнки МОКП. Несмотря на преимущества данного метода, основными недостатками являются необходимость в дорогостоящем оборудовании, а также длительность стадий синтеза.

Как и в случае формирования имидазолятных МОКП на различных поверхностях в относительно мягких условиях, аналогичные подходы применялись и по отношению к полимерным субстратам. Так, в работе [112] авторы разработали метод получения композитного материала для разделения смеси нефть/вода путём вымачивания меламиновой губки в растворе прекурсоров для синтеза ZIF-8 и последующего лигандного обмена, меняя при этом свойства поверхности (рисунок 30А).

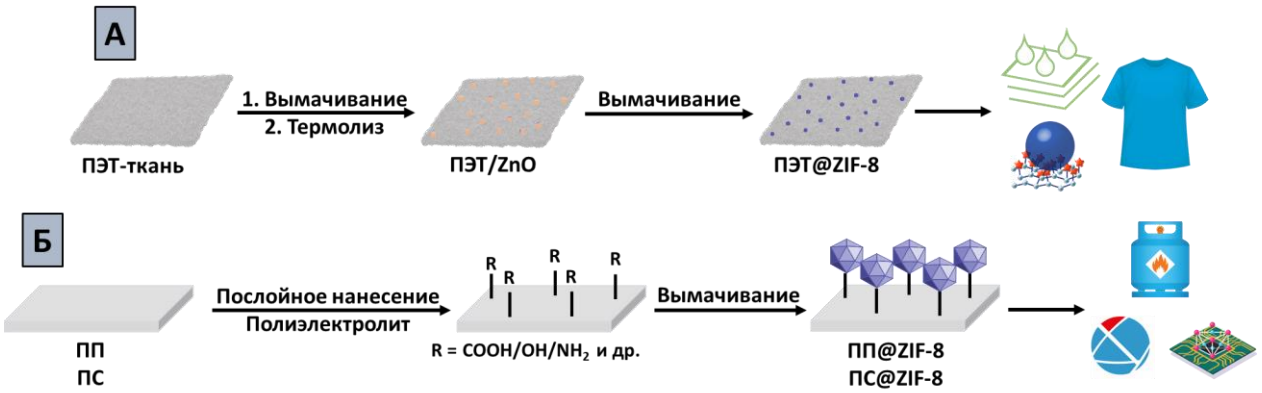


А – Рост ZIF-8 на поверхности меламиновой пены [112]; Б – Рост ZIF-67 на поверхности меламиновой губки [113]; В – Рост ZIF-8 на поверхности меламиновой губки и нейлоновой мембраны [70]

Рисунок 30 – Формирование имидазолятных МОКП при комнатной температуре на поверхности полимеров

Аналогичный подход использовался в работе [113] для получения материала на основе меламиновой губки и ZIF-67, предназначенного для высокоэффективного сбора разливов нефти, поглощения органических растворителей, а также очистки воды от масляных эмульсий (рисунок 30Б). Huang и соавторы в работе [70] аналогичным образом получили ZIF-8 на поверхности меламиновой губки, а также нейлоновой мембраны, получив при этом материал для разделения эмульсий масло/вода, а также сорбции масла (рисунок 30В). Как и в большинстве описанных методов, основным недостатком в данном случае является низкая адгезия МОКП к поверхности подложки.

Для решения вышеописанной проблемы были предложены подходы, в которых полимерная подложка подвергалась предварительной модификации. С этой целью в работе [73] авторы предварительно формировали наностержни ZnO на поверхности ПЭТ-ткани вымачиванием в водном растворе ацетата цинка с последующим термическим разложением (рисунок 31А). Последующее вымачивание в растворе 2-MeIm приводило к равномерному росту ZIF-8 на поверхности. Полученный материал представлял собой сорбент для захвата токсичных газов (аммиака, паров уксусной кислоты, а также углекислого газа) и водоотталкивающей одежды.



А – Рост ZIF-8 на поверхности ПЭТ-ткани, предварительно модифицированной прекурсором металла [73]; Б – Рост ZIF-8 на модифицированной поверхности ПП и ПС [76]

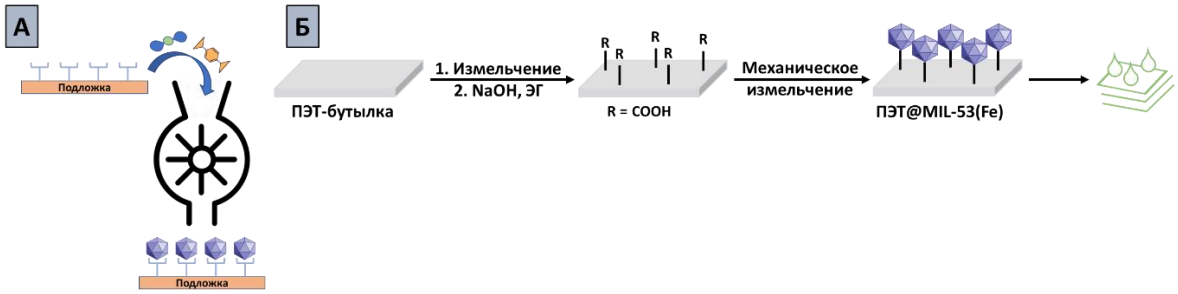
Рисунок 31 – Формирование имидазолятных МОКП на предварительно модифицированной поверхности полимеров

Наконец, в работе [76] авторы представили уникальную стратегию иммобилизации МОКП на различных подложках. В частности, на поверхность ПП и ПС последовательно наносились слои соответствующего полиэлектролита с последующим формированием ZIF-8 (рисунок 31Б). Полученный материал потенциально применим для доставки лекарств, хранения и разделения газов, а также в качестве катализатора и сенсора.

Таким образом, в литературе представлено значительное количество методов и подходов для иммобилизации МОКП на поверхности коммерчески доступных полимеров. Тем не менее, особого внимания и рассмотрения заслуживают работы, в которых в качестве подложки использовались пластиковые отходы.

1.3 Методы и подходы к формированию терефталатных и имидазолятных МОКП на поверхности полимерных отходов

При анализе имеющейся на данный момент литературы было выявлено, что к настоящему моменту известно лишь несколько походов к иммобилизации терефталатных и имидазолятных МОКП на поверхности полимерных отходов, главным образом представленные сольвотермальным методом. Тем не менее, существуют и другие единичные способы получения данных материалов. Так, в работе [114] авторы предложили механохимический метод получения композита на основе ПЭТ-бутылок и MIL-53(Fe) (рисунок 32А), заключающийся в предварительном измельчении и щелочном гидролизе (смесь NaOH и этиленгликоля (ЭГ)) бутылок для формирования –COOH-групп на поверхности и последующем механическом измельчении с нитратом железа и уксусной кислотой с формированием структуры МОКП (рисунок 32Б). В данном случае ПЭТ выполнял как роль носителя MIL-53(Fe), так и источника лиганда. Полученный материал успешно применялся для очистки сточных вод от хинолоновых антибиотиков (энрофлоксацин, норфлоксацин и офлоксацин).



А – Принципиальная схема механохимического подхода; Б – Рост MIL-53(Fe) на предварительно активированной поверхности отходов ПЭТ [114]
Рисунок 32 – Механохимическое формирование ТФ-МОКП на предварительно активированной поверхности полимерных отходов

В работе [115] авторы разработали микроволновой метод синтеза MIL-101(Fe) на поверхности отходов ПЭТ, предварительно гидролизованной смесью NaOH и ЭГ и последующим протонированием HNO_3 (рисунок 33). В результате был получен сорбент для очистки воды от токсичных соединений мышьяка, а также был предложен прототип фильтра для бытового водоочистителя. Тем не менее, массовое производство данных фильтрующих систем сопряжено с серьёзными инженерными трудностями.

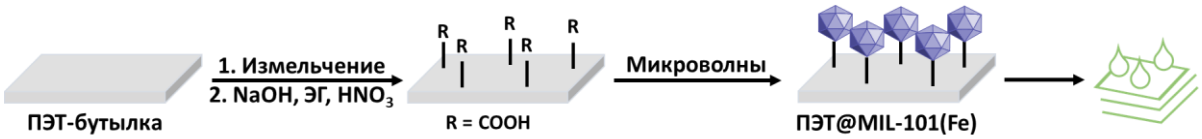
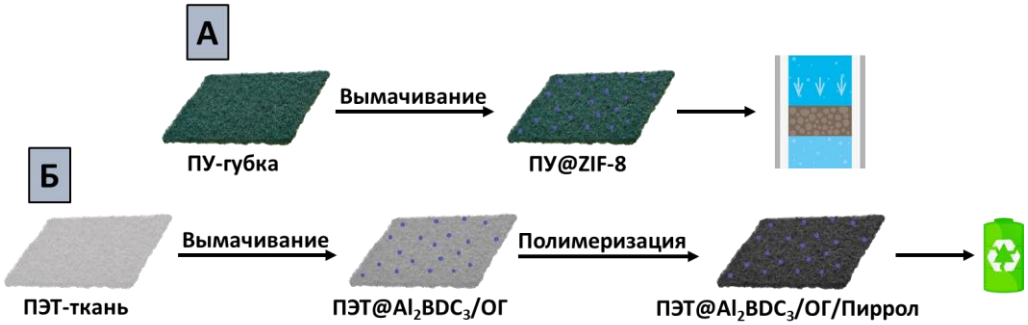


Рисунок 33 – Микроволновой синтез MIL-101(Fe) на предварительно активированной поверхности отходов ПЭТ [115]

В свою очередь, Pervaiz и соавторы предложили метод получения сорбента для эффективного разделения нефти и воды на основе ПУ-губки и ZIF-8 [116]. Данный материал был получен путём обычного вымачивания губки в растворе прекурсоров МОКП (рисунок 34А). В работе [117] авторы предложили более комплексный подход к получению суперконденсатора, заключающийся в вымачивании использованной ПЭТ-ткани в соответствующих растворах прекурсоров $Al_2(BDC)_3$, ОГ и дальнейшей полимеризации пиррола на поверхности (рисунок 34Б). Очевидным недостатком в данном случае является отсутствие предварительной

модификации ПУ и ПЭТ, что сказывается на прочности адгезии МОКП к поверхности подложки и может привести к вымыванию каркаса с поверхности.



А – Рост ZIF-8 на поверхности отходов ПУ [116]; Б – Рост Al_2BDC_3 на поверхности отходов ПЭТ [&]

Рисунок 34 – Формирование имидазолятных и терефталатных на поверхности полимерных отходов в результате вымачивания [117]

В работе [118] Park и соавторы разработали метод, в котором ПУ-губка погружается в суспензию, состоящую из ZIF-8, бентонита и ПДМС, что приводит к формированию композитного материала, пригодного для очистки сточных вод от различных загрязнителей: нефти, масел, органических растворителей, а также красителей (рисунок 35). Несмотря на многофункциональность данного материала, после 5 циклов работы его эффективность снижалась, что может быть связано с отсутствием ковалентной связи между МОКП и подложкой.

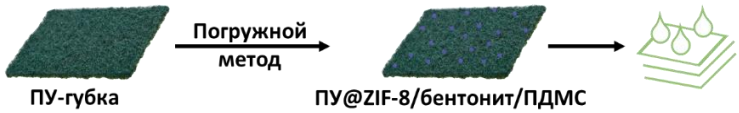
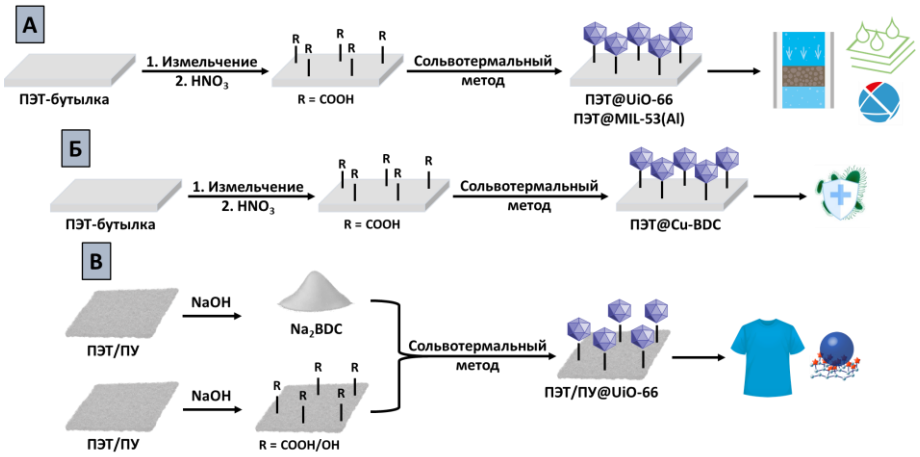


Рисунок 35 – Формирование композита на основе ПУ-отходов, ZIF-8, бентонита и ПДМС погружным методом [118]

Наконец, переходя к сольвотермальным методам, важно упомянуть работу [119], являющейся существенным доказательством концепции «апсайклинга» полимерных отходов. В данном случае авторы осуществили сольвотермальный рост UiO-66 и MIL-53(Al) на поверхности ПЭТ (как нарезанных фрагментов, так и цельных бутылок), предварительно гидролизованной в азотной кислоте

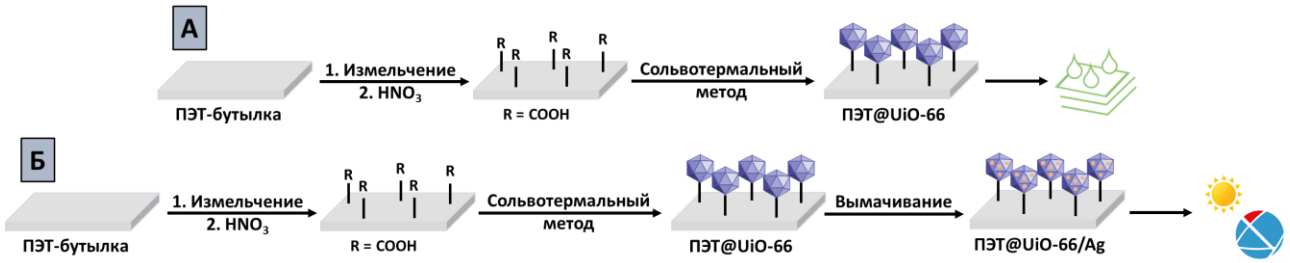
(рисунок 36А). Уникальность данной работы состоит в том, что ПЭТ выступал в качестве источника лиганда, твёрдой подложки, а также в качестве реактора для роста кристаллитов МОКП. Тем не менее, данный процесс требовал существенной доработки, так как проводился в течение длительного времени (до двух недель). В работе [120] Jung и соавторам удалось существенно снизить время синтеза Cu-BDC на гидролизованной поверхности ПЭТ с получением экологически безопасного альгицида (рисунок 36Б). В свою очередь, в работе [121] авторы разработали подход к одновременной модификации отходов смешанных текстильных материалов (ПЭТ и спандекса (ПУ)). На первой стадии проводилась щелочная деполимеризация ПЭТ/ПУ материала с выделением Na_2BDC лиганда, используемого для синтеза UiO-66 (рисунок 36В). В дальнейшем авторами проводилась активация поверхности материала в процессе щелочного гидролиза с формированием –COOH/OH-групп для последующего роста МОКП. В результате было получено супергидрофобное покрытие для текстиля.



А – Рост UiO-66 и MIL-53(Al) в сольвотермальных условиях на предварительно активированной поверхности отходов ПЭТ [119]; Б – Рост Cu-BDC в сольвотермальных условиях на предварительно активированной поверхности отходов ПЭТ [120]; В – Рост UiO-66 в сольвотермальных условиях на поверхности отходов смешанных текстильных материалов на основе ПЭТ и ПУ [121]
Рисунок 36 – Формирование ТФ-МОКП на предварительно активированной поверхности полимерных отходов в сольвотермальных условиях

Важно отметить, что наша научная группа под руководством проф. Постникова П.С. активно развивает данное направление. Так, нами ранее был

разработан подход к формированию UiO-66 на предварительно гидролизованной поверхности ПЭТ (рисунок 37А) [122, 123]. Полученный материал показал свою высокую эффективность для очистки воды от имидаклоприда [122]. Дальнейшим развитием данного направления являлось осаждение НЧ серебра для плазмон-фотокаталитической деградации этил-параоксона в водной среде под действием видимого света (рисунок 37Б) [124].



А – Рост UiO-66 в сольвотермальных условиях на предварительно активированной поверхности отходов ПЭТ [122, 123]; Б – Рост UiO-66 в сольвотермальных условиях на предварительно активированной поверхности отходов ПЭТ с последующим осаждением НЧ серебра [124]
Рисунок 37 – Формирование ТФ-МОКП на предварительно активированной поверхности полимерных отходов в сольвотермальных условиях

Таким образом, необходимо развитие данного направления как с точки зрения создания новых методов и подходов к иммобилизации МОКП, так и расширения ряда полимерных субстратов.

1.4 Лазер-опосредованные трансформации МОКП на различных поверхностях

Как уже упоминалось ранее, в настоящее время активно развивается направление, связанное с карбонизацией МОКП, в том числе и на поверхности материалов, с образованием углеродных гетероструктур (рисунок 38) [125–130]. Полученные функциональные карбонизированные материалы находят применение в различных приложениях, таких как суперконденсаторы [131, 132], а также фототермические [133, 134] и фотоэлектрические устройства [135, 136].

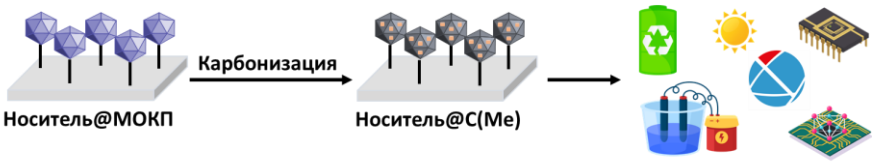
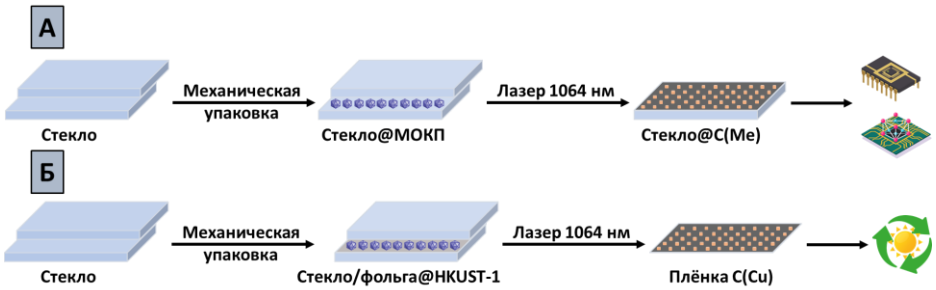


Рисунок 38 – Принципиальная схема карбонизации МОКП на поверхности материалов с образованием углеродных гетероструктур для различного применения

Как правило, карбонизацию обычно проводят путём термического отжига [137, 138], однако данный процесс сопряжён с использованием повышенных температур, что сказывается на энергозатратах. Стоит отметить, что значительный прогресс в данный области был достигнут благодаря использованию лазерного излучения в качестве источника энергии. Так, в работе [139] авторы предложили подход к получению на стекле трёхмерных металлических архитектур, покрытых графеновой оболочкой. Для этого 8 различных МОКП механически помещались между стеклянными пластинами, которые затем подвергались воздействию наносекундного импульсного лазера с длиной волны 1064 нм. Полученные материалы использовались для наноэлектроники, а также в качестве сенсора для ГКР (рисунок 39А).

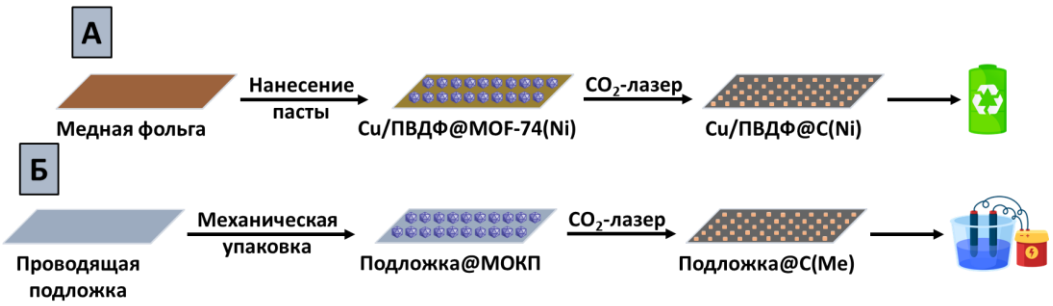


А – Карбонизация 8 различных МОКП между стеклянными пластинами [139];
Б – Карбонизация HKUST-1 между стеклянными пластинами на медной фольге [140]
Рисунок 39 – Лазер-опосредованная карбонизация различных МОКП между стеклянными пластинами с использованием нананосекундного импульсного лазера с длиной волны 1064 нм

Похожий поход был описан в работе [140], в которой медьсодержащий МОКП (HKUST-1) помещался в отверстие в медной фольге, которая затем плотно зажималась между стеклянными пластинами и фиксировалась скотчем, формируя

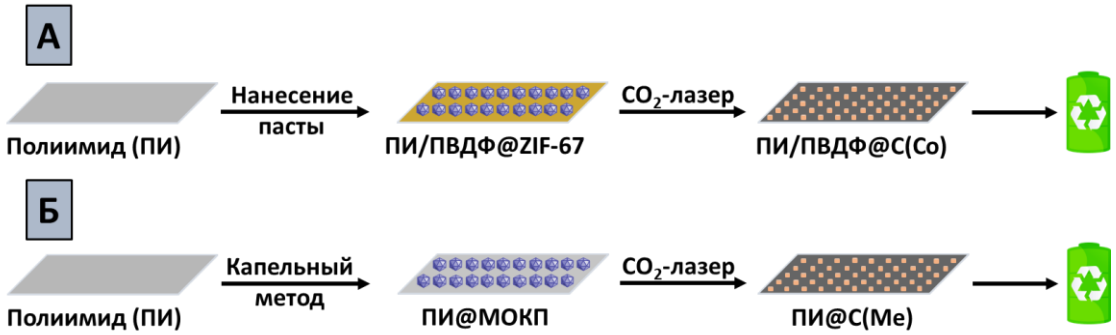
при этом жёсткую сэндвичевую структуру (рисунок 39Б). Последующая обработка наносекундным волоконным лазером (длина волны 1064 нм) приводила к формированию плёнки на основе ультратонких наночастиц меди, покрытых слоями графена, успешно применяющейся для опреснения воды. К основным недостатком в данном случае можно отнести хрупкость получаемых плёнок, а также трудоёмкость механической упаковки порошка МОКП в форму, что затрудняет дальнейшее масштабирование данной технологии.

Lee и соавторы предложили стратегию, согласно которой МОКП на основе никеля (MOF-74(Ni)), смешанный с полимерным связующим ПВДФ, наносился на медную фольгу и затем в инертной атмосфере обрабатывался ИК CO_2-лазером с получением высокоэффективного суперконденсатора в виде пористой графитоподобной плёнки с импрегнированными наночастицами никеля [141] (рисунок 40А). В свою очередь, Zhou с соавторами в работе [142] провели масштабное исследование, в котором 12 различных МОКП насыпались на различные проводящие подложки с последующей обработкой аналогичной предыдущей работе лазерной системой (рисунок 40Б). В результате были получены два высокоэффективных катализатора для электрохимического расщепления воды: на основе MIL-101(Fe) на никелевой пене для реакции выделения кислорода, а также Ni-BDC на никелевой пене для реакции выделения водорода. Ключевым недостатком данной работы является сложность контроля однородности покрытия вследствие ручного нанесения порошков МОКП на подложки.



А – Карбонизация MOF-74(Ni) на медной фольге в инертной атмосфере [141];
Б – Карбонизация 12 различных МОКП на различных проводящих подложках [142]
Рисунок 40 – Лазер-опосредованная карбонизация различных МОКП на различных проводящих подложках с использованием ИК CO_2-лазера

Таким образом, данный метод обладает значительным потенциалом для разработки новых материалов с различными функциональными свойствами, используя МОКП в качестве исходного сырья в мягких и энергоэффективных условиях. Кроме того, концепция лазер-опосредованной карбонизации является перспективной и для обработки полимер-иммобилизованных тонкослойных МОКП. При этом процесс карбонизации может сопровождаться частичным плавлением полимерной матрицы с образованием прочного композита, как было показано в работах [143, 144]. Так, в работе [145] авторы представили метод, согласно которому смесь ZIF-67 и ПВДФ наносилась на полиимидную плёнку с последующей лазерной обработкой импульсным CO_2-лазером с формированием переплетённой многослойной графеновой трубчатой структуры с равномерно распределёнными на них наночастицами кобальта (рисунок 41А). Полученный материал использовался в качестве высокостабильного микросуперконденсатора.



А – Карбонизация ZIF-67 на поверхности полиимидной плёнки [145];
Б – Карбонизация 6 различных МОКП на поверхности полиимидной плёнки [146]
Рисунок 41 – Лазер-опосредованная карбонизация различных МОКП на полиимидной плёнке с использованием ИК CO_2-лазера

Наконец, Zhou и соавторы в работе [146] капельным методом наносили 6 различных МОКП на полиимидные плёнки для последующей обработки ИК CO_2-лазером (рисунок 41Б). Подобная обработка позволила сформировать на поверхности подложки графеновые сетки с импрегнированными наночастицами соответствующих металлов. В данном случае основное применение полученных материалов заключалось в создании микросуперконденсаторов для носимой

электроники. Тем не менее, серьёзные вопросы вызывает механическая прочность и равномерность образованных слоёв из-за отсутствия ковалентной связи между МОКП и подложкой до карбонизации.

Важно отметить, что ПЭТ, благодаря своей гибкости и прочности, в настоящее время приобрёл особую актуальность в контексте лазер-индуцируемых превращений на поверхности. Ранее было показано, что он может применяться в качестве подложки для создания суперконденсаторов [147], а также гибкой электроники, фотосенсоров, датчиков давления и умной одежды [144, 148–150], таких как накожные биоэлектроды [151] датчики дыхания/газа, флексоры и датчики электрической активности кожи [143].

Таким образом, получение графеноподобных функциональных материалов в результате лазер-опосредованной карбонизации тонких плёнок МОКП на поверхности ПЭТ является перспективным и важным направлением, требующем создания и развития новых методов и подходов.

Глава 2 Функциональная переработка (апсайклинг) как инновационный подход к утилизации пластиковых отходов

Период середины XIX и начала XX века смело можно считать веком полимеров, во многом определяющий современное состояние науки, техники, медицины и ежедневной жизни человека в целом. Однако повсеместное их использование очень быстро привело к новой проблеме, связанной с утилизацией, рециклизацией и повторным использованием данных продуктов химической технологии. В настоящее время неправильное обращение с изделиями полимерной промышленности привело к загрязнению окружающей среды, поскольку время их разложения значительно превышает срок эксплуатации. Так, например, в 2019 году объём накопленных полимерных отходов уже составлял порядка 355 млн тонн [152]. Кроме того, данная проблема существенно усугубилась в период пандемии COVID-19: резко выросли объёмы одноразовых масок, перчаток, защитных покрытий, упаковки от доставки еды и товаров. По оценкам, только за 2021 год объём «пандемийного» пластика достиг 11 млн тонн [153]. В связи с этим прогнозы на будущее выглядят откровенно тревожно – к 2050 году годовое образование полимерных отходов может вырасти до 1100 млн тонн [154].

При этом, как отмечается в [155], реально перерабатывается менее 10 % всего пластика, и именно это делает проблему столь острой. Важно отметить, что за последние годы вышло немало обзорных работ, в которых системно рассматриваются вопросы идентификации, сортировки и разделения полимерных потоков, а также экологические и экономические аспекты переработки [156–160]. Тем не менее, переломить тенденцию к накоплению отходов и одновременно вывести переработку полимеров на экономически оправданный уровень можно только через разработку и внедрение новых экспериментальных методов и подходов.

Именно поэтому, в том числе и с позиции физической химии, весьма привлекательным и перспективным выглядит направление, связанное с поверхностными трансформациями полимерных отходов, в том числе с использованием МОКП. Как было показано в прошлом разделе, данный подход

позволяет трансформировать вторичный пластик в новые функциональные материалы – например, в эффективные сорбенты или катализаторы. Строго говоря, с точки зрения концепции устойчивого развития это означает реальный шаг к экономике замкнутого цикла за счёт реализации физико-химических процессов, проходящих на поверхности материалов. В контексте зелёной экономики такой подход также имеет очевидные плюсы: поверхностная модификация требует заметно меньше энергии по сравнению, например, с деполимеризацией, а также она снижает потребность в добыче первичного сырья, что в итоге делает переработку экономически оправданным процессом.

В результате проведённого нами литературного анализа мы обнаружили, что к настоящему моменту накоплено уже значительное число работ, так или иначе затрагивающих трансформации на поверхности полимеров. При более тщательном их рассмотрении мы пришли к выводу, что фактически имеем дело со сложившейся научной методологией, которая до сих пор не получила ни собственного названия, ни чёткого ряда признаков, по которым её можно было бы выделить и описать. Именно по этой причине данное диссертационное исследование было начато с формализации новой концепции функциональной переработки (или апсайклинга) полимерных отходов, чему и будет посвящена данная глава.

2.1 Формализация концепции функциональной переработки

Как правило, любая методология оформляется в самостоятельное научное направление лишь тогда, когда для неё сформулированы границы и опознавательные признаки. В контексте переработки полимерных отходов они позволят чётко разграничить между собой методы химической и функциональной переработки.

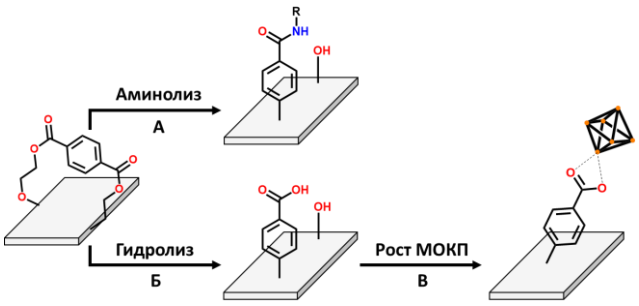
Характер воздействия на поверхность полимера

Одним из ключевых критериев анализируемых процессов является характер воздействия на поверхность полимера. Существует три группы методов, кардинальным образом отличающиеся по своей природе: химические, физические и биологические (рисунок 42).



Рисунок 42 – Принципиальная схема различных видов воздействия на поверхность полимерного отхода

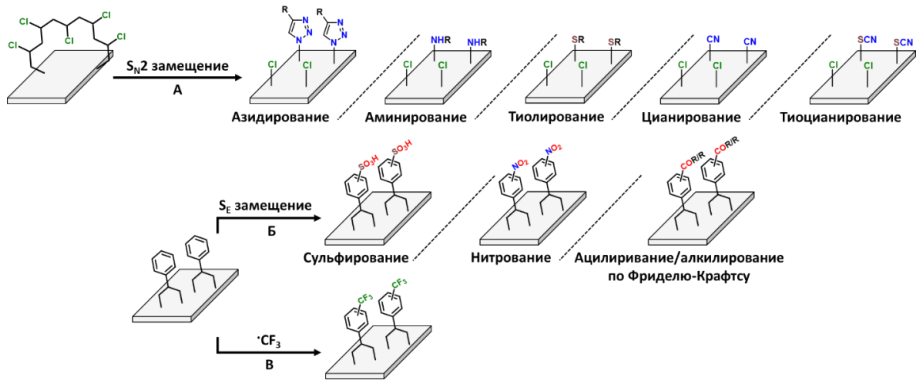
Говоря о химических подходах, в первую очередь стоит отметить их широкое разнообразие. Так, например, аминолиз отработанных ПЭТ-бутылок соответствующим амином (например, этилендиамином) затрагивает лишь сложноэфирные группы поверхности, сохраняя при этом исходную структуру остального объёма подложки (рисунок 43А) [161–167]. Как уже отмечалось ранее в предыдущей главе, частичный гидролиз ПЭТ формирует на поверхности карбоксильные группы (рисунок 43Б), которые служат реакционными центрами для роста UiO-66, Al_2BDC_3 и MIL-53(Al) на поверхности (рисунок 43В) [117, 119, 122–124].



А – Аминолиз поверхности [161–167]; Б – Гидролиз поверхности; В – Рост МОКП на активированной поверхности [117, 119, 122–124]
Рисунок 43 – Химическая функционализация поверхности ПЭТ

В случае же поливинилхлорида (ПВХ) новые функциональные группы вводятся в результате нуклеофильного замещения атома хлора (азидированием, аминированием, тиолированием, цианированием или тиоцианированием) без разрыва основной полимерной цепи (рисунок 44А) [168–180]. Как правило, для ПС проводят электрофильное замещением по фенильным кольцам (сульфирование,

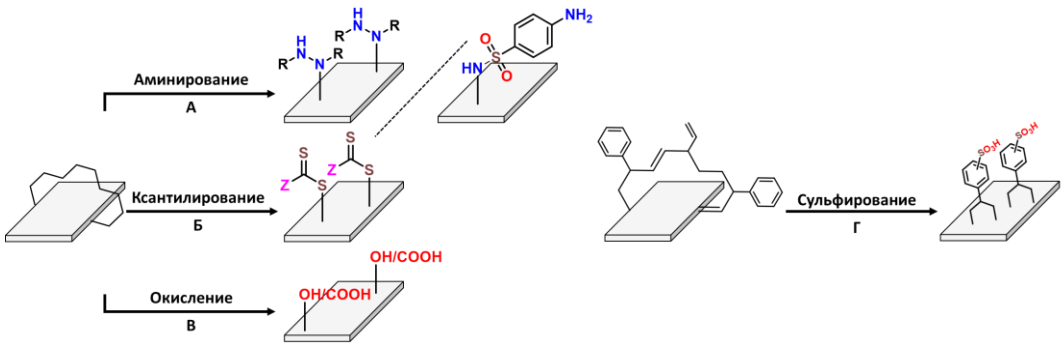
нитрование, ацилирование или алкилирование по Фриделю-Крафтсу) (рисунок 44Б) [181–192] или радикальным трифторметилированием цепи, которое также не приводит к её деструкции (рисунок 44В) [193, 194].



А – Нуклеофильное замещение атома хлора на поверхности ПВХ [168–180]; Б – Электрофильное замещение по фенильным кольцам на поверхности ПС [181–192]; В – Радикальное трифторметилирование на поверхности ПС [193, 194]

Рисунок 44 – Химическая функционализация поверхности ПВХ и ПС

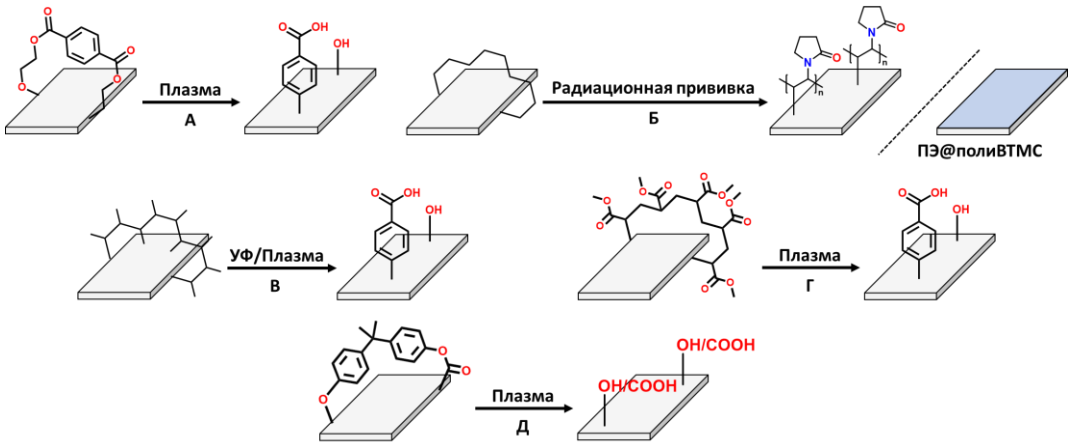
Даже для инертных полиолефинов и относительно инертной резины модификация идёт в сравнительно мягких условиях: прививка нитренов и серосодержащих групп по С–Н-связям в результате аминирования (рисунок 45А) [195–197] или ксантилирования (рисунок 45Б) [198], каталитическое окисление комплексами Ni, Rh и Ru (рисунок 45В) [199–201], сульфирование ароматического кольца резины (рисунок 45Г) [202, 203].



А, Б, В – Аминирование [195–197], ксантилирование [198] и окисление [199–201] поверхности полиолефинов соответственно; Г – Сульфирование ароматических колец на поверхности резины [202, 203]

Рисунок 45 – Химическая функционализация поверхности полиолефинов и резины

В результате использования физических методов и подходов, таких как обработка плазмой (кислородной, азотной, воздушной), УФ-облучение, облучение γ-лучами и электронными пучками, на поверхности происходит либо генерация гидроксильных и карбоксильных групп, либо инициирование полимеризации. Так, например, в литературе описана плазменная активация ПЭТ (рисунок 46А) [204–207], радиационная прививка N-винилпирролидона и винилтриметоксисилана (ВТМС), на полиэтилен (ПЭ) (рисунок 46Б) [208, 209], а также диметиламиноэтилметакрилата на ПЭ/ПП-волокна [210], УФ- и плазменная обработка ПП-масок (рисунок 46В) [211–213], модификация полиметилметакрилата (ПММА) (рисунок 46Г) [214–216] и поликарбоната (рисунок 46Д) [217–222]. Как правило, физическое воздействие в данном случае нередко служит лишь первой стадией последующей химической модификации, как, например, в случае плазменно-инициированной полимеризации глицидилметакрилата на ПЭ/ПП-волокнах [223].



А – Плазменная модификация поверхности ПЭТ [204–207]; Б – Радиационная прививка на поверхности ПЭ [208, 209]; В – УФ- и плазменная обработка поверхности ПП [211–213]; Г – Плазменная модификация поверхности ПММА [214–216]; Д – Плазменная модификация поверхности поликарбоната [217–222]
Рисунок 46 – Физическая функционализация поверхности ПЭТ, ПЭ, ПП, ПММА и поликарбоната

Биологические и биогенные подходы представлены в литературе скромнее, но подчиняются той же логике: модификация хитозаном, полидофамином, нанокристаллической целлюлозой, ферментами и белками проводится в мягких условиях и не требует деструкции основной полимерной цепи (рисунок 47) [224–229].

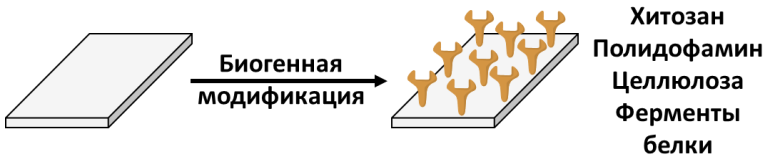


Рисунок 47 – Биогенная функционализация поверхности полимеров [224–229]

Важно отметить, что перечисленные методы имеют под собой несколько общих признаков. Все они реализуются либо в растворе полимера, что приводит к химической трансформации основной цепи без её разрыва, либо непосредственно на поверхности гранул или изделия, что позволяет трансформировать лишь поверхностные полимерные цепи. При этом, в отличие от химических процессов деструкции полимеров, основная цепь остаётся неизменной в основной массе полимера. Наличие данных признаков позволяет однозначно выявить первые два ключевых принципа формальной концепции функциональной переработки (или апсайклинга):

1) использование химических, физических и/или биологических методов для химической трансформации полимерной цепи или модификации поверхности полимера без существенного разрушения основной полимерной цепи;

2) в процессе функциональной переработки большая часть полученного материала представляет собой полимерные отходы с сохранением первичных полимерных цепей.

Инструментальное подтверждение формирования функциональных групп

Не менее важным критерием является обязательное инструментальное подтверждение введения новых функциональных групп, что и наблюдалось в рассмотренных работах. В данном случае базовыми являются ИК-спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФэС), встречающиеся в подавляющем количестве работ. Так, для ПММА появление гидроксильных и карбоксильных групп после гидролиза или плазменной активации контролировали не только по изменению краевого угла смачивания, но и ИК-спектроскопией, РФэС и вторично-ионной масс-спектрометрией (ВИМС) [230–237]. В случае поликарбоната успешность протекания процесса сульфирования доказывали появлением соответствующих S 2p пиков на РФэС-спектрах [238], а для ПЭТ, при катализируемом

золотом гидроарилировании, корреляциями данных ИК-спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [239].

В случае растворимых полимеров набор методов существенно расширяется: для ПС и его производных объёмную модификацию изучали методами ЯМР-спектроскопии, а поверхностную – ИК-спектроскопией, РФэС, а также сканирующей электронной микроскопией с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС) [182, 185–192, 240]. Для ПЭ картина зеркально иная: ограниченная растворимость сужает арсенал до поверхностно-чувствительных методов (ИК-спектроскопия и РФэС), тогда как ЯМР и ГПХ подключаются лишь при постполимеризационной модификации цепей, чтобы отследить изменения молекулярно-массового распределения и химического строения [199–201]. Та же логика характерна и для резин: из-за плохой растворимости авторы ограничиваются ИК-спектроскопией и РФэС в сочетании с элементным анализом [202, 203, 241].

Наконец, в гибридных композитах подтверждения требует не только сам факт наличия функциональных групп, но и структуры привитого слоя. Так, при выращивании МОКП на поверхности ПЭТ обязательным методом служит рентгеновский дифракционный анализ (РФА), подтверждающий кристалличность фаз UiO-66, Al_2BDC_3 и MIL-53(Al) [117, 119, 122–124]. В случае же ПП и ПУ достаточным оказывается использования РФА и элементного анализа в дополнении к РФэС, ИК-спектроскопии и ЭДС [242–251].

Анализ данных литературных источников позволяет выявить и следующий принцип функционального апсайклинга:

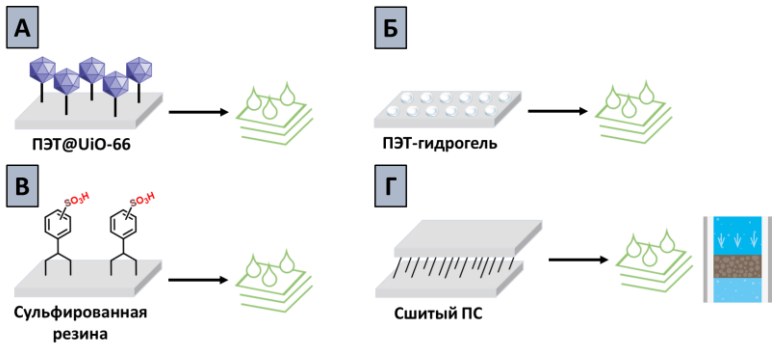
Наличие дополнительных функциональных групп должно быть подтверждено по крайней мере одним аналитическим спектроскопическим методом.

На самом деле, вполне очевидно, что для столь сложных физико-химических превращений, особенно в случае поверхностной модификации, использование одного метода является недостаточным. Однако комплекс спектроскопических методов, позволяющих детально изучить структуру и состав поверхностных слоев, позволяет смело отнести данную область переработки полимерных материалов к

важнейшей области физической химии, представляющей особую важность для будущего развития технологий.

Новые свойства и добавочная стоимость полученных материалов

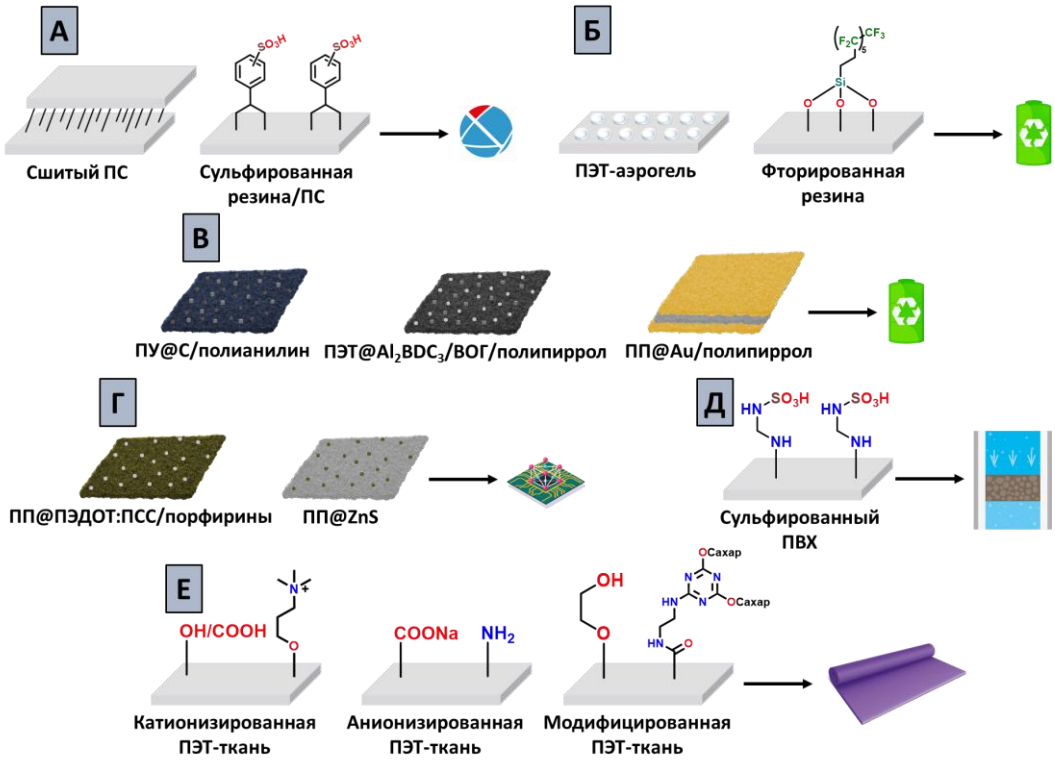
Строго говоря, практически все работы, связанные с функциональной переработкой, ставят перед собой целью получение материала, обладающего той или иной прикладной функцией. В данном контексте сорбционные процессы представляют собой наиболее наглядное и традиционное применение. Так, было показано, что ПЭТ с выращенным на поверхности UiO-66 эффективно очищает воду от имидаклоприда и, благодаря высокой проницаемости, пригоден для работы в колонных аппаратах с неподвижным слоем (рисунок 48А) [122]. ПЭТ-гидрогель, полученный в результате аминолиза поверхности, удаляет анионный краситель конго красный с ёмкостью около 500 мг/г (рисунок 48Б) [166]; сульфированная крошка из отработанных шин извлекает метиленовый синий, метиловый оранжевый и тетрациклин с ёмкостями 833 мг/г, 588 мг/г и 303 мг/г, превосходя активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен и даже MOF-235 (рисунок 48В) [202]. Сшитый отработанный ПС захватывает CO_2 (до 11 ммоль/г при 10 бар) на уровне цеолитов и отдельных МОКП (рисунок 48Г) [183, 184, 252, 253], а также разделяет O_2/N_2 эффективнее силикагеля и цеолитных адсорбентов (рисунок 48Г) [254].



А – Сорбент для имидаклоприда на основе ПЭТ и UiO-66 [122]; Б – Сорбент для конго красного на основе ПЭТ-гидрогеля [166]; В – Сорбент для метиленового синего, метилового оранжевого и тетрациклина на основе сульфированной резины [202]; Г – Сорбент для CO_2 [183, 184, 252, 253] и мембрана для разделения O_2/N_2 [254] на основе сшитого ПС

Рисунок 48 – Функциональные материалы на основе отработанных ПЭТ, резины и ПС

Однако применение данных материалов не ограничивается лишь сорбцией: из полимерных отходов также успешно получают кислотные катализаторы для конверсии биомассы и синтеза биодизеля (рисунок 49А) [185, 187, 255], трибоэлектрические наногенераторы (рисунок 49Б) (67,7 В у аэрогеля из ПЭТ [256] и 265 В у фторированной резины достаточно, чтобы напрямую питать 100 светодиодов [257]), гибкие суперконденсаторы (рисунок 49В) [117, 258, 259], сенсоры летучих соединений (рисунок 49Г) [260, 261], мембраны (рисунок 49Д) [262] и текстиль, окрашиваемый в одну стадию и выдерживающий многократные стирки (рисунок 49Е) [161, 164, 207].

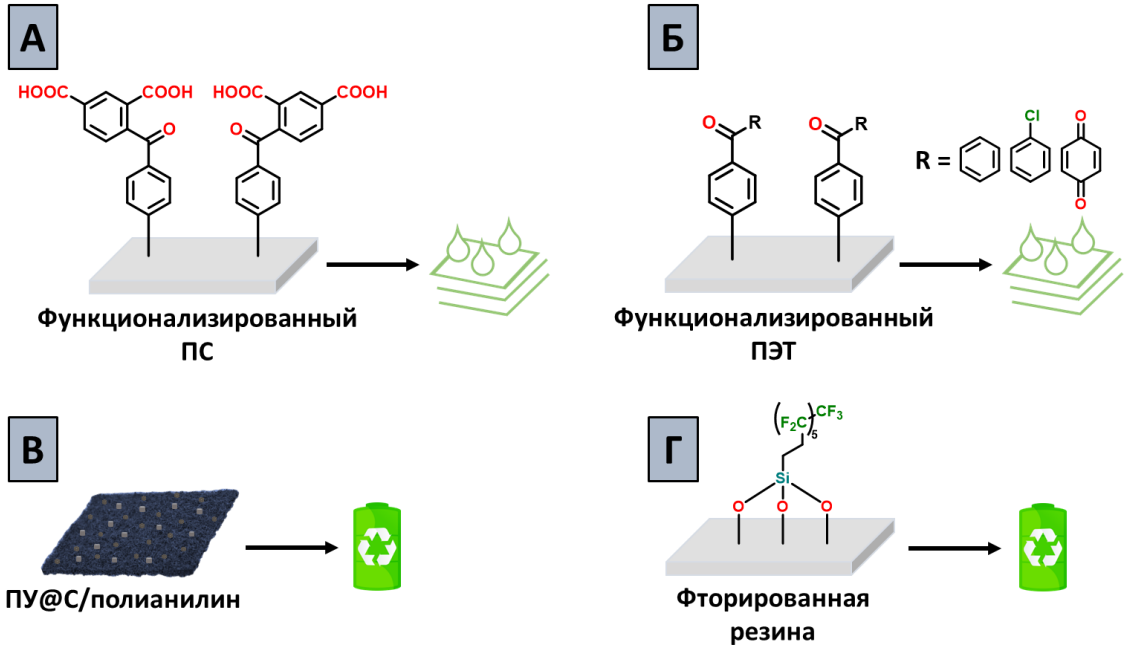


А – Кислотные катализаторы для конверсии биомассы и синтеза биодизеля на основе ПС и резины [185, 187, 255]; Б – Трибоэлектрические наногенераторы на основе ПЭТ и резины [256, 257]; В – Суперконденсаторы на основе ПУ, ПЭТ и ПП [117, 258, 259]; Г – Сенсоры летучих соединений на основе ПП [260, 261]; Д – Мембраны на основе ПВХ [262]; Е – Окрашиваемый текстиль на основе ПЭТ [161, 164, 207]

Рисунок 49 – Функциональные материалы на основе отработанных полимеров

В данном случае важно также отметить, что функциональные материалы, полученные из отходов, как правило, не уступают, а нередко и выигрывают у

коммерческих продуктов из первичного сырья. Так, отработанный ПС эффективно сорбирует красители с ёмкостью (860–1200) мг/г против 346 мг/г у коммерческой мембраны (рисунок 50А) [263, 264]. В свою очередь, ПЭТ после переэтерификации фенольными соединениями извлекает Cu^{2+} вдвое эффективнее коммерческого привитого сополимера (62 мг/г против 31 мг/г) (рисунок 50Б) [265, 266]; суперконденсатор на отработанных ПУ-губках выдаёт 284 Ф/г против 58 Ф/г у коммерческого аналога (рисунок 50В) [258, 267], а трибоэлектрический генератор на основе резиновых отходов – 265 В против 80 В у устройства из первичного сырья (рисунок 50Г) [257, 268].



А – Сорбент на основе ПС [263]; Б – Сорбент на основе ПЭТ [265];
В – Суперконденсатор на основе ПУ [258]; Г – Трибоэлектрический генератор на основе резины [257]

Рисунок 50 – Функциональные материалы с добавленной стоимостью на основе отработанных полимеров

Кроме того, для получения описанных материалов сырьём служит отход, который дёшев или, фактически, бесплатен, а поверхностная модификация требует меньших затрат энергии и реагентов, чем, например, деполимеризация, и не сопровождается выбросами CO_2. Это также подтверждается и прямыми экономическими оценками: себестоимость 1 $м^2$ ПП-ткани с МОКП-покрытием для

сбора нефти составляет около 4,7 долл., что укладывается в диапазон цен коммерческих сорбционных тканей [269]. На фоне растущих рынков адсорбентов (3,9 млрд долларов в 2020 г. с прогнозом до 5,9 млрд долларов к 2027 г.), мембран для разделения смеси нефть-вода (613 млн долларов в 2020 г. с прогнозом до 790,5 млн долларов к 2027 г.), утилизации CO_2 (до 11 млрд долларов к 2030 г.) и суперконденсаторов (среднегодовой рост 23,5 %) [270–273], функциональная переработка превращает отход не в низкосортный материал, а в продукт с измеримой добавленной стоимостью.

Данные соображения в какой-то мере приводят уже к выявлению технологических критериев функционального апсайклинга. Сам термин «апсайклинг» подразумевает обязательное увеличение стоимости материала в результате химико-физических трансформаций, свойства полученного материала должны быть связаны, в той или иной мере, со специфическими функциями химического состояния поверхности или полимерной цепи. Таким образом, нами были сформулированы критерии, действующие одновременно и взаимосвязанно:

1) функциональная переработка позволяет получить новый материал с конкретным свойством или, по крайней мере, высоким потенциалом для применения;

2) полученный материал должен обладать добавленной стоимостью.

2.2 Ключевые принципы функциональной переработки

В результате проведённого анализа литературы нами была формализована концепция функциональной переработки, основные критерии которой можно обобщить и сформулировать следующим образом:

1) использование химических, физических и/или биологических методов для химической трансформации полимерной цепи или модификации поверхности полимера без существенного разрушения основной полимерной цепи;

2) в процессе функциональной переработки большая часть полученного материала представляет собой полимерные отходы с сохранением первичных полимерных цепей;

3) наличие дополнительных функциональных групп должно быть подтверждено по крайней мере одним аналитическим спектроскопическим методом;

4) функциональная переработка позволяет получить новый материал с конкретным свойством или, по крайней мере, высоким потенциалом для применения;

5) полученный материал должен обладать добавленной стоимостью.

Стоит отметить, что дальнейшие исследования, проведённые в рамках данной диссертации, выполнялись в соответствии с разработанной и предложенной нами концепцией.

Глава 3 Модификация поверхности плёнок вторичного ПЭТ и ПВХ МОКП

Сформулированные принципы функциональной переработки послужили основной для дальнейших исследований, посвящённых разработке физико-химических аспектов получения гибридных материалов на основе полимерных отходов с иммобилизованными на поверхности МОКП.

Наши исследования были начаты с выбора материала отходов, который в своей основе имел как экономические, так и физико-химические соображения. В качестве субстратов было решено использовать вторичный ПЭТ (в виде листов, полученных после механической переработки ПЭТ-отходов) и ПВХ (в виде панелей после использования их в качестве строительных материалов). Выбор ПЭТ обусловлен совокупностью преимуществ, рассмотренных ранее (гибкость и прочность, наличие реакционноспособных сложноэфирных групп, высокая доля в потоке полимерных отходов). Кроме того, ПЭТ является одним из самых распространённых отходов в быту.

В свою очередь, ПВХ выбран благодаря тому, что, как показано в предыдущей главе, он проявляет сопоставимую с ПЭТ реакционную способность в поверхность-опосредованных превращениях, что обусловлено наличием лабильных связей C–Cl, способных выступать центрами нуклеофильного замещения. Однако одним из основных поводов в выборе ПВХ являлось фактическое отсутствие промышленных методов переработки. Наличие хлора в структуре делает невозможным прямое сжигание ПВХ отходов, а их хранение приводит к выделению HCl в окружающую среду.

Именно поэтому дальнейшие исследования будут посвящены разработке методов роста тонких плёнок МОКП на поверхности данных полимерных субстратов.

3.1 Разработка метода иммобилизации тонких плёнок UiO-66 на поверхности вторичного ПЭТ

3.1.1 Поверхностный гидролиз вторичного ПЭТ

Ранее в работах нашей научной группы и других коллективов [119, 120, 122–124] было показано, что для формирования МОКП на поверхности отходов ПЭТ весьма удобным методом является сольвотермальный рост с предварительной модификацией поверхности подложки в процессе гидролиза. Именно поэтому в своей работе мы в первую очередь сфокусировались на разработке эффективного подхода к активации поверхности с формированием –COOH-групп, необходимых для дальнейшего роста UiO-66 (рисунок 51).

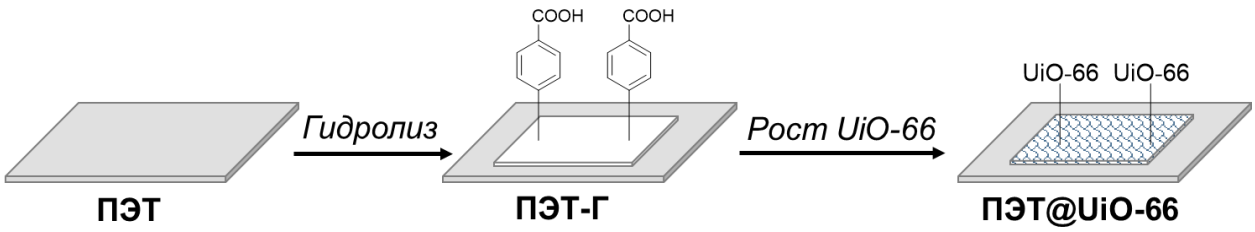


Рисунок 51 – Принципиальная схема получения композита типа ПЭТ@UiO-66

Кроме того, с точки зрения формирования МОКП на гибких подложках весьма важным аспектом является не только активация поверхности для последующего роста МОКП, но и сохранение физических свойств исходных материалов. В связи с этим на первом этапе процесса оптимизации мы использовали 7 М раствор азотной кислоты (HNO_3), как было показано ранее в работах нашей научной группы [122–124]. Тем не менее, первоначальные эксперименты показали, что данный метод не может быть применён для получения образцов ввиду необратимого ухудшения механических свойств (охрупчивания материала), а также недостаточных технологических свойств (рисунок 52).

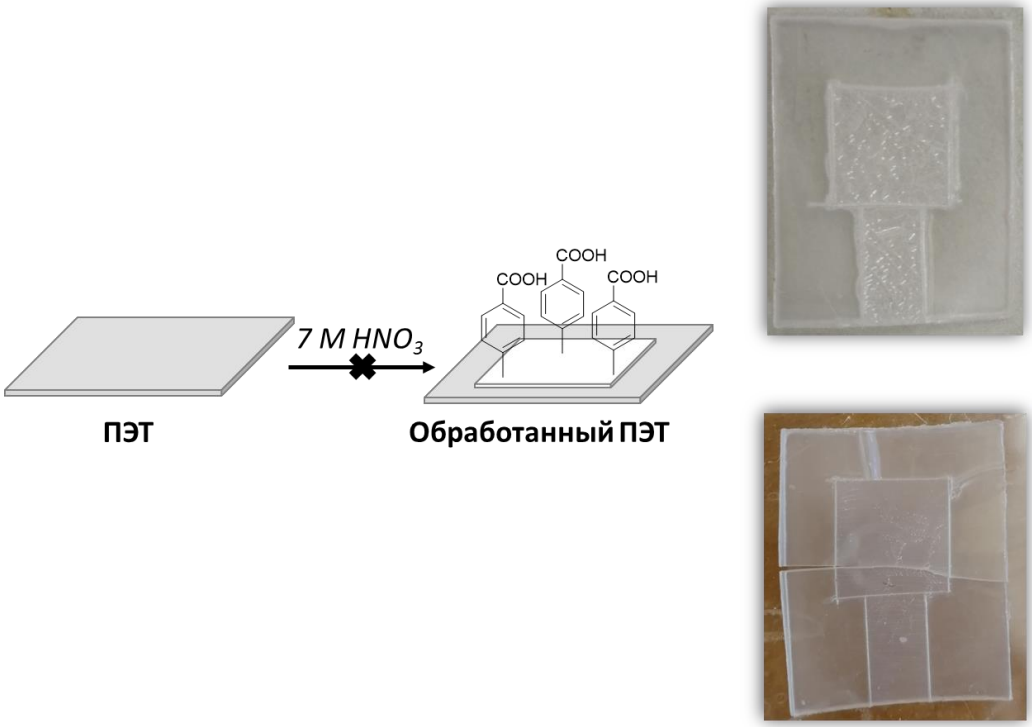


Рисунок 52 – Гидролиз ПЭТ с использованием 7 М раствора HNO_3 и изображения полученных материалов

Данные результаты заставили нас провести ряд экспериментальных исследований для поиска условий процесса гидролиза как с точки зрения используемых реагентов, так и условий процесса.

Для проведения исследований нами были выбраны следующие реагенты:

1)15 М раствор гидроксида натрия (NaOH);

2) 80 % раствор серной кислоты (H_2SO_4);

3) 65 % азотная кислота.

Определение оптимальных параметров производилось на основании ИК-спектров материалов по интенсивности полосы, соответствующей валентным колебаниям (ν) связи O–H, а также по изменению механических свойств субстрата. В первую очередь нами был проведён гидролиз с использованием 15 М раствора NaOH при 75 °C. Использование данного гидролизующего агента не привело к значительной степени гидролиза даже после 3 часов процесса (рисунок 53), при этом каких-либо визуальных изменений ПЭТ не наблюдалось.

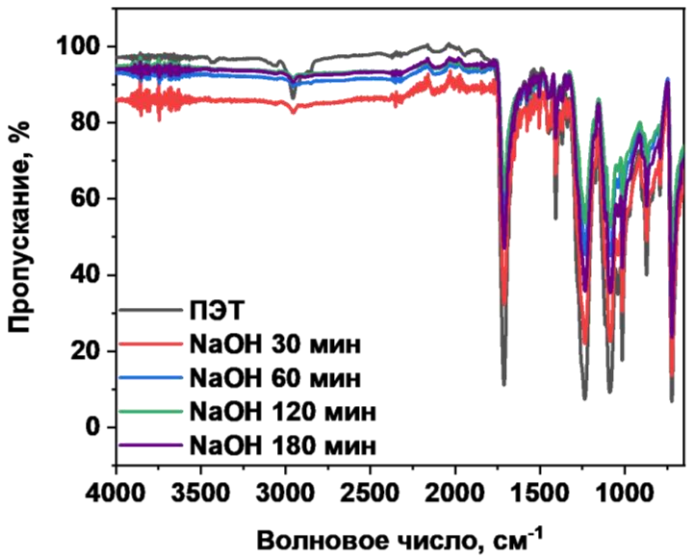


Рисунок 53 – ИК-спектр ПЭТ, гидролизованного в 15 М растворе NaOH при 75 °С в течение различного времени

Аналогичная ситуация наблюдалась при увеличении температуры гидролиза до 120 °С (рисунок 54).

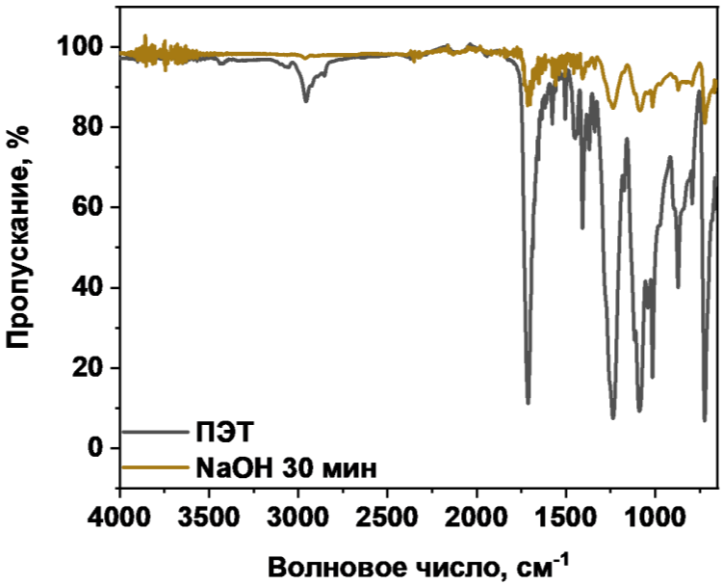


Рисунок 54 – ИК-спектр ПЭТ, гидролизованного в 15 М растворе NaOH при 120 °С в течение 30 минут

Затем нами проводился гидролиз ПЭТ в присутствии 80 % раствора серной кислоты, нагретой до 75 °С, в течение различного времени. Даже после 60 минут процесса наблюдалась незначительная степень гидролиза, а материал оказался хрупким (рисунок 55).

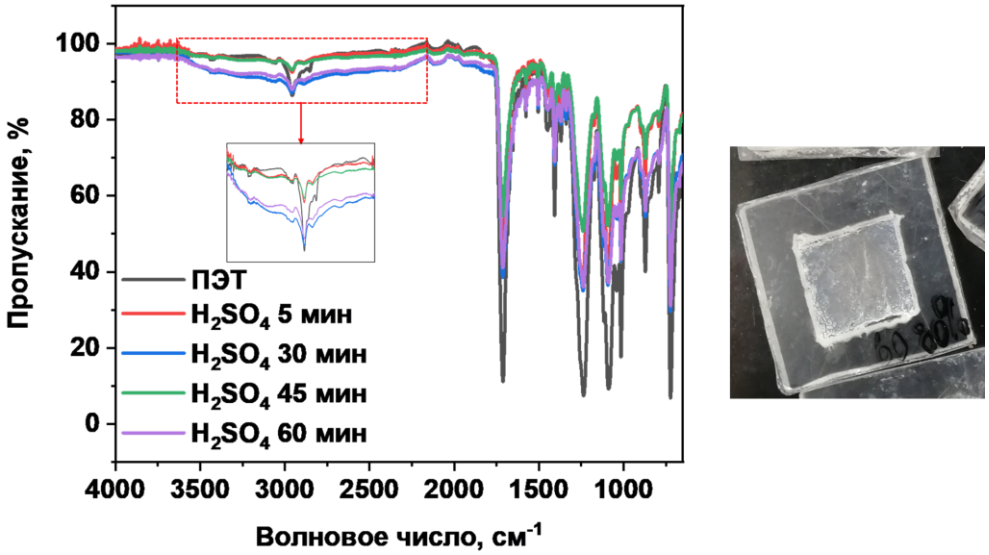


Рисунок 55 – ИК-спектр ПЭТ, гидролизованного в 80 % растворе H_2SO_4 при 75 °С в течение разного времени, а также изображение материала после 60 минут процесса

В дальнейшем нами была использована нагретая до 75 °С концентрированная азотная кислота. Процесс проводили в течение 30 минут, 60 минут и 120 минут. После 60 минут процесса наблюдалось появление интенсивного пика νO–H, однако при этом происходило существенное ухудшение механических свойств пластинки, что может быть связано с окислительными свойствами азотной кислоты (рисунок 56).

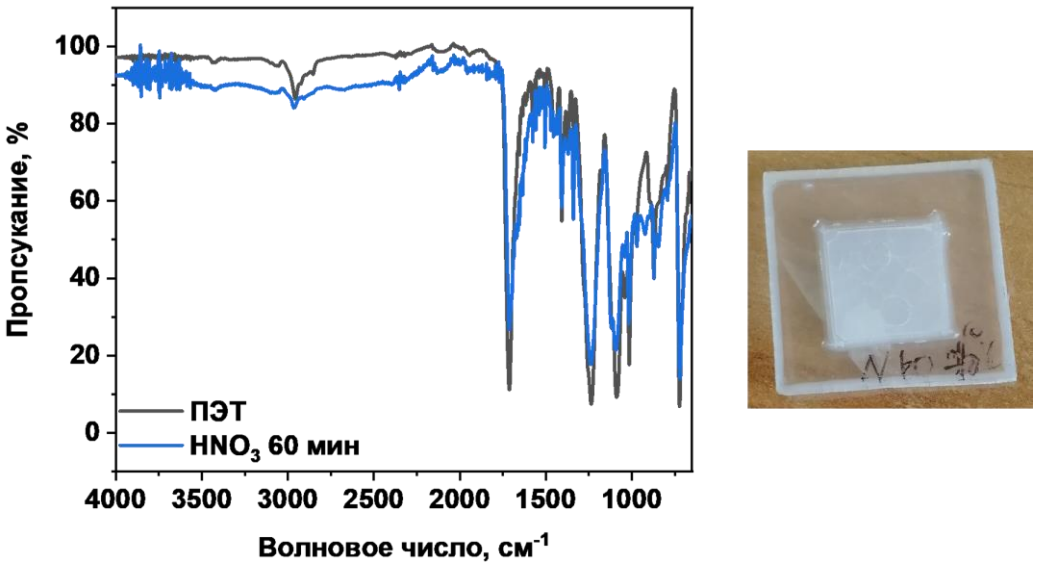


Рисунок 56 – ИК-спектр ПЭТ, гидролизованного в концентрированной HNO_3 при 75 °С в течение 60 минут, а также его изображение

Наконец, мы перешли к использованию концентрированной серной кислоты. Предварительные эксперименты показали, что кратковременная обработка пластинок ПЭТ серной кислотой не приводила к существенному изменению формы образца, однако уже визуально изменения в структуре поверхностных слоёв фиксировались с высокой достоверностью.

Для изучения взаимосвязи между режимами гидролиза пластин ПЭТ были выбраны две вариативные переменные и один дескриптор. В качестве переменных использовались температура и время нахождения в концентрированной H_2SO_4, а в качестве дескриптора – интенсивность характеристичных νO–H и νC=O с использованием ИК-спектроскопии. Таким образом, оптимизацию проводили путём изменения температуры (25 °C, 50 °C, 60 °C, 75 °C и 80 °C) и времени гидролиза (1 мин, 2 мин, 5 мин, и 10 мин) (рисунок 57 и 58). Температура процесса была ограничена 80 °C, поскольку дальнейшее повышение приводило к ухудшению механических свойств материала.

После 1 мин гидролиза пик, связанный с υO–H на 2883 $см^{-1}$, при любых температурах мало изменялся по отношению к первоначальному образцу и являлся малоинтенсивным. Однако увеличение времени гидролиза повышало интенсивность колебания νO–H. Наиболее интенсивный пик был зарегистрирован после 5 мин гидролиза при 75 °C. Примерно равная интенсивность наблюдалась также при 80 °C, однако в данных условиях происходило охрупчивание гидролизованной плёнки. Последующее увеличение времени до 10 мин не приводило к возрастанию интенсивности пика, связанного с –OH-группой, при всех анализируемых температурах. При этом наблюдалось наличие полосы колебаний связей νC=O на 1712 $см^{-1}$.

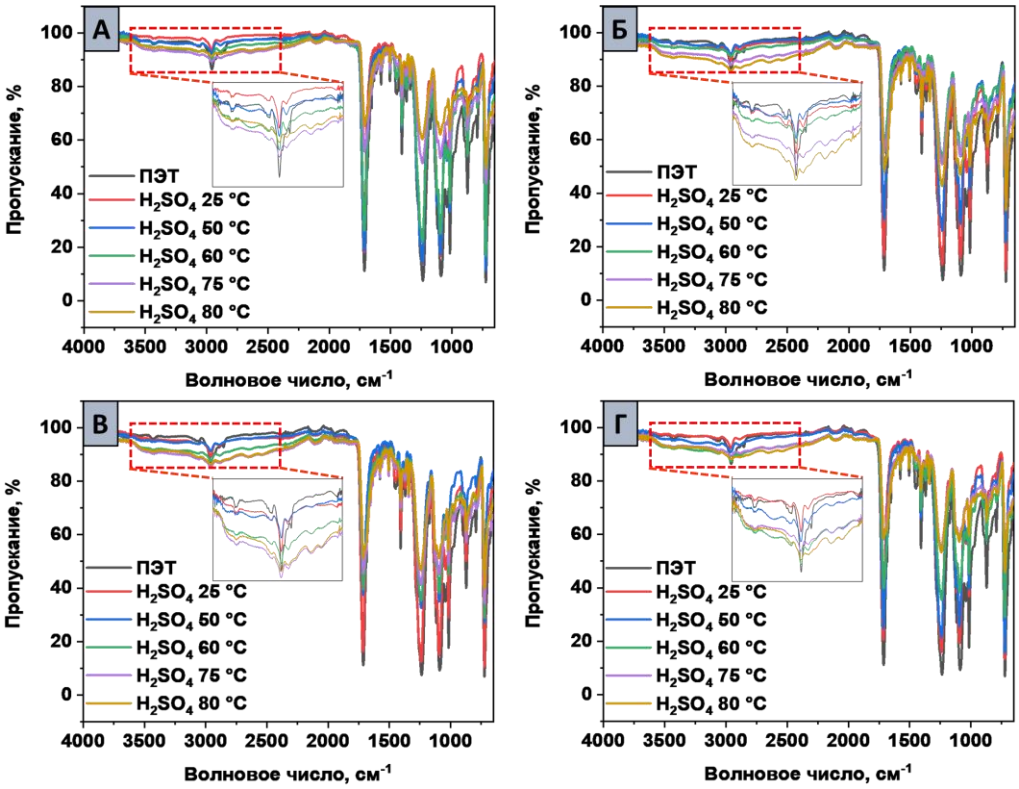


Рисунок 57 – ИК-спектры первоначальных (ПЭТ) и гидролизованных (ПЭТ-Г) пластин ПЭТ в концентрированной серной кислоте при различной температуре ((25–80) °C) и времени (1 мин, 2,5 мин, 5 мин и 10 мин)

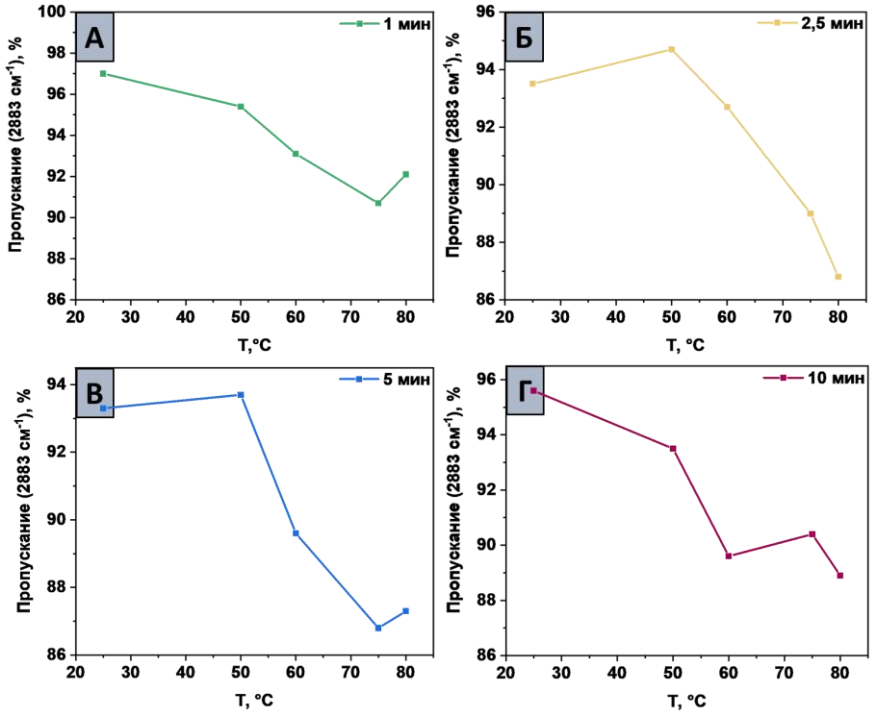


Рисунок 58 – Зависимость интенсивности поглощения на 2883 $см^{-1}$ (υO–H) после гидролиза в концентрированной серной кислоте при различной температуре ((25–80) °C) и времени (1 мин, 2,5 мин, 5 мин и 10 мин)

Таким образом, установлено, что наибольшая интенсивность полосы υO–H, соответствующая максимальной степени гидролиза, достигается в случае обработки концентрированной H_2SO_4 в течение 5 минут при температуре 75 °C (рисунок 57 и 58). Кроме того, при данных условиях ПЭТ-пластина сохраняла свою форму без ухудшения механических свойств, что крайне важно для последующих стадий и применения материала.

Также изменения в морфологии материала в процессе гидролиза оценивались путём измерения контактного угла смачивания водой. Так, в результате активации поверхности ПЭТ мы наблюдали уменьшение контактного угла смачивания водой (с (81 ± 2)° до (33 ± 20)°), связанное с образованием –COOH-групп на поверхности (рисунок 59).

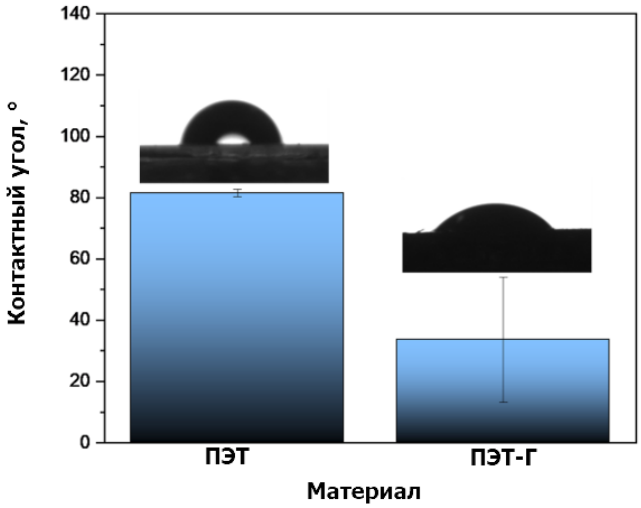


Рисунок 59 – Контактный угол, измеренный на поверхности материалов ПЭТ и ПЭТ-Г

Таким образом, нами был успешно разработан метод поверхностного гидролиза листового ПЭТ для дальнейшей иммобилизации МОКП UiO-66. В результате нами был получен материал с углом смачивания (33 ± 20)° и, как было подтверждено методом ИК-спектроскопии, наличием полос колебаний связей νC=O в районе 1712 $см^{-1}$. В целом, полученный материал представляет собой пластинки с якорными –COOH-группами на поверхности, пригодными для

дальнейшего взаимодействия с оксокластерами циркония и образования кристаллитов UiO-66.

3.1.2 Иммобилизация UiO-66 на поверхности вторичного ПЭТ

Успешная активация поверхности ПЭТ в процессе гидролиза позволила нам перейти к росту поликристаллического слоя UiO-66 на поверхности в сольвотермальных условиях. Для данного процесса мы использовали пластины ПЭТ с активированной (гидролизованной) поверхностью (ПЭТ-Г), $ZrCl_4$ и терефталевую кислоту, полученную методом гидролиза пластин из использованных ПЭТ-бутылок (рисунок 60).

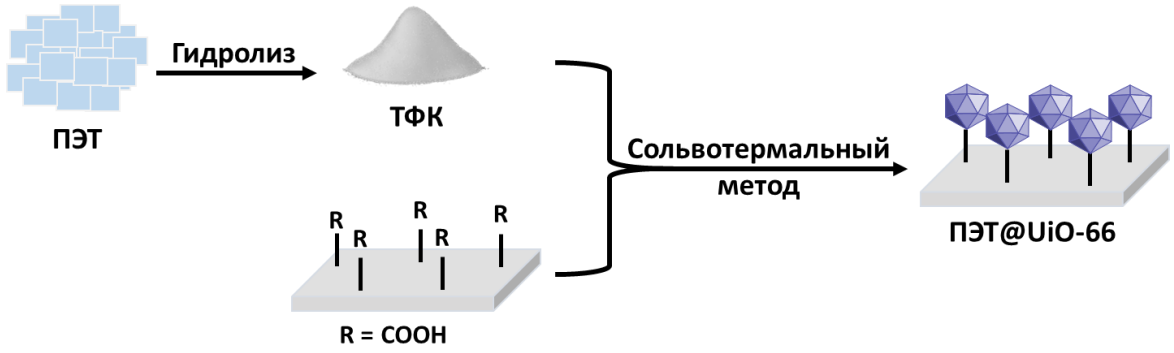
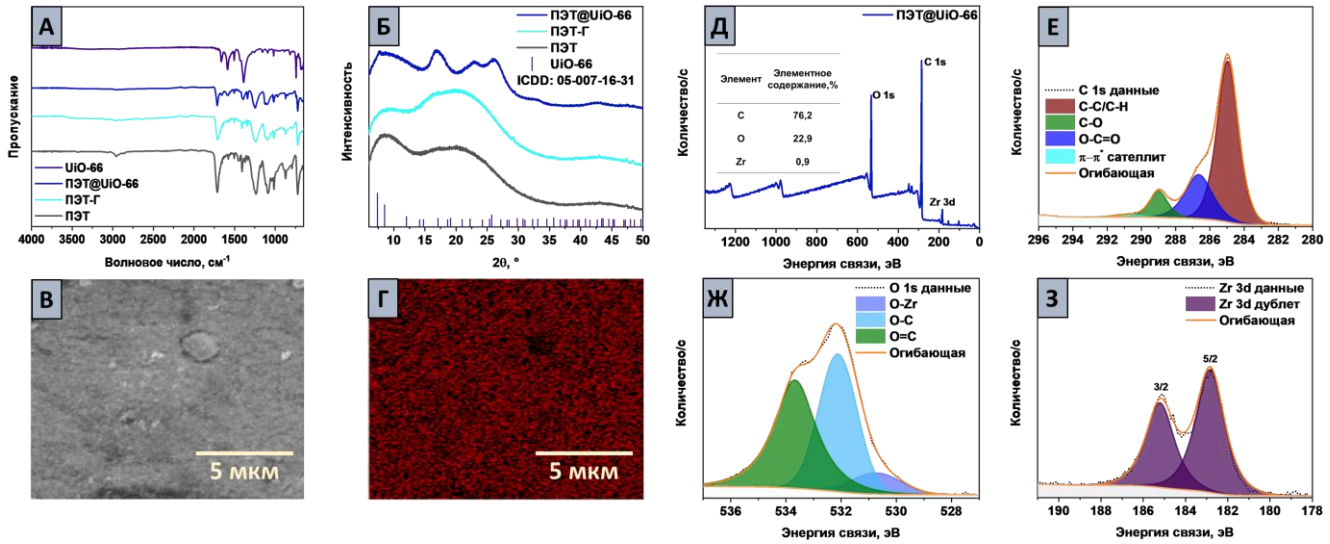


Рисунок 60 – Принципиальная схема получения ПЭТ@UiO-66

Формирование слоя UiO-66 было доказано рядом физико-химических методов анализа. Так, в первую очередь, получение UiO-66 на поверхности ПЭТ было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. На спектре ИК для ПЭТ@UiO-66 присутствовали характерные сигналы ПЭТ при 1714 $см^{-1}$, но при этом появлялись и характеристичные моды колебаний UiO-66 при 1584 $см^{-1}$ и 1397 $см^{-1}$ (асимметричные и симметричные колебания связи COO–Zr) (рисунок 61А). Дифрактограмма ПЭТ@UiO-66 выявила дифракционные пики при 7,6° и 8,6°, которые отсутствовали в ПЭТ и ПЭТ-Г и хорошо соответствовали наиболее интенсивным и типичным сигналам, связанным с дифракционной решёткой кристаллической структуры МОКП UiO-66 из базы данных ICDD (рисунок 61Б).



А – ИК-спектроскопия; Б – РФА-дифрактограмма; В, Г – СЭМ-ЭДС;
Д – Обзорный РФэС-спектр; Е, Ж, З – Регионы C 1s, O 1s и Zr 3d соответственно
Рисунок 61 – Исследование ПЭТ@UiO-66 физико-химическими методами

Морфология ПЭТ@UiO-66 и распределение циркония по поверхности исследовались методом СЭМ-ЭДС (рисунок 61В и Г). После поверхностного роста UiO-66 сольвотермальным методом исходная структура покрывалась кристаллитами UiO-66 (рисунок 61В). Слой МОКП был представлен агрегированными наночастицами многогранной формы размером примерно (50–100) нм, что согласуется с ранее опубликованными результатами [122, 274]. ЭДС продемонстрировала однородное распределение циркония с относительно высокой концентрацией, составляющей приблизительно 16,6 масс. % (рисунок 61Г).

Кроме того, в дальнейшем химическое состояние поверхности ПЭТ@UiO-66 исследовалось методом РФэС (рисунок 61(Д–З)). Так, о росте UiO-66 свидетельствовало присутствие примерно 1 % Zr на поверхности ПЭТ (рисунок 61Д). В данном случае отличие от концентрации, определённой методом ЭДС, связано с ограничениями метода РФэС и глубиной анализа. Формирование UiO-66 также привело к появлению компонента в области O 1s, ответственного за Zr–O связь (рисунок 61Ж). Энергии связи пиков Zr 3d в ПЭТ@UiO-66 при 182,9 эВ и 185,2 эВ хорошо согласуются с литературными данными (рисунок 603) [122, 124].

Образование пористой структуры UiO-66 на поверхности ПЭТ также косвенно подтверждалось определением удельной площади поверхности по методу

Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) (рисунок 62). Так, в случае ПЭТ и ПЭТ-Г нам не удалось провести измерения вследствие непористой структуры материалов. Однако рост пористого UiO-66 позволил увеличить удельную площадь поверхности по БЭТ до 6,02 м^2/г, что является вполне объяснимым с точки зрения малой геометрической площади поверхности (рисунок 62).

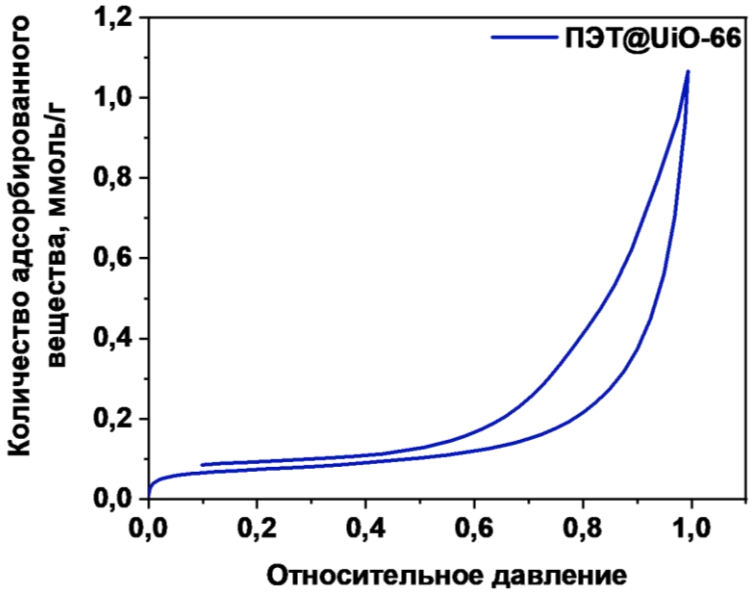


Рисунок 62 – Удельная площадь поверхности материала ПЭТ@UiO-66, измеренная методом БЭТ

Таким образом, методами РФА, ИК, РФэС и БЭТ подтверждено образование МОКП UiO-66. Методом СЭМ-ЭДС показано, что полученный ПЭТ@UiO-66 характеризуется гомогенно распределённым поликристаллическим слоем UiO-66. В результате нами был получен материал с удельной площадью поверхности по БЭТ 6,02 м^2/г и, как было подтверждено методом СЭМ-ЭДС, концентрацией циркония около 16,6 масс. % и размером кристаллитов МОКП примерно (50–100) нм.

Чтобы показать целесообразность предварительной активации поверхности ПЭТ, нами был проведён контрольный эксперимент по получению композита ПЭТ@UiO-66, исключающий стадию гидролиза. Для этого был приготовлен коллоидный раствор, состоящий из 30 мг порошка UiO-66, диспергированного в 1 мл этанола под ультразвуковой обработкой в течение 10 минут при комнатной температуре. Полученная суспензия капельным методом наносилась на пластины

ПЭТ и высушивалась в условиях окружающей среды до полного испарения растворителя. В данном случае нами был получен материал с характерным негомогенным распределением кристаллитов UiO-66 по поверхности подложки, что объясняется нековалентным характером связи МОКП–ПЭТ (рисунок 63).

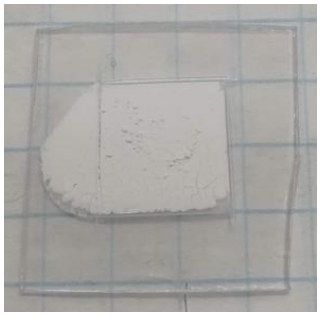


Рисунок 63 – Материал UiO-66 на ПЭТ, полученный капельным методом

3.2 Разработка метода роста тонких плёнок ZIFs на поверхности вторичного ПВХ

Для решения задач по функциональному апсайклингу ПВХ мы решили разработать метод получения композитных материалов с использованием похожей стратегии. Очевидно, что функционализация поверхности ТФ-лигандами в данном смысле является затруднительной. Однако мы обратили внимание на другой распространённый тип МОКП – имидазолятные МОКП типа ZIF. В данном случае в качестве лиганда используются производные имидазола, которые, по нашему предположению, могут быть легко введены на поверхность ПВХ по реакции нуклеофильного замещения атома хлора. Данное направление стало ключевым для решения данной задачи исследования.

3.2.1 Модификация поверхности ПВХ 2-метилимидазолом

На основании проведённого литературного обзора нами было предположено, что поверхность ПВХ может быть легко функционализирована по реакции

нуклеофильного замещения с 2-MeIm [275, 276], являющемся органическим лигандом для образования имидазолятных МОКП (рисунок 64).

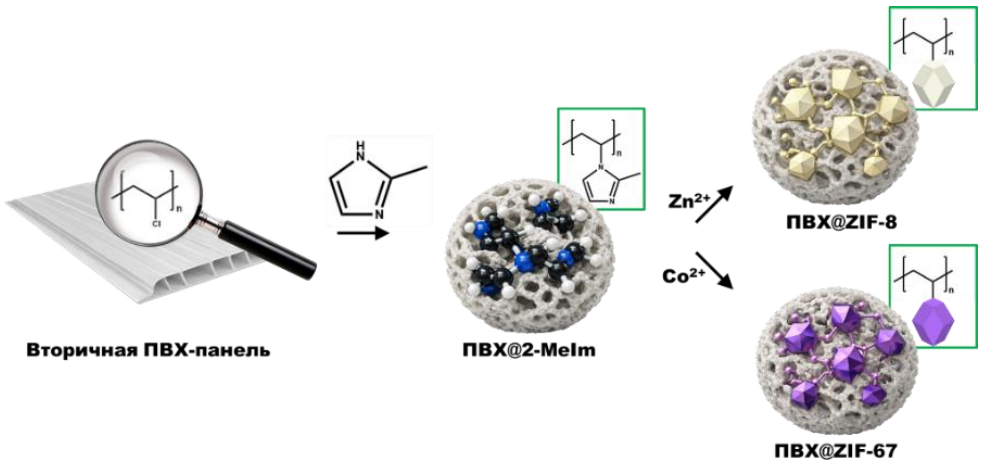


Рисунок 64 – Валоризация отходов ПВХ для создания гибридных функциональных материалов типа ПВХ@ZIF

В первую очередь нами проводилась оптимизация условий синтеза ПВХ@2-MeIm с целью получения наиболее гомогенного слоя МОКП на поверхности ПВХ. В качестве варьируемых параметров были выбраны следующие факторы:

1) диэлектрическая постоянная растворителя (ε);
2) время синтеза;
3) мольное соотношение ПВХ:2-MeIm.

В данном случае подбор оптимальных условий синтеза ПВХ@2-MeIm проводился, в первую очередь, с получением ПВХ@ZIF-67 по причине того, что рост ZIF-67 упрощает визуальный контроль равномерности покрытия благодаря его интенсивному фиолетовому окрашиванию. Наряду с этим нами также оценивались интенсивности валентных колебаний связей имидазольного кольца на ИК-спектрах после модификации поверхности 2-MeIm, а также связи Co–N после роста ZIF-67. Таким образом, в качестве дескрипторов для оптимизации были приняты следующие параметры:

1) мода цветового тона (статистический показатель, обозначающий наиболее часто встречающийся оттенок в изображении при анализе в цветовом пространстве HSB. Фиолетовый цвет находится в области 0,7–0,8);

2) среднеквадратическое отклонение (СКО) цветового тона (статистический параметр, характеризующий разброс оттенков в выбранной области изображения);

3) СКО насыщенности (показатель неоднородности интенсивности (чистоты) цвета);

4) интенсивности колебаний пиков имидазольного кольца на ИК-спектре: ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, δ(C–N) 994 см$^{-1}$;

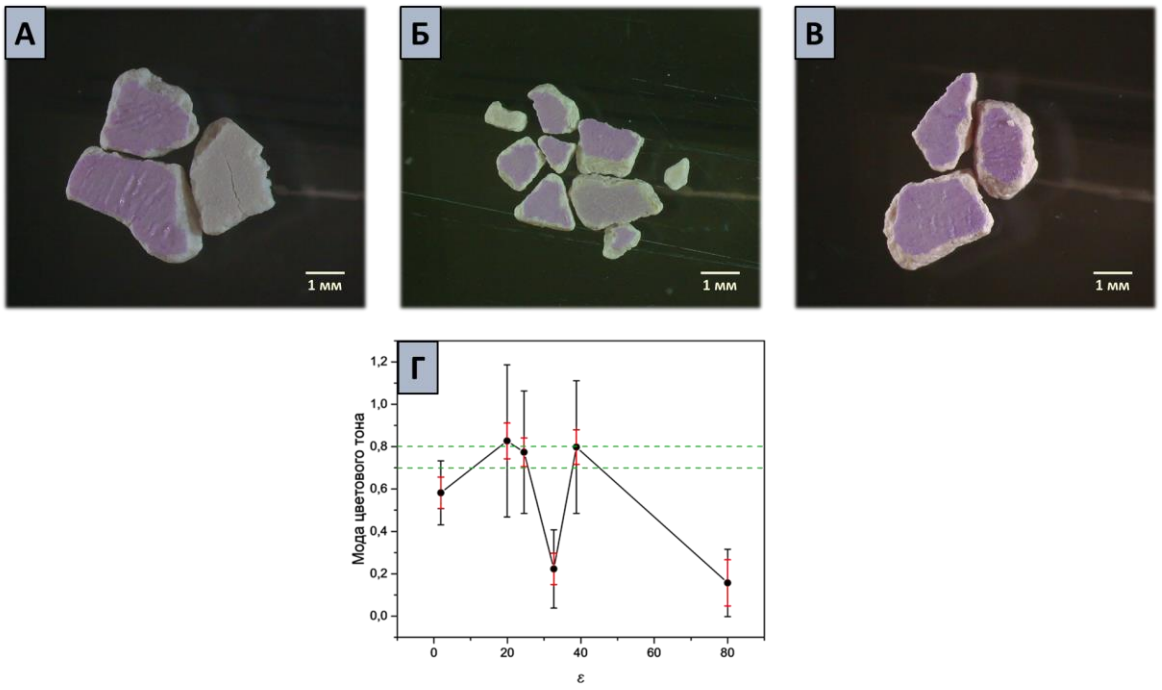
5) интенсивность колебаний связи ν(Co–N) 420 см$^{-1}$ на ИК-спектре.

3.2.1.1 Подбор растворителя для реакции иммобилизации 2-MeIm

На первом этапе определения оптимальных условий модификации поверхности ПВХ 2-MeIm мы сфокусировались на подборе соответствующего растворителя. Стоит отметить, что растворение ПВХ нецелесообразно из-за высокой ресурсоёмкости последующей сепарации. Однако сохранение двухфазной системы при набухании полимера позволяет минимизировать затраты на очистку, поэтому в соответствии с таблицей коэффициентов растворимости (Q) ПВХ из работы [277] были выбраны растворители, у которых $Q < 2$, а именно: этанол, ацетонитрил, изопропанол, гексан, метанол, дистиллированная вода, диметилсульфоксид (ДМСО), ДМФА, циклогексанол, дихлорметан, толуол и циклогексан.

В результате нами были определены растворители, в которых мы предположительно наблюдали существенное растворение ПВХ и которые не учитывались в дальнейшем: ДМСО, ДМФА, циклогексанол, дихлорметан, толуол и циклогексан (Приложение А). Удивительно, но во всех остальных случаях мы наблюдали полосы колебаний имидазольного кольца на ИК-спектрах (Приложение А): ν(C=N) = 1585 см$^{-1}$, ν(C–N) = 1141 см$^{-1}$, δ(C–N) = 994 см$^{-1}$, а также ν(Co–N) = 420 см$^{-1}$, поэтому оценка производилась только по моде цветового тона.

По итогу нами были выбраны 3 растворителя: ацетонитрил, этанол и изопропанол (рисунок 65), т.к. именно в данном случае мы наблюдали значения, лежащие в оптимальном диапазоне моды цветового тона (0,7–0,8).



А – Ацетонитрил; Б – Этанол; В – Изопропанол; Г – Анализ моды цветового фона: Чёрный – СКО цветового тона; Красный – СКО насыщенности; Зелёный – цветовой тон для фиолетового (оптимальный диапазон)
Рисунок 65 – Результаты подбора растворителя

3.2.1.2 Подбор времени синтеза и мольного соотношения ПВХ к 2-MeIm

На следующей стадии было решено с каждым из трёх растворителей провести подбор времени модификации (24 часа, 48 часов или 72 часа), а также мольного соотношения ПВХ:2-MeIm (1:1, 1:2 или 1:3). Как и на предыдущем этапе, на ИК-спектрах всех образцов мы наблюдали полосы колебаний имидазольного кольца (Приложение Б): ν(C=N) = 1585 $см^{-1}$, ν(C–N) = 1141 $см^{-1}$, δ(C–N) = 994 $см^{-1}$, а также ν(Co–N) = 420 $см^{-1}$ с сопоставимыми интенсивностями. В свою очередь, в результате оценки моды цветового тона нам удалось отобрать 13 образцов с оптимальным диапазоном (0,7–0,8) (рисунок 66А), а именно:

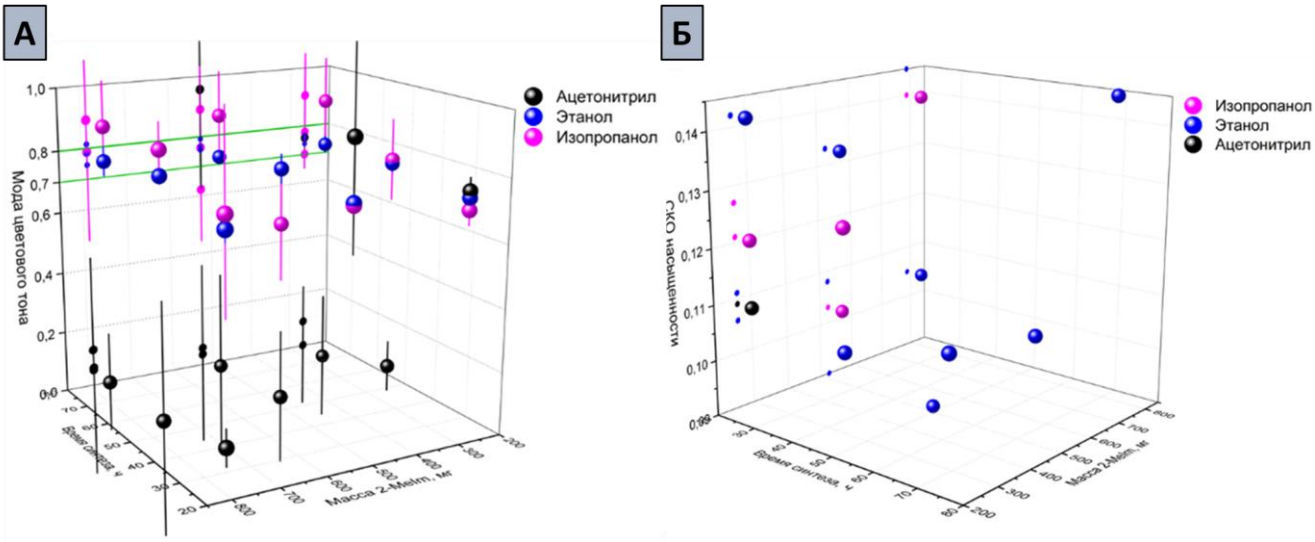
1) ацетонитрил: 24 часа – 1:1;

2) этанол: 24 часа – 1:1, 1:2, 1:3; 48 часов – 1:1, 1:2; 72 часа – 1:1, 1:2, 1:3;

3) изопропанол: 24 часа – 1:1, 1:2, 1:3; 48 часов – 1:1.

Далее отобранные образцы сравнивались по СКО насыщенности, т.е. по показателю неоднородности интенсивности цвета. Сравнение представлено на

рисунке 66Б. По итогу был определен образец с минимальным СКО насыщенности, т.е. с наиболее равномерным цветом, а значит, наиболее гомогенным ростом МОКП.



А – Сравнение образцов по моде цветового тона; Б – Сравнение образцов по СКО насыщенности цвета

Рисунок 66 – Подбор времени синтеза и мольного соотношения ПВХ@2-MeIm

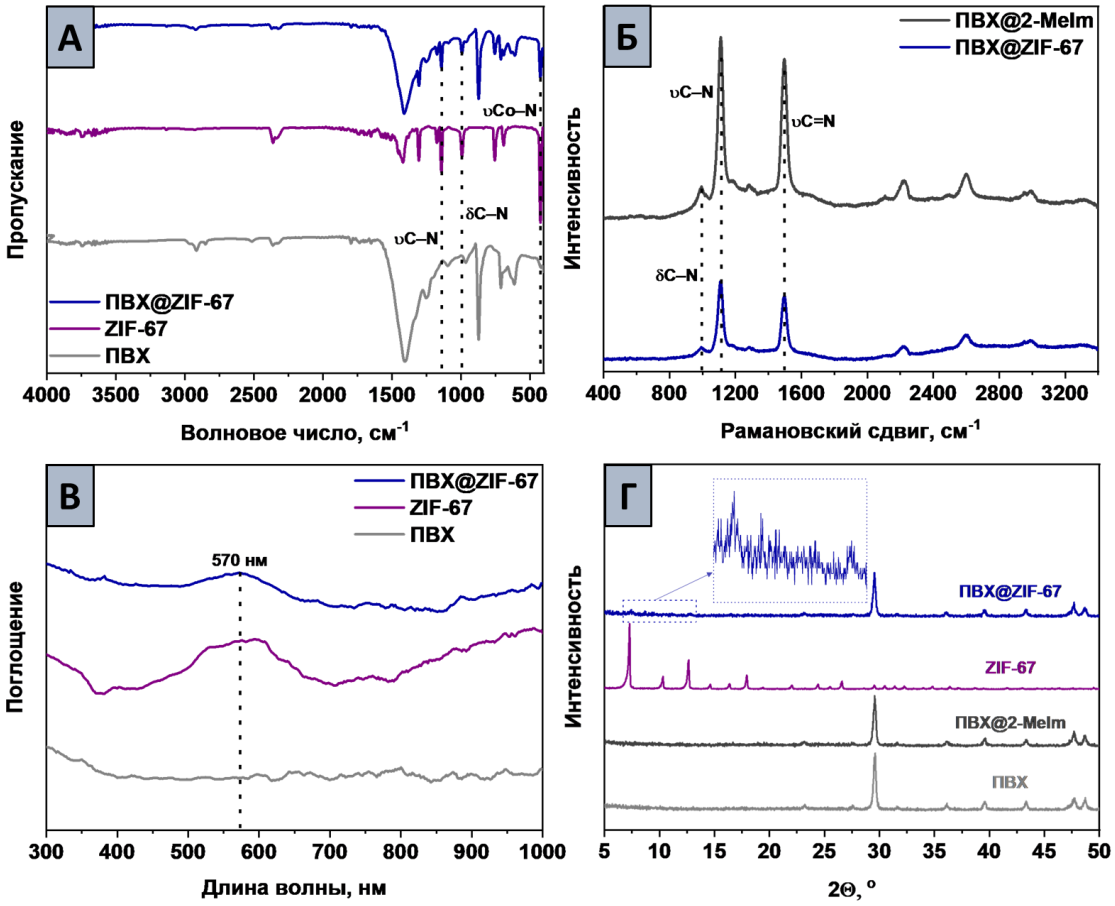
Таким образом, оптимальные условиями синтеза:

- растворитель – этанол;
- время синтеза – 48 ч;
- мольное соотношение ПВХ:2-MeIm – 1:3.

3.2.2 Исследование структуры и свойств ПВХ@ZIF-67

Успешный подбор условий при модификации поверхности ПВХ 2-MeIm позволил нам перейти непосредственно к росту ZIF-67 и исследованию физико-химических свойств полученного композитного материала. В первую очередь мы провели исследование структуры с использованием ИК-спектроскопии. Так, на ИК-спектрах наблюдаются характеристичные для ПВХ полосы (ν(C–Cl) = 713 см$^{-1}$, δ_p(CH2) = 872 см$^{-1}$, ν(C–C) = 1090 см$^{-1}$, δ_p(C–H) = 254 см$^{-1}$, δ_ω(CH$_2$) = 1405 см$^{-1}$, ν(C–H) = 2920 см$^{-1}$), а также пики, связанные с колебаниями имидазольного кольца

(ν(C–N) = 1141 см$^{-1}$, δ(C–N) = 994 см$^{-1}$), а также ν(Co–N) = 426 см$^{-1}$, что является одним из доказательств роста ZIF-67 на поверхности (рисунок 67А) [278].



А – ИК-спектры ПВХ, ZIF-67 и ПВХ@ZIF-67; Б – СКР-спектры ПВХ@ZIF-67 и ПВХ@2-MeIm; В – ЭСП-спектры ПВХ, ZIF-67 и ПВХ@ZIF-67; Г – РФА-дифрактограммы ПВХ, ПВХ@2-MeIm, ZIF-67 и ПВХ@ZIF-67

Рисунок 67 – Исследование структуры полученных материалов

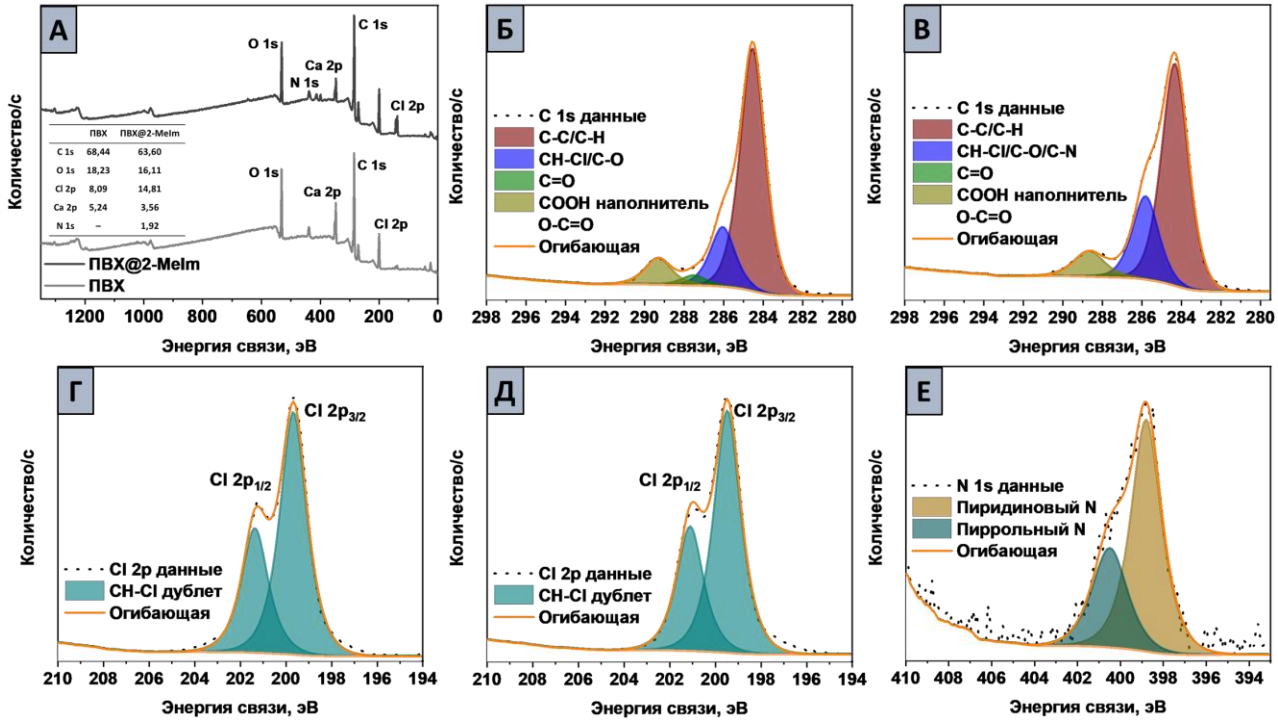
На спектрах, полученных спектроскопией комбинационного рассеяния (СКР), для ПВХ@2-MeIm и ПВХ@ZIF-67 (рисунок 67Б) хорошо прослеживаются пики имидазольного кольца: ν(C=N) = 1498 см$^{-1}$, ν(C–N) = 1113 см$^{-1}$, δ(C–N) = 996 см$^{-1}$, ν(N–H) = 3310 см$^{-1}$ [279]. Однако нам не удалось зафиксировать характеристичные сигналы, связанные с Co–N ввиду их низкой интенсивности [280].

При исследовании материалов с использованием электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) (рисунок 67В) мы наблюдали явный пик поглощения на 570 нм в случае ПВХ@ZIF-67, что соответствует тетраэдрически координированному Co(II) в структуре ZIF-67 [281]. Важно отметить, что отсутствие пиков при 480 нм

и 506 нм, характеризующих октаэдрически координированный Co(II), также подтверждает формирование МОКП [282].

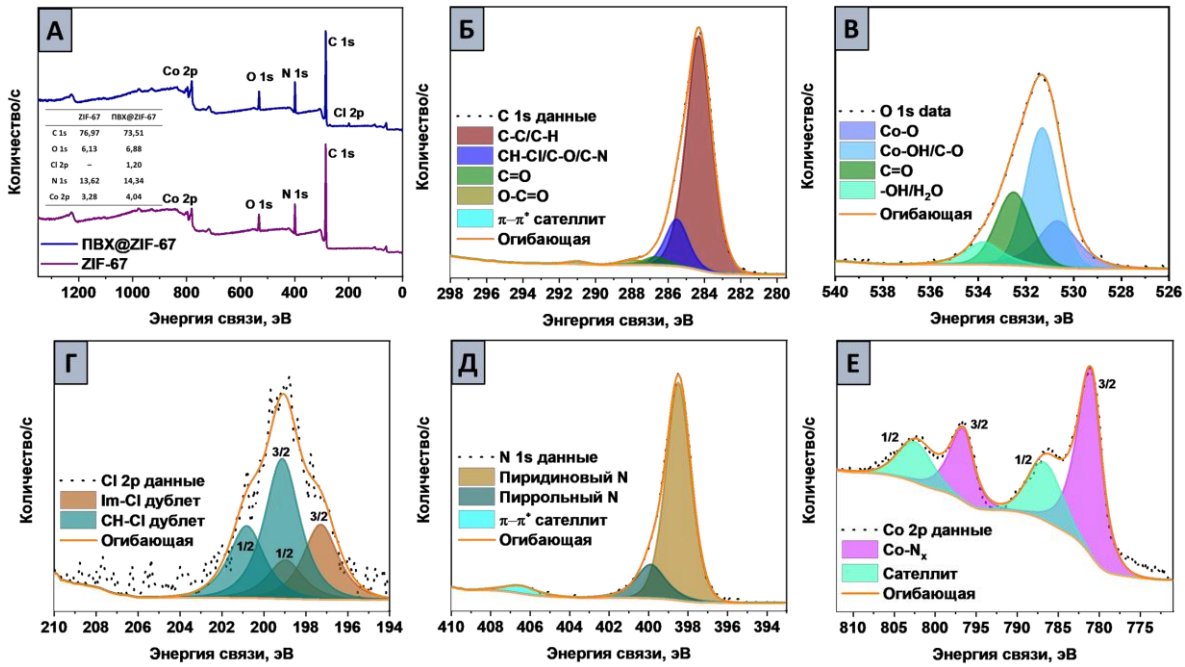
Кроме того, на рентгеновских дифрактограммах для материала ПВХ@ZIF-67 наблюдались характеристичные сигналы в области малых брэгговских углов (7,2° и 12,5°), связанных с кристаллической структурой МОКП, что также подтверждает успешность формирования слоя ZIF-67 (рисунок 67Г) [283].

Модификация ПВХ на всех этапах также исследовалась с использованием РФэС. Так, об успешном замещении атома хлора на 2-MeIm на поверхности свидетельствовало появление примерно 1,92 % азота согласно обзорным спектрам (рисунок 68А). Кроме того, неизменность основных компонентов в области C 1s и Cl 2p (рисунок 68(Б–Д), а также появление характеристичных пиков в N 1s регионе подтверждали протекание целевого процесса с сохранение основной полимерной цепи, что соотносится с ключевыми принципами функциональной переработки (рисунок 68Е).



А – Обзорный спектр ПВХ и ПВХ@2-MeIm; Б – C 1s регион ПВХ;
В – C 1s регион ПВХ@2-MeIm; Г – Cl 2p регион ПВХ;
Д – Cl 2p регион ПВХ@2-MeIm; Е – N 1s регион ПВХ@2-MeIm
Рисунок 68 – Исследование химического состояния поверхности ПВХ и ПВХ@2-MeIm методом РФэС

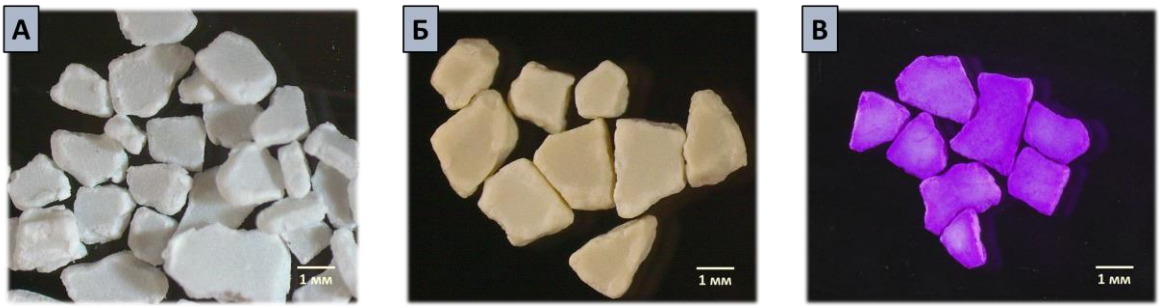
Успешный рост ZIF-67 на ПВХ@2-MeIm также подтвердился методом РФэС (рисунок 69). На обзорном спектре мы наблюдали существенно увеличение содержания азота на поверхности (с 1,92 % до 14,34 %), уменьшение концентрации хлора (с 14,81 % до 1,20 %), а также появление сигналов кобальта (рисунок 69А). Важно также отметить, что мы не наблюдали наличие кальция на поверхности, что может быть связано с вымыванием наполнителя. Кроме того, на спектрах высокого разрешения O 1s присутствуют пики, связанные с компонентом Co–O в структуре ZIF-67 (рисунок 69В). Наконец, в регионе Co 2p мы также наблюдали характеристичные пики Co–N_x при 780,9 Эв и 796,48 эВ и соответствующие сателлиты при 786,6 эВ и 802,4 эВ соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными (рисунок 69Е) [284].



А – Обзорный спектр ZIF-67 и ПВХ@ZIF-67; Б – C 1s регион ПВХ@ZIF-67;
В – O 1s регион ПВХ@ZIF-67; Г – Cl 2p регион ПВХ@ZIF-67;
Д – N 1s регион ПВХ@ZIF-67; Е – Co 2p регион ПВХ@ZIF-67
Рисунок 69 – Исследование химического состояния поверхности ПВХ@ZIF-67 методом РФэС

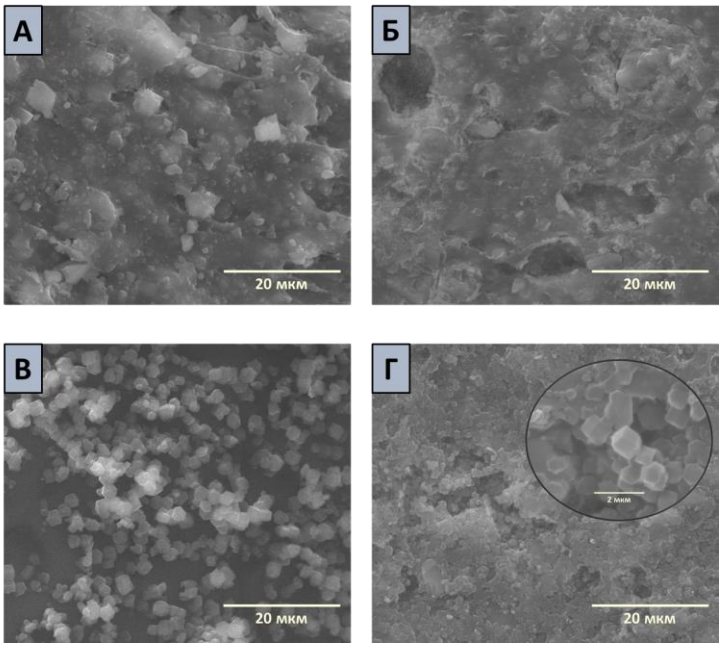
На оптических изображениях ПВХ, ПВХ@2-MeIm и ПВХ@ZIF-67 мы наблюдали существенное различие между материалами (рисунок 70). Так, до роста ZIF-67 мы не наблюдали какой-либо окраски (рисунок 70А и Б), в то время как у

ПВХ@ZIF-67 присутствует ярко выраженный фиолетовый оттенок по всей поверхности гранул (рисунок 70В).



А – ПВХ; Б – ПВХ@2-MeIm; В – ПВХ@ZIF-67
Рисунок 70 – Оптические изображения материалов

Морфология полученных материалов исследовалась также методом СЭМ-ЭДС (рисунок 71). В случае ПВХ и ПВХ@2-MeIm мы наблюдали шероховатую поверхность (рисунок 71А и Б), в то время как в результате роста ZIF-67 она становилась более гладкой и равномерно покрытой ромбододекаэдрами с размером 500 нм, что соответствует свободному МОКП (рисунок 71В и Г) [282]. Кроме того, согласно данным ЭДС, на поверхности ПВХ@ZIF-67 присутствует приблизительно 2,5 масс. %.



А – ПВХ; Б – ПВХ@2-MeIm; В – ZIF-67; Г – ПВХ@ZIF-67
Рисунок 71 – СЭМ-изображения материалов

Формирование пористой структуры подтвердилось определением удельной площади поверхности по методу БЭТ (рисунок 72). В результате измерений удельная площадь поверхности составила (7,61 ± 0,06) $м^2/г$, общий объём пор – 0,005 $см^3/г$, а средний размер пор – 2,8 нм. Стоит также отметить, что в случае ПВХ и ПВХ@2-MeIm нам не удалось провести эксперименты по адсорбции-десорбции азота вследствие низкой площади поверхности материала.

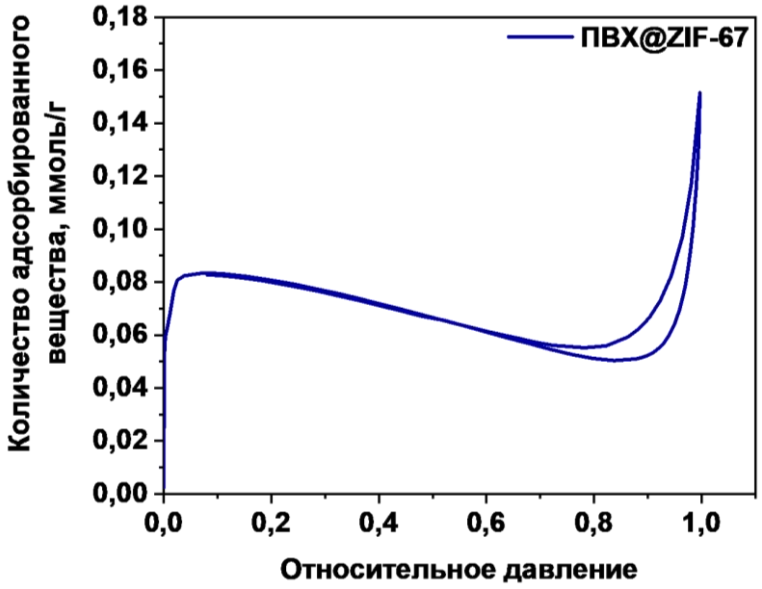


Рисунок 72 – Удельная площадь поверхности ПВХ@ZIF-67, измеренная методом БЭТ

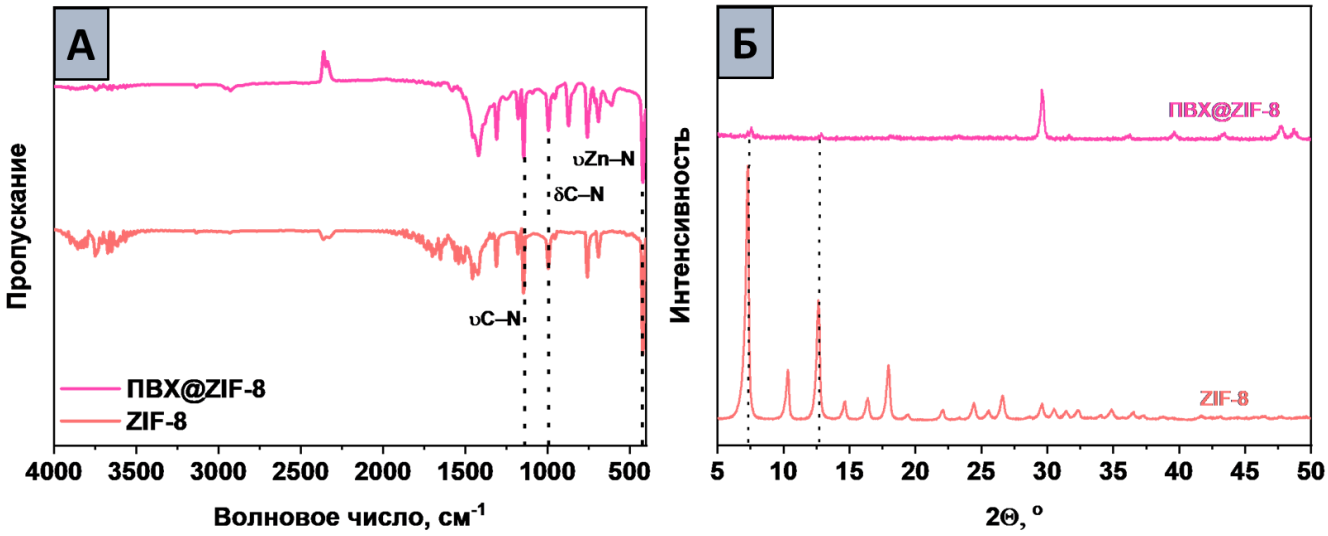
Наконец, для количественной оценки содержания МОКП в композите ПВХ@ZIF-67 был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Согласно полученным данным, содержание кобальта в образце составляет (1952 ± 332) ppm. Пересчёт на 1 грамм композита показал, что количество Co равно (0,033 ± 0,006) ммоль/г. Учитывая, что массовая доля кобальта в чистом ZIF-67 составляет 26,7 %, рассчитанное содержание Co в композите соответствует массовой доле ZIF-67 около (0,73 ± 0,12) %.

Таким образом, нами был успешно разработан метод формирования композитного материала на основе отходов ПВХ и ZIF-67, что было подтверждено комплексом физико-химических методов анализа

3.2.3 Исследование структуры и свойств ПВХ@ZIF-8

Для того чтобы проверить универсальность разработанного нами метода, мы получили материал на основе вторичного ПВХ и ZIF-8. Как и в предыдущем случае, структура и свойства полученного композита ПВХ@ZIF-8 исследовались комплексом физико-химических методов анализа.

В первую очередь полученный материал исследовался методами ИК-спектроскопии и РФА (рисунок 73). Как и в случае ПВХ@ZIF-67, мы наблюдали характеристичные полосы, связанные с колебаниями имидазольного кольца (ν(C–N) = 1144 см$^{-1}$, δ(C–N) = 995 см$^{-1}$), а также ν(Zn–N) = 420 см$^{-1}$ (рисунок 73А) [285]. Аналогичным образом на рентгеновских дифрактограммах присутствуют характеристичные рефлексы ZIF-8 около 7,2° и 12,5°, подтверждая рост МОКП (рисунок 73Б) [286].

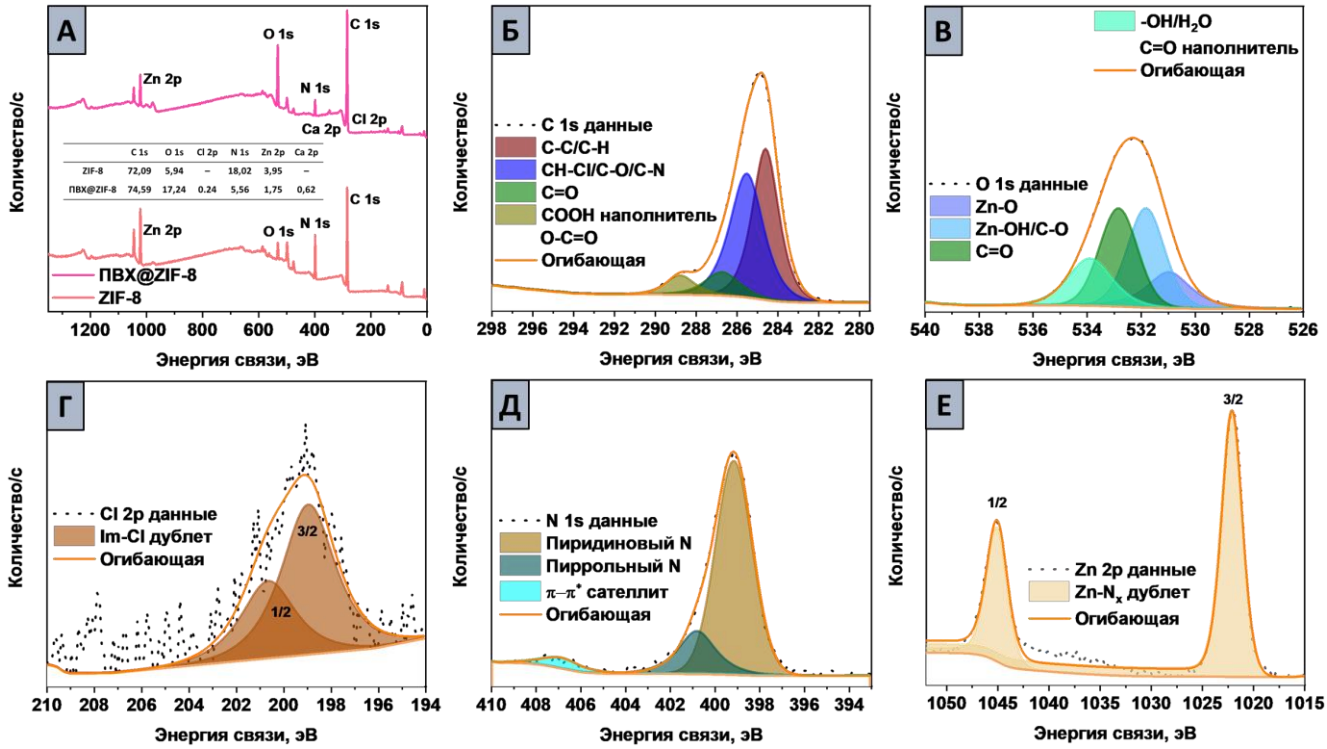


А – ИК-спектры; Б – РФА-дифрактограммы

Рисунок 73 – Исследование структуры ZIF-8 и ПВХ@ZIF-8

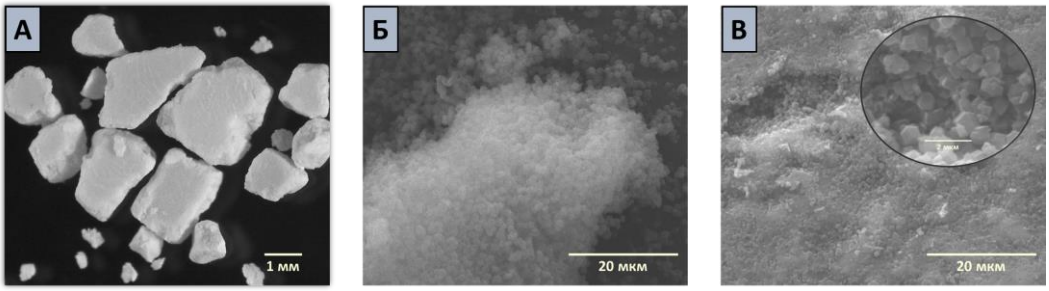
Формирование ПВХ@ZIF-8 также подтвердилось методом РФэС (рисунок 74). На обзорном спектре мы наблюдали появление сигнала цинка с концентрацией 1,75 %, уменьшение содержания хлора до 0,24 %, а также увеличение концентрации азота по сравнению с чистым ПВХ (до 5,56 %) (рисунок 74А). Кроме того, на спектре O 1s региона, аналогично ПВХ@ZIF-67, присутствовал

характеристичный для ZIF-8 компонент Zn–O (рисунок 74В), а в области Zn 2p после деконволюции наблюдали пики на 1022,1 эВ и 1045,1 эВ, характерные для МОКП, что соответствует литературным данным (рисунок 74Е) [287].



А – Обзорный спектр ZIF-8 и ПВХ@ZIF-8; Б – C 1s регион ПВХ@ZIF-8;
В – O 1s регион ПВХ@ZIF-8; Г – Cl 2p регион ПВХ@ZIF-8;
Д – N 1s регион ПВХ@8; Е – Co 2p регион ПВХ@ZIF-8
Рисунок 74 – Исследование химического состояния поверхности ПВХ@ZIF-88 методом РФэС

Дальнейшее исследование морфологии полученного материала выявило аналогичные ПВХ@ZIF-67 закономерности (рисунок 75). Согласно оптическим изображениям, материал имеет вид шероховатых частиц бледно-серого цвета (рисунок 75А). СЭМ-изображение ПВХ@ZIF-8 демонстрирует образование ромбододекаэдрических нанокристаллов размером 500 нм с гомогенным распределением на поверхности подложки, что ещё раз подтверждает успешный рост МОКП (рисунок 75Б и В) [288].



А – Оптическое изображение ПВХ@ZIF-8; Б – СЭМ-изображение ПВХ@ZIF-8; В – СЭМ-изображение ПВХ@ZIF-8

Рисунок 75 – Анализ морфологии ZIF-8 и ПВХ@ZIF-8

Формирование пористой структуры также подтвердилось методом БЭТ (рисунок 76). В результате измерений удельная площадь поверхности составила (24,7 ± 4,8) м^2/г, общий объём пор – 0,009 см^3/г, а средний размер пор – 1,5 нм.

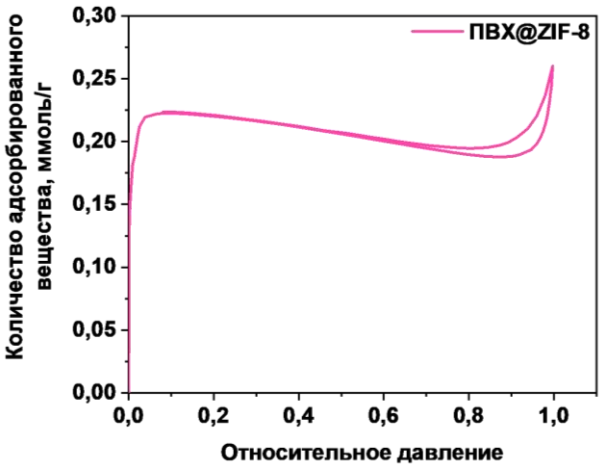


Рисунок 76 – Удельная площадь поверхности ПВХ@ZIF-8, измеренная методом БЭТ

Для количественной оценки содержания МОКП в ПВХ@ZIF-8 нами также был использован метод ИСП-МС. Согласно полученным данным, содержание цинка в образце составляет (3183 ± 541) ppm. Пересчёт на 1 грамм композита показал, что количество Zn равно (0,0487 ± 0,0083) ммоль/г. Учитывая, что массовая доля цинка в чистом ZIF-8 составляет 28,7 %, рассчитанное содержание Zn в композите соответствует массовой доле ZIF-8 около (1,11 ± 0,19) %.

Таким образом, нами был успешно разработан метод формирования имидазолятных МОКП на поверхности вторичного ПВХ, что было доказано на примере ZIF-8 и ZIF-67.

Глава 4 Лазер-опосредованные превращения МОКП на поверхности вторичных пластиков

Как уже неоднократно отмечалось в первой главе, лазер-индуцируемые превращения, в том числе и МОКП, за последние годы получили большое распространение для получения широкого спектров материалов по причине ряда преимуществ перед традиционными термическими методами. Использование лазерного облучения позволяет существенно снизить агрегацию частиц металлов, снизить затраты энергии, сокращает время процесса, а также даёт возможность формирования изделий заданной формы (рисунок 77).



Рисунок 77 –Лазер-индуцированные трансформации в дизайне материалов [142, 144, 147, 149, 151, 280, 289–296]

С точки зрения подобных превращений важно отметить, что однородность нанесённого слоя МОКП имеет важное значение для получения равномерного углеродного слоя при карбонизации. Ранее для поверхностной карбонизации порошков требовалось добавление связующих веществ [296] или предварительная

карбонизация с последующим нанесением на подложку [295, 297]. В свою очередь, непосредственный рост МОКП на подложке гарантирует однородность и стабильность функционального слоя после лазерной обработки. Собственно, разработанный метод иммобилизации делает полученные материалы весьма перспективными для дальнейшей карбонизации.

4.1 Лазер-опосредованные превращения ZIFs на поверхности пластиков

Наши исследования были начаты с исследования принципиальной возможности лазер-индуцируемого разложения МОКП типа ZIF на стеклянной и полимерной подложке (термопластичный ПУ (ТПУ)) (рисунок 78).

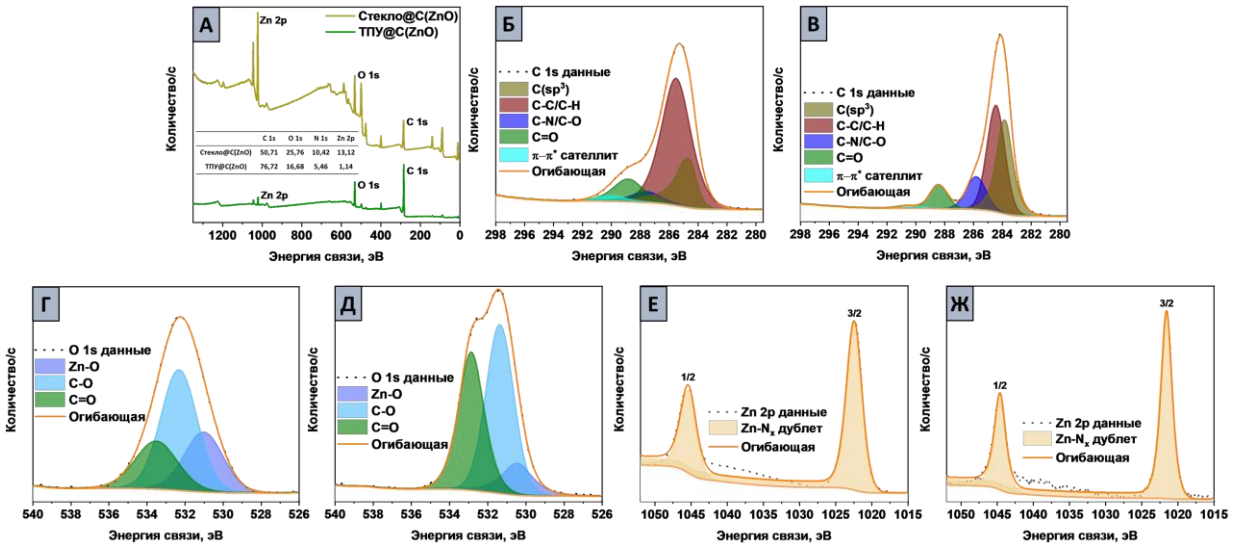


Рисунок 78 – Принципиальная схема лазер-опосредованных превращений ZIF-8 на стеклянной подложке и ТПУ

В данном случае мы наносили суспензию ZIF-8, полученного в результате кристаллизации при комнатной температуре при перемешивании, капельным методом на немодифицированную поверхность предметного стекла, а также плёнок ТПУ, изготовленных на 3D-принтере. При дальнейшей лазер-опосредованной обработке с использованием управляемого компьютером лазерного диода с длиной волны 450 нм мы наблюдали формирование материала чёрного цвета, что доказывает принципиальную возможность трансформации МОКП без предварительной химической модификации подложки.

Структура полученных материалов исследовалась методом РФэС (рисунок 79). Так, для обоих композитов мы наблюдали формирование графеноподобной структуры, допированной азотом, по соответствующим пикам на C 1s спектрах (рисунок 79Б и В). В свою очередь, на O 1s регионах мы наблюдали компоненты

Zn–O, что подтверждает образование оксида цинка в процессе лазер-опосредованной карбонизации (рисунок 79Г и Д). Данный вывод также подтвердился согласно энергиям связи пиков Zn 2p при 1021,5 эВ и 1044,6 эВ для обоих материалов (рисунок 79Е и Ж) [298].



А – Обзорный спектр; Б – C 1s регион Стекло@C(ZnO);
В – C 1s регион ТПУ@C(ZnO); Г – O 1s регион Стекло@C(ZnO);
Д – O 1s регион ТПУ@C(ZnO); Е – Zn 2p регион Стекло@C(ZnO);
Ж – Zn 2p региона ТПУ@C(ZnO)
Рисунок 79 – Исследование поверхности композитов Стекло@C(ZnO) и ТПУ@C(ZnO) методом РФэС

Вдохновлённые данными успехами мы попытались перенести данный процесс на полученные материалы ПВХ@ZIF-8/67 (рисунок 80). В данном случае с использованием разработанного нами метода, апробированного на гранулах, мы проводили рост ZIF-8 и ZIF-67 на поверхности ПВХ-пластин размером (20 × 20) мм. Дальнейшая лазер-опосредованная карбонизация с применением 405 нм лазерного диода (частота импульса 1,6 кГц, мощность 1500 мВт), установленного на коммерчески доступной системе лазерной гравировки NEJE DK-8-KZ, приводила к формированию незакреплённого непроводящего слоя. Наблюдаемые результаты, по всей видимости, связаны со свойствами ПВХ – наличием хлора в структуре полимера, – что приводит к деструкции подложки и слоя МОКП.

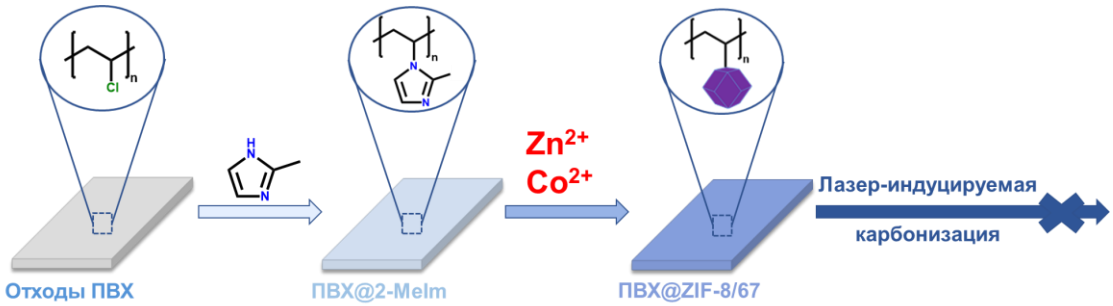


Рисунок 80 – Принципиальная схема лазер-опосредованной карбонизации ПВХ@ZIF-8/67

4.2 Лазер-опосредованные превращения UiO-66 на поверхности вторичного ПЭТ

Положительные результаты, полученные при карбонизации материалов типа Стекло@ZIF-8 и ТПУ@ZIF-8, а также отрицательные результаты с ПВХ@ZIF натолкнули нас проведение данного процесса на плёнках UiO-66 на поверхности ПЭТ (рисунок 81).

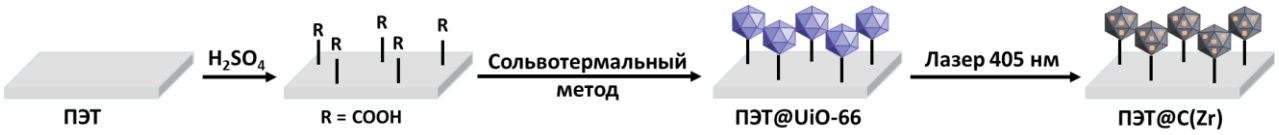
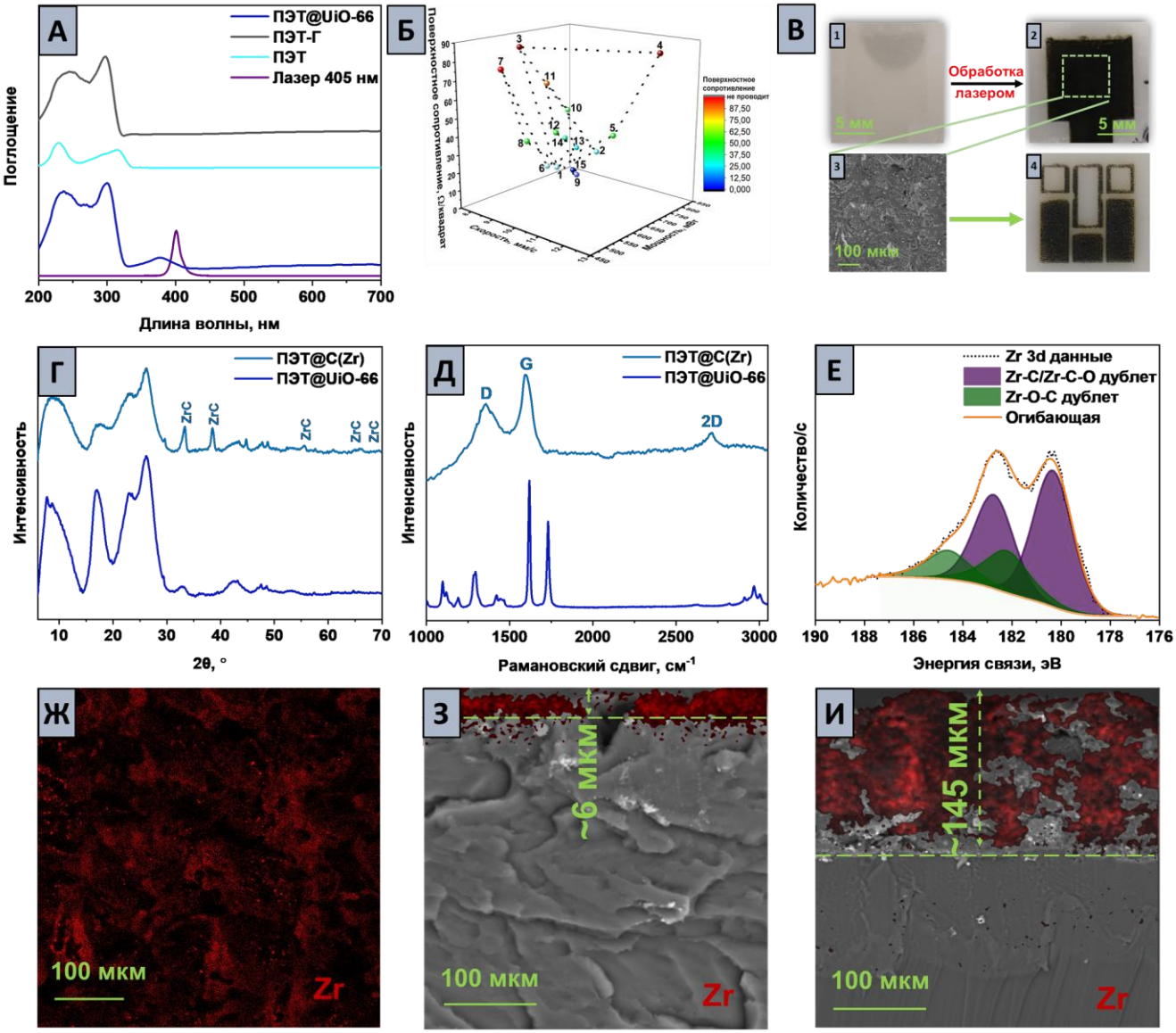


Рисунок 81 – Принципиальная схема лазер-опосредованных превращений ПЭТ@UiO-66

Для того чтобы найти подходящую длину волны лазера, мы записали ЭСП полученного композита с максимумом поглощения в области 375 нм (рисунок 82А). Данный пик поглощения не наблюдался в случае исходного или гидролизованного ПЭТ (ПЭТ-Г), что указывает на возможность селективной карбонизации слоя МОКП без значительного вовлечения ПЭТ (рисунок 82А).



А – ЭСП-спектр ПЭТ, ПЭТ-Г, ПЭТ@UiO-66 и лазера 405 нм;
Б – Оптимизация карбонизации ПЭТ@UiO-66 по методу Нелдера-Мида;
В-1 – Изображение материала до и В-2 – после лазерной обработки,
В-3 – СЭМ-изображение ПЭТ@C(Zr), полученного после лазерной обработки при оптимальных условиях, В-3 – изображение паттерна с логотипом ТПУ, полученного лазерной обработкой ПЭТ@UiO-66; Г – Рентгеновская дифрактограмма ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr);
Д – СКР-спектр ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr);
Е – РФэС спектр Zr 3d региона ПЭТ@C(Zr); Ж – ЭДС-карта циркония с изображения В-3); З – Поперечное СЭМ-ЭДС изображение ПЭТ@UiO-66;
И – Поперечное СЭМ-ЭДС изображение ПЭТ@C(Zr)
Рисунок 82 – Исследование материала ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr) физико-химическими методами анализа

Принимая во внимание полученные данные, мы выбрали уже ранее упомянутый 405 нм лазерный диод (частота импульса 1,6 кГц, мощность 1500 мВт), установленный

на коммерчески доступной системе лазерной гравировки NEJE DK-8-KZ. Данная система обладает множеством преимуществ перед традиционно используемыми фемтосекундными лазерами с точки зрения доступности, низкой стоимости и возможности обработки большой площади материала [143, 144].

Первый эксперимент по лазерной обработке композита ПЭТ@UiO-66 проводился со скоростью движения лазерного луча 9,9 мм/с и мощностью лазера 600 мВт. При этом мы наблюдали карбонизацию ПЭТ@UiO-66 в месте контакта лазерного луча с поверхностью материала (рисунок 82В). Удивительно, что полученный чёрный слой на поверхности ПЭТ оказался гомогенным и показал значительную устойчивость к царапинам и к промывке водой или органическими растворителями. Примечательно важным свойством для применения в электронике является то, что поверхностное сопротивление полученного материала было значительно низким ((23,4 ± 1,3) Ом/квадрат). Поэтому мы решили продолжить оптимизацию условий лазерной обработки, изменяя время и мощность лазерного облучения. Прямое изменение параметров оказалось сложным с точки зрения рационального поиска оптимального режима. По этой причине мы провели процесс оптимизации с использованием метода Нелдера-Мида, изменяя мощность и скорость движения лазерного луча (рисунок 82Б, таблица 1).

Таблица 1 – Оптимизация параметров лазерной обработки по методу Нелдера-Мида

Точка	Мощность лазера*, мВт	Скорость лазерного луча, мм/с	Поверхностное сопротивление, Ом/квадрат
1	600	9,9	23,4 ± 1,3
2	750	9,9	23,7 ±11,8
3	600	8,3	Не проводит
4	750	12,4	Не проводит
5	713	11,0	38,7 ± 10,0
6	638	9,0	18,6 ± 2,2
7	488	9,0	78,2 ± 27,0
8	553	9,2	38,0 ± 12,4

Продолжение таблицы 1

Точка	Мощность лазера*, мВт	Скорость лазерного луча, мм/с	Поверхностное сопротивление, Ом/квадрат
9	690	9,7	12,9 ± 5,4
10	690	9,3	49,3 ± 10,1
11	615	9,3	67,0 ± 10,4
12	630	9,5	39,9 ± 8,0
13	810	8,3	17,7 ± 2,2
14	705	9,0	31,2 ± 5,0
15	735	9,0	10,4 ± 3,1

*Мощность, рассчитанная от номинального значения

Поверхностное сопротивление служит основным показателем эффективности карбонизации, которое также отражает однородность образующегося углеродного слоя. Сначала выбирались три случайные точки для варьирования двух параметров лазера в треугольной параметрической форме (точки 1–3, рисунок 82Б, таблица 1). Затем определялось и измерялось наибольшее значение проводимости в вершинах треугольника, после чего проводилось несколько операций отражения, сжатия и растяжения треугольника. Определение вершины с наименьшей проводимостью существенно понизило электрическое сопротивление. В результате процесс оптимизации позволил достичь снижения поверхностного сопротивления до (10,4 ± 3,1) Ом/квадрат.

Гомогенность полученного слоя исследовалась с использованием СЭМ (рисунок 82(В-3)), где отчётливо виден однородный слой углерода. Кроме того, лазерная обработка позволяет моделировать и сжигать проводящие схемы произвольной формы (рисунок 82(В-4)). Следует отметить, что на СЭМ-снимках композита с плохой проводимостью заметно образование шероховатостей с агломератами и неравномерно распределёнными бугорками (рисунок 83).

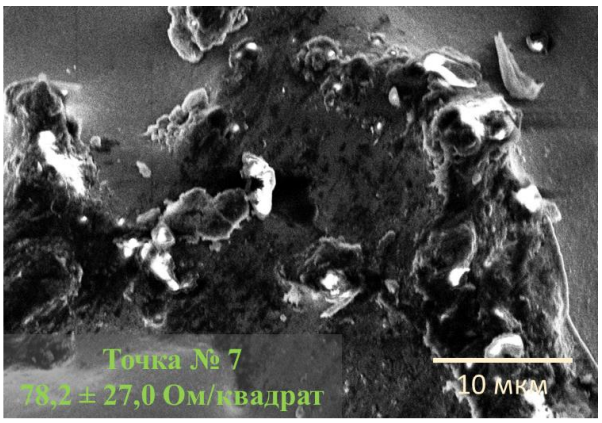


Рисунок 83 – СЭМ-изображение образца с плохой проводимостью

Для исследования структуры полученного материала ПЭТ@C(Zr) (после использования оптимальных условий 735 мВт, 9,0 мм/с) проводился РФА. После лазерной обработки отсутствовали характеристические пики UiO-66 при 7,6° и 8,6° (рисунок 82Г) [122]. Вместо этого мы наблюдали новые пики в области 33,2°, 38,4°, 55,7°, 66,2°и 69,6°, которые мы идентифицировали как кристаллические фазы карбида циркония [299, 300]. Образование ZrC свидетельствовало о глубокой карбонизации, сопровождаемой восстановлением кластеров Zr углеродом при карбонизации МОКП. Удивительно, несмотря на присутствие атмосферного кислорода, мы не наблюдали пики, связанные с ZrO_2, что предполагает восстановление Zr в матрице расплавленного полимера в отсутствии прямого доступа кислорода воздуха. Сравнение ИК-спектров ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr) выявило исчезновение связанных с UiO-66 полос (асимметричные и симметричные колебания связей COO–Zr в области 1584 $см^{-1}$ и 1397 $см^{-1}$ соответственно) после карбонизации, что подразумевает полное превращение МОКП (рисунок 84). Между тем, характеристические полосы колебаний связей ПЭТ также присутствовали на спектре, подтверждая образование композита между ПЭТ и карбонизированным UiO-66, аналогично ранее опубликованным результатам [143, 144].

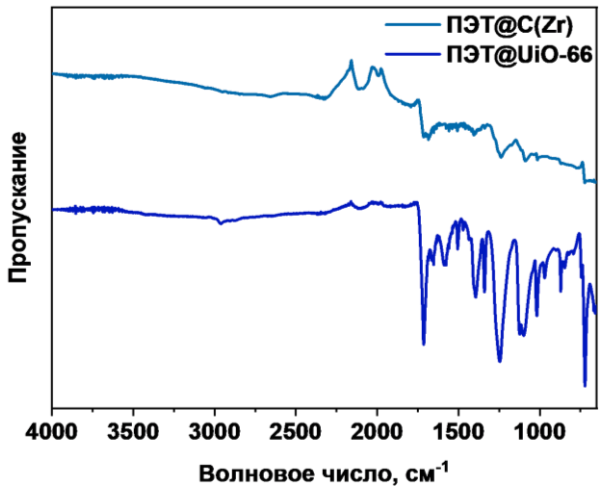
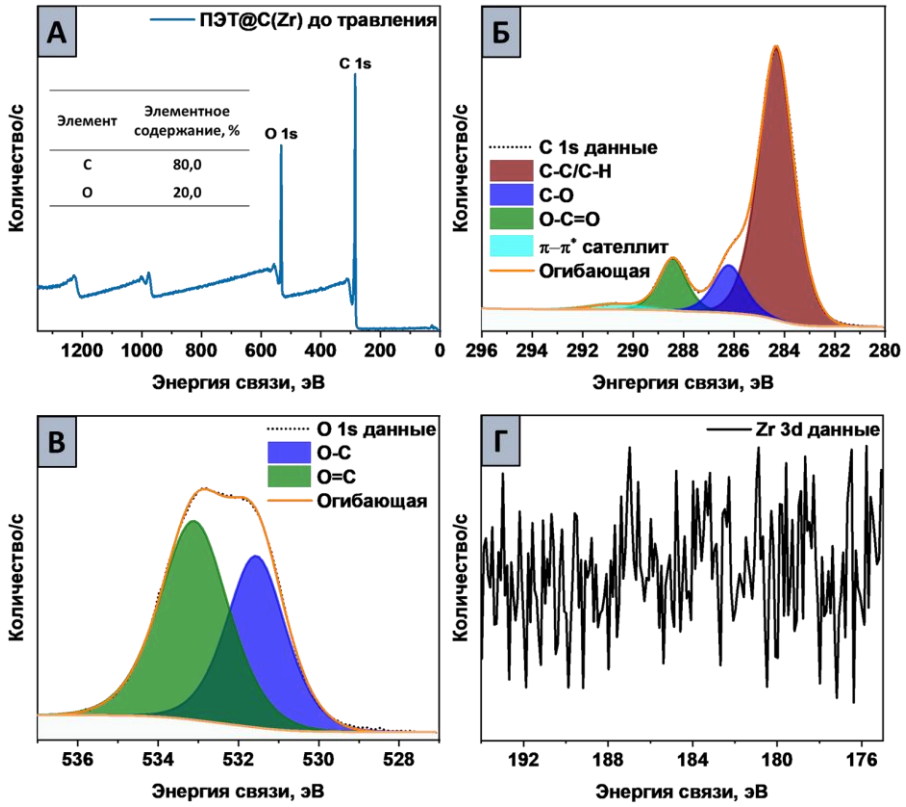


Рисунок 84 – ИК-спектры ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

Данные выводы также подтвердились методом СКР. Лазерная обработка ПЭТ@UiO-66 приводила к исчезновению пиков, связанных со структурой UiO-66 (рисунок 82Д). Вместо этого на спектре ПЭТ@C(Zr) наблюдались характерные колебательные моды в области 1362 $см^{-1}$ и 1577 $см^{-1}$, представляющие пики D и G, соответствующие образованию графеновых структур согласно литературным данным [301]. Характеристическая область 2D колебательных мод в области 2670 $см^{-1}$ позволяет предположить, что графеноподобный материал представляет собой малослойные графеновые структуры, импрегнированные в полимерную матрицу [302]. Кроме того, относительно высокое значение отношения интенсивностей (I_D/I_G = 0,94) указывает на высокую степень графитизации, что объясняет низкое поверхностное сопротивление материала.

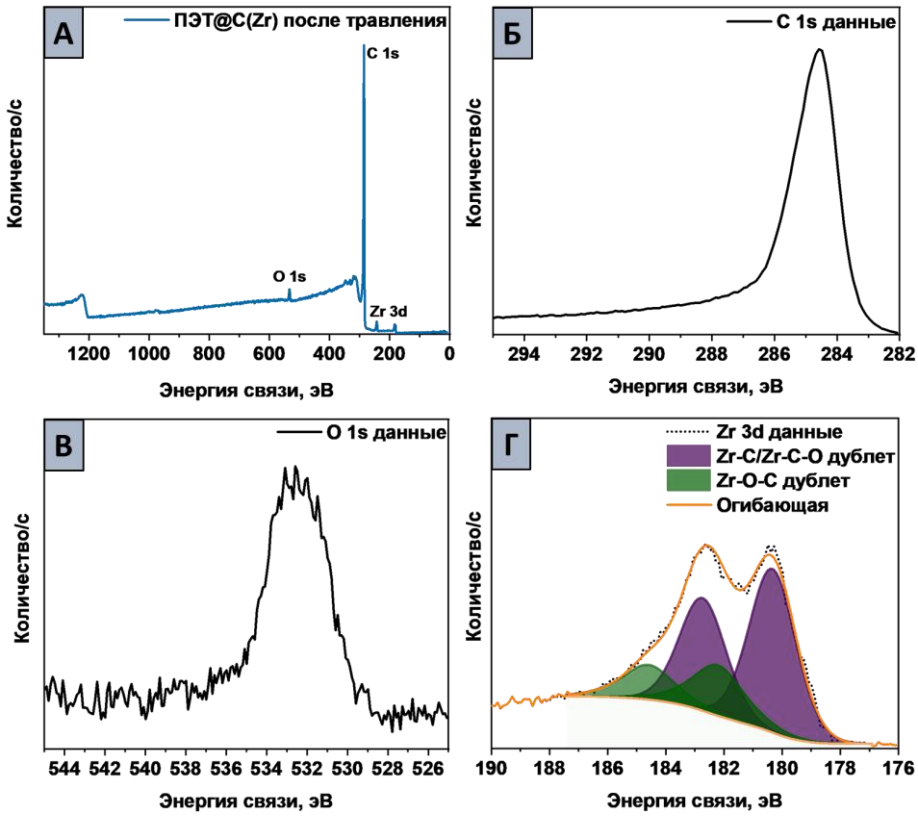
Химический состав полученного композита ПЭТ@C(Zr) исследовался с использованием РФэС (рисунок 85). На обзорном спектре поверхности материала обнаруживаются существенные изменения в концентрации углерода, кислорода и циркония (рисунок 85А). Однако химическое состояние углерода не претерпевает существенных изменений согласно деконволюции C 1s пика по сравнению с ПЭТ@UiO-66. Данный результат подтвердил наше предположение о том, что графен/ZrC после лазерной обработки покрывается расплавленным ПЭТ, видимым в условиях РФэС (рисунок 85Б). Удивительно, но при первоначальном анализе поверхности ПЭТ@C(Zr) не наблюдались пики, связанные с Zr (рисунок 85Г). Это

объясняется глубиной проникновения рентгеновского излучения РФэС (несколько нанометров) и распределением циркония после лазерной обработки по глубине, что подтверждается и данными СЭМ-ЭДС (рисунок 82И).



А – Обзорный спектр; Б – C 1s регион; В – O 1s регион; Г – Zr 3d регион
Рисунок 85 – РФэС спектры ПЭТ@С(Zr) до поверхностного травления Ar^+

По этой причине нами проводилось травление поверхности с использованием метода глубинного профилирования ионами Ar^+ с последующим РФэС анализом (рисунок 82Е и 86). Наличие пиков 3d Zr на 180,3 эВ и 182,7 эВ свидетельствует об образовании карбида циркония в полученном материале (рисунок 82Е). Мы фиксировали также и пики Zr–O на Zr 3d спектре. Однако образование ZrO_2 исключено РФА, о чём было описано ранее. Возникновение дублета Zr–O объясняется частичной заменой атомов углерода кислородом в решётке ZrC [302].



А – Обзорный спектр; Б – C 1s регион; В – O 1s регион; Г – Zr 3d регион

Рисунок 86 – РФэС спектры ПЭТ@C(Zr) после поверхностного травления Ar^+

Кроме того, после лазерной обработки элементный состав ПЭТ@UiO-66 лишь незначительно изменялся – так, мы фиксировали лишь изменение соотношения C и Zr в соответствии с результатами CHNS и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) (таблица 2).

Таблица 2 – Элементный состав ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

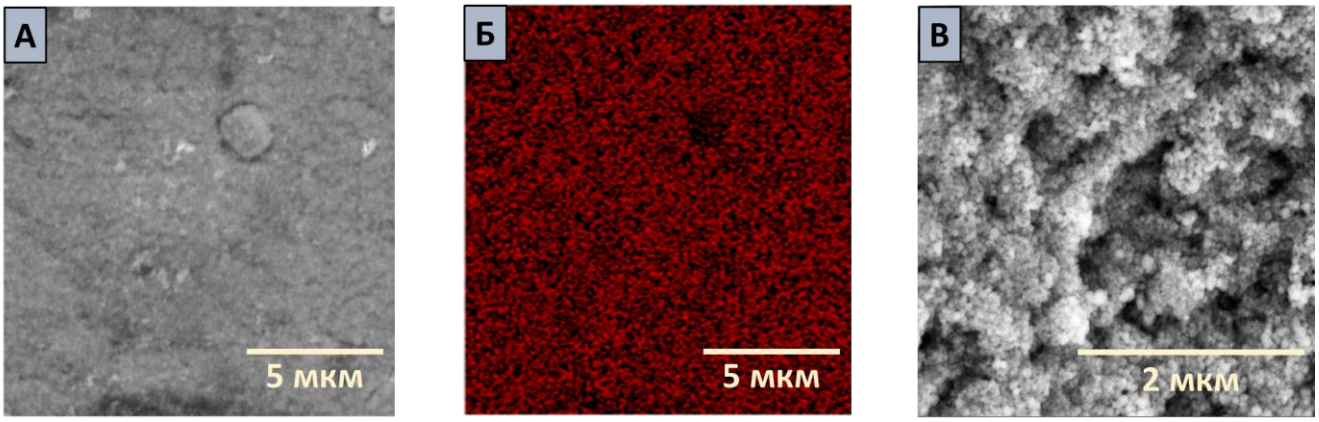
Материал	CHNS, масс. %		АЭС, масс. %
	C	H	Zr
ПЭТ@UiO-66	65,4 ± 0,4	4,9 ± 0,1	0,084
ПЭТ@C(Zr)	66,5 ± 0,7	5,0 ± 0,2	0,089

Также мы определили остаточную массу несгораемого остатка с использованием термогравиметрического анализа (ТГА) для материалов ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr) (таблица 3).

Таблица 3 – Остаточная масса несгораемого остатка для материалов ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

Материал	Остаточная масса несгораемого остатка, %
ПЭТ@UiO-66	0,40 ± 0,09
ПЭТ@C(Zr)	0,23 ± 0,06

Морфология поверхности полученного композита ПЭТ@C(Zr) исследовалась методом СЭМ (рисунок 82(В-3), Ж и И). По сравнению с исходным ПЭТ@UiO-66 (рисунок 823 и 87) мы наблюдали существенные изменения в морфологии поверхности: микрокристаллическая структура МОКП преобразовалась в углеродный слой с относительно гладкой пористой поверхностью (рисунок 82(В-3)). Образованию пор способствовала лазерная карбонизация, приводящая к выделению побочных продуктов, в частности, газов, особенно CO_2 после декарбоксилирования терефталатов [143, 144].



А, Б – СЭМ-ЭДС карта Zr; В – СЭМ-изображение при высоком разрешении
Рисунок 87 – Исследование морфологии поверхности ПЭТ@UiO-66 с использованием СЭМ-ЭДС

ЭДС поверхности композита показало однородное распределение Zr по всей поверхности без значительной агрегации частиц. Для определения толщины карбонизированного слоя использовалась микроскопия поперечных сколов композита ПЭТ@C(Zr). Толщина композита оказалась значительно больше, чем

толщина UiO-66 (приблизительно 145 мкм по сравнению с 6 мкм), подтверждая нашу гипотезу об активном процессе плавления ПЭТ (рисунок 823 и И). Кроме того, чётко прослеживалось образование пор через весь композитный слой, однако нам не удалось измерить удельную площадь поверхности по методу БЭТ вследствие недостаточной чувствительности прибора. Анализом ЭДС показано относительно однородное распределение Zr в вертикальном направлении, что предположительно связано с оседанием твёрдых частиц ZrC во время плавления ПЭТ-матрицы (рисунок 82И).

Кроме того, на каждом этапе формирования материала ПЭТ@C(Zr) мы наблюдали заметные изменения морфологии по профилометрии и контактному углу смачивания водой. Так, в результате активации поверхности ПЭТ в процессе гидролиза мы наблюдали уменьшение контактного угла смачивания (с (81,5 ± 1,3)° до (33,6 ± 20,4)°), связанное с образованием на поверхности –COOH-групп (рисунок 88). Последующий рост слоя UiO-66 маскировал особенности поверхности и блокировал –COOH-группы, о чём свидетельствует увеличение контактного угла до (111,8 ± 6,0)° (рисунок 88). Карбонизация ПЭТ@UiO-66 привела к образованию гладкой поверхности с несколько пониженной гидрофобностью ((94,9 ± 7,6)°) (рисунок 88).

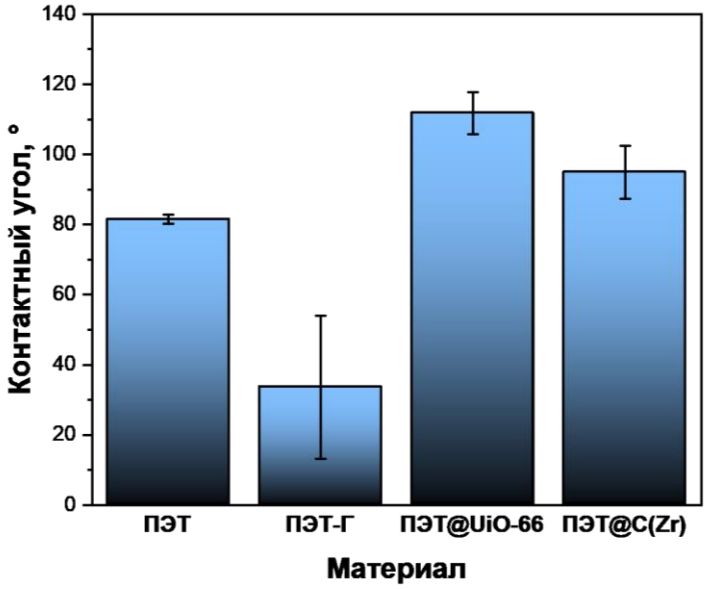


Рисунок 88 – Контактный угол смачивания воды, измеренный на поверхности материалов ПЭТ, ПЭТ-Г, ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

Оптические изображения подтвердили первоначальную гипотезу об изменениях морфологии поверхности в миллиметровом масштабе (рисунок 89). Исходная поверхность ПЭТ являлась гладкой и однородной, а гидролиз приводил к появлению трещин по всей обработанной поверхности. В результате роста UiO-66 образовался однородный микрокристаллический слой, маскирующий трещины. Наконец, последующая карбонизация привела к образованию шероховатого (в мм масштабе) и однородного углеродного слоя.

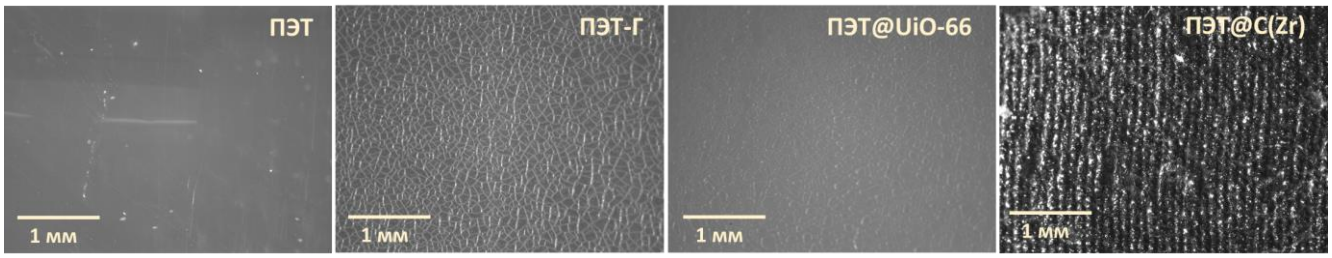


Рисунок 89 – Оптические изображения ПЭТ, ПЭТ-Г, ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

Кроме того, морфология поверхности изучалась методами оптической профилометрии, выявившей шероховатость в микрометровом масштабе (рисунок 90).

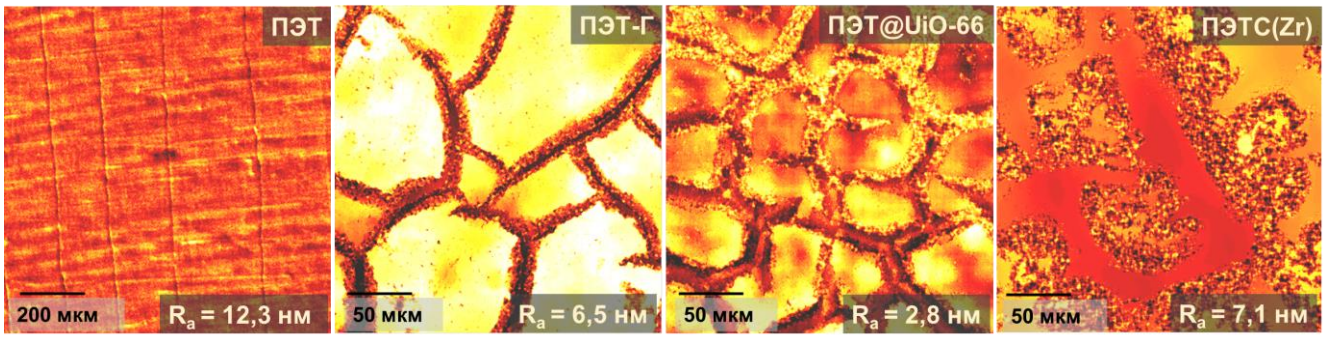


Рисунок 90 – Оптическая профилометрия для ПЭТ, ПЭТ-Г, ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

Анализ оптических изображений продемонстрировал тенденцию, аналогичную миллиметровому масштабу (рисунок 90):

1) смена гладкой поверхности на растрескавшуюся после гидролиза ПЭТ;

2) образование микрокристаллического покрытия, маскирующего трещины при росте UiO-66;

3) появление новых поверхностных особенностей после лазерной обработки, объясняемое перераспределением твёрдой фазы (углерода и ZrC) из-за частичного плавления ПЭТ и эффекта Марангони.

Стоит отметить, что выращивание UiO-66 непосредственно на поверхности ПЭТ является ключевым для получения воспроизводимых результатов. Так, контрольный эксперимент с нанесением суспензии МОКП с последующим высушиванием и карбонизацией в оптимизированных условиях приводил к худшим результатам. В этом случае неоднородно распределённые кристаллы UiO-66 не были связаны с поверхностью ПЭТ (рисунок 91). Лазерная обработка такого композита в оптимальных условиях приводила к карбонизации UiO-66, но, к сожалению, механическая стабильность углеродного слоя была низкой – углеродный материал легко удалялся с поверхности ПЭТ промывкой или изгибанием композита (рисунок 91). Мы предполагаем, что низкая механическая устойчивость может быть вызвана отсутствием прочных связей между слоями UiO-66 и поверхностью ПЭТ. По этой причине в дальнейших экспериментах мы сосредоточились только на оптимальном композите ПЭТ@C(Zr).

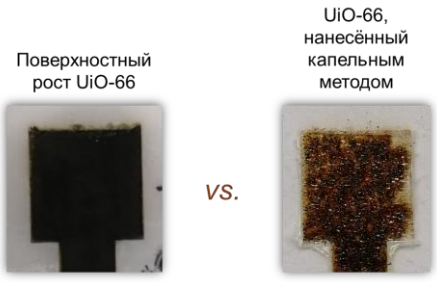


Рисунок 91 – Оптические изображения материалов, полученных лазерной обработкой: ПЭТ@C(Zr) и UiO-66, нанесённый капельным методом

Кроме того, мы показали, что формирование UiO-66 необходимо для процесса карбонизации. Так, обработка лазером (мощность 735 мВт и 1500 мВт) чистого ПЭТ привела к его плавлению и незначительной неравномерной карбонизации (рисунок 92).

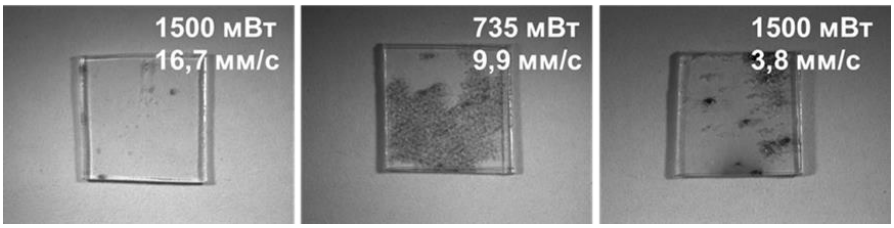
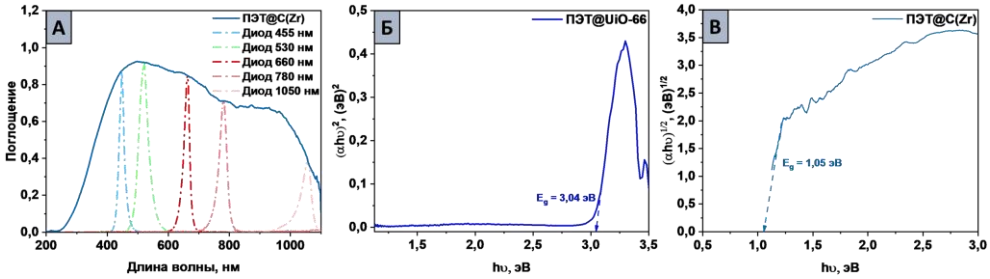


Рисунок 92 – Лазерная обработка ПЭТ при разных параметрах работы лазера

Тем не менее, согласно данным СЭМ по определению толщины композита, частичная карбонизация ПЭТ наблюдалась и в случае ПЭТ@UiO-66, что указывает на критическую роль UiO-66 как аналога фотосенсибилизатора. Мы предположили, что процесс карбонизация начинался с трансформации кристаллитов UiO-66 с образованием углеродного материала с импрегнированными кластерами ZrC. Получающийся материал отличается высокими фототермическими свойствами и выступает в роли активного элемента для эффективной трансформации энергии света в тепловую, что приводит к последующему плавлению и карбонизации матрицы ПЭТ. Сочетание описанных процессов приводило к образованию прочного композита с улучшенными свойствами.

Несмотря на очевидное применение в качестве проводящего материала, мы предположили, что включение ZrC может обеспечить значительную фототермическую активность [302, 303]. Кроме того, высокая проводимость материала должна привести к более высокому коэффициенту экстинкции и, следовательно, лучшему поглощению света. По этой причине мы оценили фототермические свойства полученного материала для проверки его возможной применимости в уничтожении бактерий [304], антиобледенении [305], производстве водяного пара и опреснения воды [306], рассеивании тумана, катализе [307], сенсорике [307], и генерации фототермической электроэнергии для умной одежды, микроэлектроники [308] и других областях.

Анализ с использованием ЭСП показал существенное усиление поглощающей способности ПЭТ@C(Zr), особенно в видимом диапазоне (рисунок 93А), облегчая взаимодействие со светом и значительно уменьшая ширину запрещённой зоны по сравнению с ПЭТ@UiO-66 с 3,04 эВ до 1,05 эВ (рисунок 93Б и В).



А – ЭСП- спектры ПЭТ@C(Zr) и диодных источников; Б – График Тауца для материала ПЭТ@UiO-66 с прямой шириной запрещённой зоны; В – График Тауца для материала ПЭТ@C(Zr)с непрямой шириной запрещённой зоны
Рисунок 93 – Исследование оптических свойств материалов ПЭТ@UiO-66 и ПЭТ@C(Zr)

Для анализа фототермического отклика мы измерили температуру после облучения светодиодами с различными длинами волн (455 нм, 530 нм, 660 нм, 780 нм и 1055 нм) с последующим определением температуры тепловой ИК-камерой (рисунок 94).

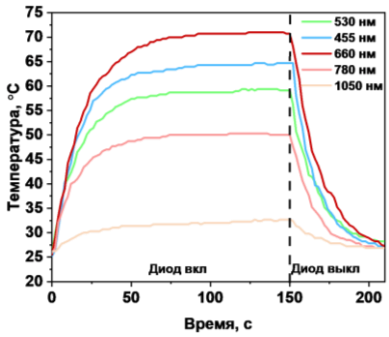


Рисунок 94 – Исследование фототермических свойств материала ПЭТ@C(Zr) при пяти различных длинах волн

Было отмечено, что температура материала быстро повышается, демонстрируя его сильную способность преобразовывать видимое и ИК-излучение в тепло. После 100 секунд регистрируемые температуры оставались стабильными при 65 ºC, 50 ºC, 71 ºC, 59 ºC и 32 ºC под 455 нм, 530 нм, 660 нм, 780 нм и 1055 нм облучением соответственно. Кроме того, отключение светодиодного источника привело к быстрому снижению температуры, что указывает на отличную теплопроводность. Следует отметить, что по сравнению с другими родственными материалами ПЭТ@C(Zr) продемонстрировал самый высокий фототермический отклик, учитывая относительно низкую мощность светодиодных источников (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнение фототермических свойств ПЭТ@C(Zr) и композитных материалов ПЭТ@НЧ, материалов с карбонизированной поверхностью и полимер@ZrC материалов

Материалы и методы	Информация об источнике излучения	Плотность мощности, кВт/м^2	Фототермическая эффективность, °C	Источник информации
НЧ Au в полипропилен фумарате	532 нм	20	51	[309]
Ti_2O_3-поливиниловый спирт	Солнечный симулятор	1	64.1	[310]
Ткань из регенерированного шёлка фиброин/CuS	1064 нм	10	Δ18,5	[311]
ПВДФ/Ti_3C_2 композит	Солнечный симулятор	1	75	[303]
Карбонизированный тофу	Солнечный симулятор	3	53,8	[312]
Поверхность-карбонизированный бамбук	Солнечный симулятор	1	52,3	[313]
Поверхность-карбонизированная CH_3SiCl_3 при 60 °C хлопковая ткань	Солнечный симулятор	1	53,6	[314]
Поверхность-карбонизированная CH_3SiCl_3 при 60 °C кожура помело	Солнечный симулятор	1	71,7	[314]
Поверхность-карбонизированная CH_3SiCl_3 при 60 °C ПУ-пена	Солнечный симулятор	1	59,0	[314]

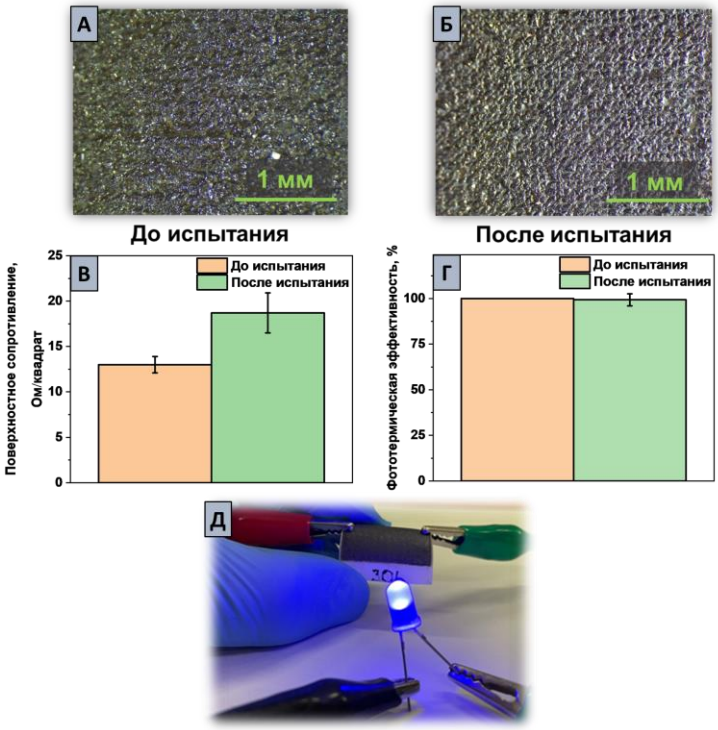
Продолжение таблицы 4

Материалы и методы	Информация об источнике излучения	Плотность мощности, кВт/м^2	Фототермическая эффективность, °C	Источник информации
Поверхность-карбонизированная CH_3SiCl_3 при 60 °C ПЭТ-ткань	Солнечный симулятор	1	50,5	[314]
ZrC (4 %)-допированная вискоза	ИК-лампа (950 нм, 100 Вт, 20 см)	–	78	[301]
Пористая мембрана из ПУ@ZrC, декорированная полипирролом	520 нм	–	73,8	[302]
	808 нм	–	89,1	
	980 нм	–	85,6	
Частицы ZrC (20 масс. %), внедрённые в ПУ-мембрану	Ксеноновая лампа (300 Вт)	–	70,5	[315]
ZrC и графеноподобная структура	Диод 455 нм	0,072	59,4	Данная работа
	Диод 530 нм	0,042	64,7	
	Диод 660 нм	0,036	71,0	
	Диод 780 нм	0,241	50,3	
	Диод 1050 нм	0,075	32,7	

Таким образом, учитывая возможность использования переработанного ПЭТ в качестве подложки и использованных ПЭТ-бутылок как источника терефталевой кислоты, функциональные фототермические материалы являются конкурентоспособными по сравнению с материалами, полученными не из отходов.

С точки зрения практического применения важно учитывать также химическую стойкость и механическую стабильность материала. Для оценки механической устойчивости мы провели испытание на абразивный износ в самодельном сосуде, заполненном песком, в течение 24 часов (рисунок 95). По

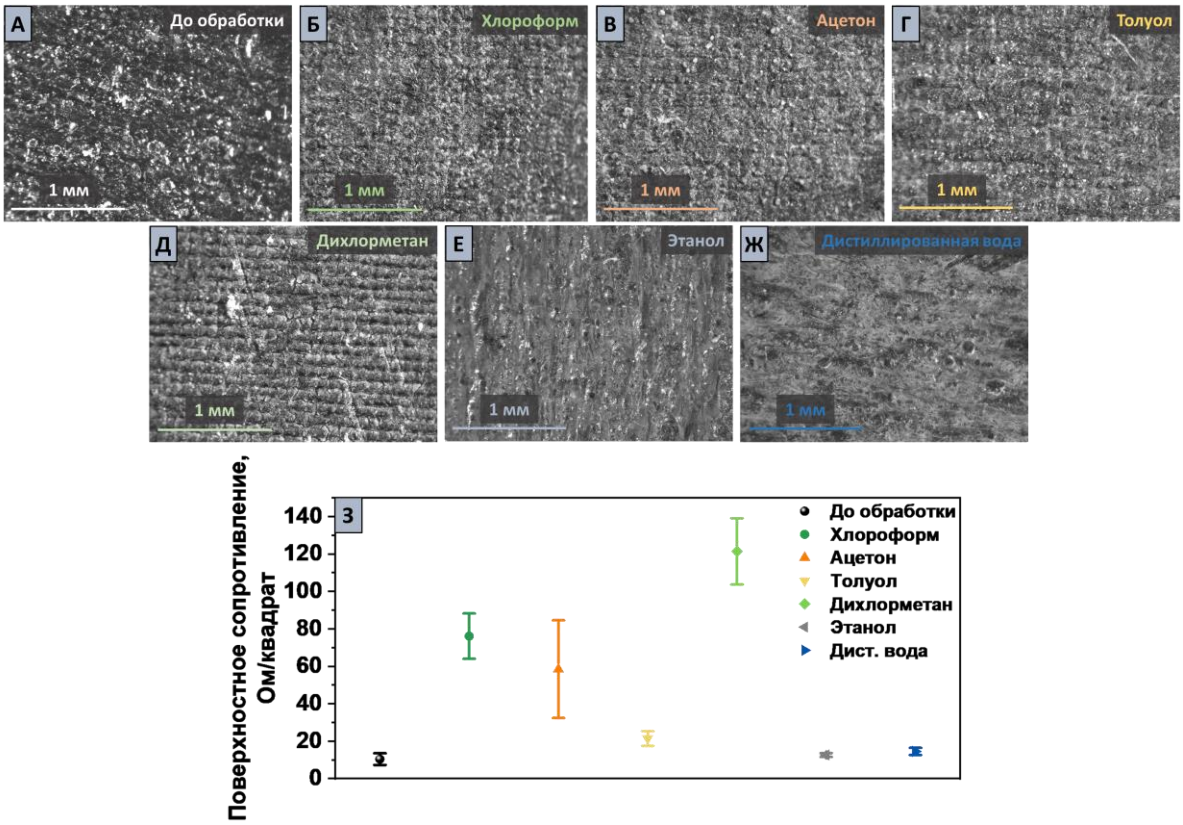
истечении времени с использованием оптической микроскопии мы не наблюдали значительных изменений в морфологии поверхности (рисунок 95А и Б). Кроме того, нами было измерено поверхностное сопротивление и фототермический отклик после испытания (рисунок 95В и Г). В результате поверхностное сопротивление немного увеличилось (до 18,7 ± 2,2 Ом/квадрат), но оставалось всё ещё меньше, чем у ближайших аналогов – карбонизированных ZIF-8/67 или полиимидов (таблица 4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что материал может использоваться в качестве проводника для светодиодных источников или других цепей (рисунок 95Д). В то же время обработка песком не повлияла на фототермический отклик ПЭТ@C(Zr), предполагая сохранение структуры карбонизированного слоя (рисунок 95Г).



А, Б – Изображения с оптического микроскопа до и после механического испытания соответственно; В – Сравнение поверхностного сопротивления до и после механического испытания; Г – Сравнение фототермических свойств до и после механического испытания; Д – Использование ПЭТ@C(Zr) в качестве проводника для светодиода

Рисунок 95 – Исследования механической стабильности материала ПЭТ@C(Zr)

Химическую стабильность ПЭТ@C(Zr) мы исследовали с точки зрения устойчивости ПЭТ к различным растворителям (рисунок 96). Так, нами была доказана стабильность материала в воде и этанолу, что важно при их использовании во время промывки подготовленных материалов (рисунок 96Д и Ж). Однако обработка более агрессивными растворителями привела к набуханию ПЭТ, а затем к растрескиванию углеродной поверхности с незначительной потерей проводимости (рисунок 96(Б–Д) и З).



А – До обработки растворителем; Б – Обработка в хлороформе;
В – Обработка в ацетоне; Г – Обработка в толуоле;
Д – Обработка в дихлорметане; Е – Обработка в этаноле;
Ж – Обработка в дистиллированной воде; З – Поверхностное сопротивление после обработки растворителями
Рисунок 96 – Исследование химической стабильности ПЭТ@C(Zr)

Важно также отметить, что разработанный метод обладает большим потенциалом для дальнейшего широкомасштабного использования ПЭТ. В данном аспекте мы повторили процедуру синтеза для получения образца с площадью 5 $см^2$ (в 5 раз больше, чем стандартный образец). На рисунке 97 представлено оптическое

изображение однородного карбонизированного материала, позволяя предположить, что разработанный подход может быть успешно реализован в более широком масштабе.



Рисунок 97 – Оптическое изображение ПЭТ@C(Zr) площадью 5 см^2

Таким образом, исследование физико-химических свойств ПЭТ@C(Zr) показало, что разработанный нами подход к лазер-опосредованной карбонизации приводит к образованию композитного материала из расплавленного ПЭТ с импрегнированным графеноподобным материалом и частицами ZrC, а также открывает широкие возможности для дальнейших исследований и разработок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) сформулирована и предложена концепция функциональной переработки полимерных отходов как комплекс физико-химических процессов, протекающих на поверхности пластиков;

2) предложен метод получения сорбционно-активного материала на основе вторичного поливинилхлорида, включающий модификацию поверхности 2-метилимидазолом с последующим поверхность-опосредованным ростом металл-органического координационного полимера ZIF-8;

3) разработан метод карбонизации на поверхности вторичного полиэтилентерефталата тонких плёнок металл-органического координационного полимера UiO-66 действием лазерного излучения, приводящий к образованию тонких плёнок графеноподобной структуры с импрегнированным карбидом циркония.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2-MeIm – 2-метилимидазол

FTO – фторированный оксид олова

ITO – оксид индия-олова

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия

ВОГ – восстановленный оксид графена

ВТМС – винилтриметоксисилана

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – *N*,*N*-диметилформамид

ИК – инфракрасный

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

МОКП – металл-органический координационный полимер

НЧ - наночастица

ОГ – оксид графена

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПВХ – поливинилхлорид

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПММА – полиметилметакрилат

ПП – полипропилен

ПС – полистирол

ПУ – полиуретан

ПЭ – полиэтилен

ПЭТ – полиэтилентерефталат

РФА – рентгенофазовый анализ

РФэС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СКО – среднеквадратическое отклонение

СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТПУ – термопластичный полиуретан

ТФ - терефталат

ТФК (BDC, H_2BDC) – терефталевая кислота

УФ – ультрафиолет

ЭГ – этиленгликоль

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen X. и др. Highly stable and activated Cerium-based MOFs superstructures for ultrahigh selective uranium (VI) capture from simulated seawater // Mater. Today Chem. 2022. Т. 23. С. 100705.

2. McHugh L. N. и др. Hydrolytic stability in hemilabile metal-organic frameworks // Nat. Chem. 2018. Т. 10, № 11. С. 1096–1102.

3. Wang S. и др. Explosives in the Cage: Metal-Organic Frameworks for High-Energy Materials Sensing and Desensitization // Adv. Mater. 2017. Т. 29, № 36.

4. Lal S. и др. Advances in metal-organic frameworks for water remediation applications // RSC Adv. 2024. Т. 14, № 5. С. 3413–3446.

5. Zhang Y. и др. Current research status of MOF materials for catalysis applications // Mol. Catal. 2024. Т. 555. С. 113851.

6. Sabzehmeidani M. M. и др. Concepts, fabrication and applications of MOF thin films in optoelectronics: A review // Appl. Mater. Today. 2024. Т. 38. С. 102153.

7. Kalaj M. и др. MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures // Chem. Rev. 2020. Т. 120, № 16. С. 8267–8302.

8. Guo S. и др. Recent Advances in Laser-Induced Synthesis of MOF Derivatives // Adv. Mater. 2023. Т. 35, № 52.

9. Zhang Q. и др. Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Environmental Applications // Adv. Sci. 2022. Т. 9, № 32.

10. Garg R. и др. Recent development in metal-organic framework-based hybrid nanocomposites for pollutants remediation from wastewater: Challenges and opportunities // Environ. Technol. Innov. 2023. Т. 32. С. 103446.

11. Hasan M. Z. и др. Coating Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Associated Composites on Electrodes, Thin Film Polymeric Materials, and Glass Surfaces // Nanomaterials. 2025. Т. 15, № 15. С. 1187.

12. Семёнов, О. В. Металл-органические каркасы на поверхности материалов: Синтез, структура и применение в каталитических и сорбционных технологиях : дис. … канд. хим. наук : 02.00.04 / Семёнов Олег Владимирович. – Томск, 2021. – 157 с.

13. Zhou Z. и др. Atomic layer deposition meets metal-organic frameworks // Prog. Mater. Sci. 2023. Т. 138. С. 101159.

14. Agola P., Taddei M. A water-based synthetic route to the metal-organic framework UiO-66 starting from PET-derived terephthalate esters // RSC Sustain. 2026. Т. 4, № 1. С. 466–476.

15. Furukawa H. и др. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // Science. 2013. Т. 341, № 6149.

16. Ahmadijokani F. и др. UiO-66 metal-organic frameworks in water treatment: A critical review // Prog. Mater. Sci. 2022. Т. 125. С. 100904.

17. Khokhar S., Chand P., Anand H. One-step growth of additive free Ni-BDC electrode as high performance asymmetric supercapacitor device // J. Phys. Chem. Solids. 2025. Т. 196. С. 112320.

18. Molavi H., Saeedi S. Water-based room-temperature synthesis of Ce-BDC-MOFs using different additives: a comprehensive investigation on properties and tetracycline adsorption performance // J. Mater. Chem. A. 2026. Т. 14, № 2. С. 1301–1318.

19. Yadav A. A. и др. Multiplicative rGO/Cu-BDC MOF for 4-nitrophenol reduction and supercapacitor applications // J. Colloid Interface Sci. 2025. Т. 677. С. 161–170.

20. Zou M., Dong M., Zhao T. Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr) // Int. J. Mol. Sci. 2022. Т. 23, № 16. С. 9396.

21. Cheng P. и др. Study on the regulation of performance and Hg^0 removal mechanism of MIL-101(Fe)-derived carbon materials // Sep. Purif. Technol. 2025. Т. 379. С. 134939.

22. Yang L. и др. Insight into the purification of arsenic-contaminated acid water by metal-organic framework MIL-53(Fe) with sulfite: The generation and effect of Fe(IV) // Chem. Eng. J. 2024. Т. 481. С. 148766.

23. Salionov D. и др. Unraveling the molecular mechanism of MIL-53(Al) crystallization // Nat. Commun. 2022. Т. 13, № 1. С. 3762.

24. Bhuyan A., Ahmaruzzaman M. Recent advances in MOF-5-based photocatalysts for efficient degradation of toxic organic dyes in aqueous medium // Next Sustain. 2024. Т. 3. С. 100016.

25. Silva B. C. e и др. Electrochemical preparation of Cu/Cu_2O-Cu(BDC) metal-organic framework electrodes for photoelectrocatalytic reduction of CO_2 // J. CO_2 Util. 2020. Т. 42. С. 101299.

26. Wu W. и др. Facile and Rapid Room-Temperature Electrosynthesis and Controlled Surface Growth of Fe-MIL-101 and Fe-MIL-101-NH_2 // ACS Cent. Sci. 2021. Т. 7, № 8. С. 1427–1433.

27. Salehi S. и др. Electrodeposition of binderless Ni,Zn-MOF on porous nickel substrate for high-efficiency supercapacitors // J. Solid State Chem. 2022. Т. 316. С. 123549.

28. Hasani F. и др. In situ electrodeposition of Cu-BDC metal-organic framework on pencil graphite substrate for solid-phase microextraction of some pesticides // Microchim. Acta. 2022. Т. 189, № 11. С. 432.

29. Xie S. и др. Control over cathodic deposition of continuous UiO-66 films for ion-selective transport // Cell Reports Phys. Sci. 2023. Т. 4, № 5. С. 101412.

30. Gikonyo B. и др. Investigating the vapour phase synthesis of copper terephthalate metal organic framework thin films by atomic/molecular layer deposition // Dalt. Trans. 2023. Т. 52, № 1. С. 211–217.

31. Ahvenniemi E., Karppinen M. Atomic/molecular layer deposition: a direct gas-phase route to crystalline metal-organic framework thin films // Chem. Commun. 2016. Т. 52, № 6. С. 1139–1142.

32. Philip A. и др. Atomic/molecular layer deposition of Ni-terephthalate thin films // Dalt. Trans. 2021. Т. 50, № 44. С. 16133–16138.

33. Virmani E. и др. On-Surface Synthesis of Highly Oriented Thin Metal-Organic Framework Films through Vapor-Assisted Conversion // J. Am. Chem. Soc. 2018. Т. 140, № 14. С. 4812–4819.

34. Haghighi E., Zeinali S. A Highly Sensitive Toluene and Xylene QCM Nanosensor Using Nanoporous MIL-101(Cr) as a Sensing Layer // ChemistrySelect. 2023. Т. 8, № 18.

35. Haghighi E., Zeinali S. Nanoporous MIL-101(Cr) as a sensing layer coated on a quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor to detect volatile organic compounds (VOCs) // RSC Adv. 2019. Т. 9, № 42. С. 24460–24470.

36. Tran H. V. и др. Metal-Organic Framework MIL-53(Fe): Synthesis, Electrochemical Characterization, and Application in Development of a Novel and Sensitive Electrochemical Sensor for Detection of Cadmium Ions in Aqueous Solutions // Adv. Polym. Technol. 2020. Т. 2020. С. 1–10.

37. Hassani F., Aroujalian A., Rashidi A. Robust and stable superhydrophilic MIL-101(Cr)-coated copper mesh for highly efficient oil/water emulsion separation // Environ. Sci. Pollut. Res. 2024. Т. 31, № 21. С. 30663–30675.

38. Zhu Z. и др. Direct Optical Patterning of Metal-Organic Frameworks *via* Photoacid–Induced Etching // ACS Nano. 2024.

39. Dhanapala B. D., Maglich D. L., Anderson M. E. Impact of Surface Functionalization and Deposition Method on Cu-BDC surMOF Formation, Morphology, Crystallinity, and Stability // Langmuir. 2023. Т. 39, № 34. С. 12196–12205.

40. Barr M. K. S. и др. Solution Atomic Layer Deposition of Smooth, Continuous, Crystalline Metal-Organic Framework Thin Films // Chem. Mater. 2022. Т. 34, № 22. С. 9836–9843.

41. Semrau A. L. и др. Highly Porous Nanocrystalline UiO-66 Thin Films *via* Coordination Modulation Controlled Step-by-Step Liquid-Phase Growth // Cryst. Growth Des. 2019. Т. 19, № 3. С. 1738–1747.

42. Shan B. и др. Influences of Deprotonation and Modulation on Nucleation and Growth of UiO-66: Intergrowth and Orientation // J. Phys. Chem. C. 2018. Т. 122, № 4. С. 2200–2206.

43. Benito J. и др. Langmuir–Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO_2 Adsorption Study Using a QCM-Based Setup // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Т. 8, № 25. С. 16486–16492.

44. Xie M. и др. Bimetal-organic framework MIL-53(Co-Fe): an efficient and robust electrocatalyst for the oxygen evolution reaction // Nanoscale. 2020. Т. 12, № 1. С. 67–71.

45. Yang X. и др. Hierarchical Ni-BDC coated FeOOH nanosheets: A coordination tuning synergistic electrocatalyst with enhanced activity for water oxidation // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. Т. 45, № 16. С. 9546–9554.

46. Qiang C. и др. In Situ Growth of Ni-Based Metal-Organic Framework Nanosheets on Carbon Nanotube Films for Efficient Oxygen Evolution Reaction // Inorg. Chem. 2021. Т. 60, № 5. С. 3439–3446.

47. Li M. и др. NiCo-BDC nanosheets coated with amorphous Ni-S thin film for high-efficiency oxygen evolution reaction and urea oxidation reaction // FlatChem. 2021. Т. 25. С. 100222.

48. Bhoite A. A. и др. Solvothermal synthesis of binder free Ni-MOF thin films for supercapacitor electrodes // J. Solid State Chem. 2023. Т. 326. С. 124192.

49. Yu S., Zhang H., Li C. Solvothermal In-Situ Synthesis of MIL-53(Fe)@Carbon Felt Photocatalytic Membrane for Rhodamine B Degradation // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2023. Т. 20, № 5. С. 4571.

50. Shao Q. и др. Ag@MIL-101(Cr) Film Substrate with High SERS Enhancement Effect and Uniformity // J. Phys. Chem. C. 2021. Т. 125, № 13. С. 7297–7304.

51. Li P. и др. Preparation of UiO-66 membrane through heterogeneous nucleation assisted growth strategy for efficient CO_2 capture under humid conditions // Sep. Purif. Technol. 2024. Т. 351. С. 128067.

52. Zhang H. и др. Synthesis of MIL-53 (Al) nanorods arrays on stainless steel meshes as high-flux membranes for oil/water separation // J. Environ. Chem. Eng. 2024. Т. 12, № 5. С. 113607.

53. Sadeghi E. и др. Designing In Situ Grown Ternary Oxide/2D Ni-BDC MOF Nanocomposites on Nickel Foam as Efficient Electrocatalysts for Electrochemical Water Splitting // ACS Mater. Au. 2023. Т. 3, № 2. С. 143–163.

54. Emam H. E., Abdelhameed R. M., Ahmed H. B. Multi-finished protective viscose textile *via* infrared assisted one-pot incorporation of Ce-organic framework // Cellulose. 2024. Т. 31, № 11. С. 7015–7030.

55. Ben Neon L. и др. Microwaves induced epitaxial growth of urchin like MIL-53(Al) crystals on ceramic supports // Sci. Rep. 2024. Т. 14, № 1. С. 20067.

56. Jamali S. и др. Preparation of hierarchical MOF-5 films using morphology controlled ZnO coatings for temperature dependent optical sensors application // Mater. Chem. Phys. 2023. Т. 304. С. 127775.

57. Bui A. и др. Iron-containing metal-organic framework thin film as a drug delivery system // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2022. Т. 650. С. 129611.

58. Guselnikova O. и др. Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: A platform for the selective detection of organic contaminants in soil // Anal. Chim. Acta. 2019. Т. 1068. С. 70–79.

59. Kouser S. и др. A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications // J. Porous Mater. 2022. Т. 29, № 3. С. 663–681.

60. Chernova E. и др. Environmental Impact Assessment of Green Protocols for the Production of Zeolitic Imidazolate Frameworks // ACS Sustain. Chem. Eng. 2025. Т. 13, № 43. С. 18577–18589.

61. Zou D., Liu D., Zhang J. From Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Metal-Organic Frameworks (MOFs): Representative Substance for the General Study of Pioneering MOF Applications // ENERGY Environ. Mater. 2018. Т. 1, № 4. С. 209–220.

62. Stassen I. и др. Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films // Nat. Mater. 2016. Т. 15, № 3. С. 304–310.

63. Lee N. и др. Controlled Growth of ZIF-8 Membranes on GO-Coated α-Alumina Supports *via* ZnO Atomic Layer Deposition for Improved Gas Separation // Membranes (Basel). 2024. Т. 14, № 10. С. 216.

64. Smets J. и др. Molecular Layer Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Films // Chem. Mater. 2023. Т. 35, № 4. С. 1684–1690.

65. Alamro F. S. и др. Hierarchical ZIF-67@NiS grown on nickel foam as a high-performance binder-free electrode for electrochemical capacitors // RSC Adv. 2026. Т. 16, № 21. С. 19499–19510.

66. Su T.-R. и др. Understanding the Growth of ZIF-8 Thin Film and Its Room Temperature Carbon Dioxide Sensing *via* Quartz Crystal Microbalance // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2025. Т. 17, № 32. С. 46297–46309.

67. Chernikova V., Shekhah O., Eddaoudi M. Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Т. 8, № 31. С. 20459–20464.

68. Wang H. и др. Direct In Situ Fabrication of Strong Bonding ZIF-8 Film on Zinc Substrate and Its Formation Mechanism // Metals (Basel). 2024. Т. 14, № 12. С. 1403.

69. Ma Q. и др. Construction of a thermally stable ZIF-8 membrane embedded inside a porous support for H_2/CO_2 separation: Close interlocking between membrane grains and porous support grains // J. Memb. Sci. 2023. Т. 677. С. 121654.

70. Wei X. и др. Facile synthesis of multifunctional zeolitic imidazolate framework-8 coatings on diverse substrates using a one-step strategy // Sep. Purif. Technol. 2025. Т. 357. С. 130031.

71. Keppler N. C., Hindricks K. D. J., Behrens P. Large refractive index changes in ZIF-8 thin films of optical quality // RSC Adv. 2022. Т. 12, № 10. С. 5807–5815.

72. Shekarbeigi M. и др. Zinc doped ZIF-67 thin films on copper foam for enhancing supercapacitor performance // Mater. Chem. Phys. 2025. Т. 345. С. 131167.

73. Diao H. и др. An ambient aqueous route to scalable ZIF-8 fabrics for harmful gas capture // Sep. Purif. Technol. 2026. Т. 398. С. 138152.

74. Di Matteo V. и др. Cellulose/Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) Composites with Antibacterial Properties for the Management of Wound Infections // J. Funct. Biomater. 2023. Т. 14, № 9. С. 472.

75. Artigas-Arnaudas J., Sánchez M., Ureña A. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-L on carbon fiber fabric for supercapacitor structural electrodes // Polym. Compos. 2025. Т. 46, № 13. С. 11941–11953.

76. Zhang X. и др. Universal Strategy to Efficiently Coat Zeolitic Imidazolate Frameworks onto Diverse Substrates // ACS Omega. 2022. Т. 7, № 21. С. 17765–17773.

77. Wang G. и др. Carbon cloth in situ loaded with ZIF-67 derived Co_3O_4 for peroxymonosulfate activation: An integrated synthesis-catalysis reactor // Appl. Surf. Sci. 2025. Т. 685. С. 162074.

78. Al Murisi M. и др. In situ Growth of Zeolite Imidazole Frameworks (ZIF-67) on Carbon Cloth for the Application of Oxygen Reduction Reactions and Microbial Fuel Cells // ACS Omega. 2023. Т. 8, № 47. С. 44514–44522.

79. Li W. и др. Scalable multifunctional MOFs-textiles *via* diazonium chemistry // Nat. Commun. 2024. Т. 15, № 1. С. 5297.

80. Chan K., Zinchenko A. Design and synthesis of functional materials by chemical recycling of waste polyethylene terephthalate (PET) plastic: Opportunities and challenges // J. Clean. Prod. 2023. Т. 433. С. 139828.

81. Elsayed E. и др. Controlling ZIF-67 film properties in water-based cathodic electrochemical deposition // J. Solid State Chem. 2024. Т. 338. С. 124820.

82. Feng Y. и др. Electrodeposition of ultrathin NiBDC lamellar arrays as a novel binder-free electrode for flexible all-solid-state supercapacitors // New J. Chem. 2025. Т. 49, № 1. С. 263–272.

83. Zhao Y. и др. Flexible Polypropylene-Supported ZIF-8 Membranes for Highly Efficient Propene/Propane Separation // J. Am. Chem. Soc. 2020. Т. 142, № 50. С. 20915–20919.

84. Sun R. и др. Flexible and gradually bonded metal organic framework coatings for atomic oxygen protection of polyimide films // Appl. Surf. Sci. 2023. Т. 641. С. 158490.

85. Alizadeh H. и др. Fabrication of stable and simple reusable hydrophobic ZIF-8-coated polyurethane sponge for effective oil/water separation // Environ. Sci. Pollut. Res. 2026. Т. 33, № 26. С. 13257–13271.

86. Wang L. и др. Layer-by-Layer Fabrication of High-Performance Polyamide/ZIF-8 Nanocomposite Membrane for Nanofiltration Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Т. 7, № 43. С. 24082–24093.

87. Lee K. и др. Zinc oxide and zeolite imidazolate framework-8 loaded fibers for dual protection against airborne particulate and gaseous pollutants // Fash. Text. 2025. Т. 12, № 1. С. 22.

88. Huang Y., Yuan B. Reduced graphene oxide/iron-based metal-organic framework nano-coating created on flexible polyurethane foam by layer-by-layer assembly: Enhanced smoke suppression and oil adsorption property // Mater. Lett. 2021. Т. 298. С. 129974.

89. Riyal I. и др. Modified hydrophobic and oleophilic polyurethane sponge for oil absorption with MIL-53 // Environ. Res. 2023. Т. 237. С. 116982.

90. Saadavi Y., Ansari-Asl Z., Sacourbaravi R. Superhydrophobic octadecylamine-modified MIL-101(Cr)@polyurethane sponge composite as an oils/organic solvents sorption material // Chem. Eng. Res. Des. 2024. Т. 208. С. 446–455.

91. Tamsilian Y. и др. Superhydrophobic ZIF8/PDMS-coated polyurethane nanocomposite sponge: Synthesis, characterization and evaluation of organic pollutants continuous separation // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2021. Т. 125. С. 204–214.

92. Huang Y. и др. Synergistic engineering of NiCo-layered double hydroxide/ZIF-8 for constructing a flame-retardant and superhydrophobic sponge toward safe oil-water separation // Polymer (Guildf). 2026. Т. 353. С. 129890.

93. Habibi N., Faraji S., Pourjavadi A. Nano graphite platelets/Cu(BDC) MOF coating on polyurethane sponge: A superhydrophobic self-extinguishing adsorbent for static and continuous oil/water separation // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2023. Т. 676. С. 132186.

94. Duan S. и др. Zeolitic Imidazole Framework (ZIF)-Sponge Composite for Highly Efficient U(VI) Elimination // Molecules. 2024. Т. 29, № 2. С. 408.

95. Andrew Lin K.-Y., Chang H.-A. A zeolitic imidazole framework (ZIF)-sponge composite prepared *via* a surfactant-assisted dip-coating method // J. Mater. Chem. A. 2015. Т. 3, № 40. С. 20060–20064.

96. Plengplung P., Ratanatawanate C., Dubas S. T. Improved stability of zeolitic imidazolate framework-8 photocatalytic coating on polyurethane foam *via* polyelectrolyte multilayer surface modification // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2021. Т. 629. С. 127415.

97. Dong W. и др. Ultra-superhydrophobic MOFs coated on polydopamine-modified polyethylene terephthalate for efficient removal of particulate matter // Chem. Eng. J. 2023. Т. 466. С. 143083.

98. Riyal I. и др. Oil selectivity and absorption efficiency of MOF-5-coated polypropylene composites // Clean Technol. Environ. Policy. 2025. Т. 27, № 12. С. 7743–7756.

99. Wang L. и др. Sustainable salt-free dyeing and multifunctional finishing of polyester fabrics *via* in-situ grown ZIF-8 // Appl. Mater. Today. 2026. Т. 52. С. 103379.

100. Yao J. и др. Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate // Chem. Commun. 2011. Т. 47, № 9. С. 2559.

101. Karimi A. и др. Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 layer on polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes for improved water purification // J. Ind. Eng. Chem. 2019. Т. 73. С. 95–105.

102. He M. и др. Aqueous solution synthesis of ZIF-8 films on a porous nylon substrate by contra-diffusion method // Microporous Mesoporous Mater. 2013. Т. 179. С. 10–16.

103. Liu W.-M. и др. Construction of PDMS@ZIF-8 composite membrane on PVDF hollow fiber inner surface for ultrafast ethanol/water separation // J. Memb. Sci. 2024. Т. 704. С. 122889.

104. Long X. и др. Removal of iodine from aqueous solution by PVDF/ZIF-8 nanocomposite membranes // Sep. Purif. Technol. 2020. Т. 238. С. 116488.

105. Tsuruoka T. и др. Direct Formation of ZIF-8 Crystal Thin Films on the Surface of a Zinc Ion-Doped Polymer Substrate // Inorganics. 2024. Т. 12, № 1. С. 21.

106. Abdul Hamid M. R. и др. *In situ* formation of zeolitic-imidazolate framework thin films and composites using modified polymer substrates // J. Mater. Chem. A. 2019. Т. 7, № 16. С. 9680–9689.

107. Dong X. и др. Polydopamine-Assisted Surface Coating of MIL-53 and Dodecanethiol on a Melamine Sponge for Oil–Water Separation // Langmuir. 2020. Т. 36, № 5. С. 1212–1220.

108. Lei Z., Deng Y., Wang C. Multiphase surface growth of hydrophobic ZIF-8 on melamine sponge for excellent oil/water separation and effective catalysis in a Knoevenagel reaction // J. Mater. Chem. A. 2018. Т. 6, № 7. С. 3258–3263.

109. Zhang Y., Jia Y., Hou L. Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on polyester fiber for $PM_{2.5}$ removal // RSC Adv. 2018. Т. 8, № 55. С. 31471–31477.

110. Yao L. и др. Phosphoric acid functionalized superhydrophilic and underwater superoleophobic UiO-66/polyester fabric composite membrane for efficient oil/water separation and Gd(III) recovery // Desalination. 2022. Т. 544. С. 116141.

111. Xiao Z. и др. Dense and Uniform Integration of Cu-BDC Particles on a Nafion Film for a High-Performance Hydrogen-Producing Device // ACS Appl. Energy Mater. 2024. Т. 7, № 8. С. 3406–3413.

112. Zhang L. и др. Enhanced hydrophobicity of shell-ligand-exchanged ZIF-8/melamine foam for excellent oil-water separation // Chem. Eng. Sci. 2023. Т. 273. С. 118663.

113. Zhang Y. и др. Facile Preparation of ZIF-67 Coated Melamine Sponge for Efficient Oil/Water Separation // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Т. 58, № 37. С. 17380–17388.

114. Wang C.-Y. и др. Advancing closed-loop plastic economy: Mechanochemical synthesis of MIL-53(Fe)@PET (PSM-53) from waste plastics for sustainable antibiotic remediation // Sci. Total Environ. 2025. Т. 1003. С. 180730.

115. Wang C.-Y. и др. In situ growth of MIL-101(Fe) on waste PET plastic slices for effective arsenic removal // Sep. Purif. Technol. 2024. Т. 331. С. 125589.

116. Azam T. и др. Tuning the hydrophobicity of MOF sponge for efficient oil/water separation // Chem. Phys. Impact. 2020. Т. 1. С. 100001.

117. Barakzehi M. и др. MOF-modified polyester fabric coated with reduced graphene oxide/polypyrrole as electrode for flexible supercapacitors // Electrochim. Acta. 2020. Т. 336. С. 135743.

118. Kim M. и др. Waste PU-derived PDMS/ZIF-8/bentonite composite sponge for reusable oil sorption // J. Hazard. Mater. Lett. 2026. Т. 7. С. 100175.

119. Deleu W. P. R. и др. Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis // J. Mater. Chem. A. 2016. Т. 4, № 24. С. 9519–9525.

120. Kim Y. и др. Cyanobacteria control using Cu-based metal organic frameworks derived from waste PET bottles // Environ. Res. 2023. Т. 224. С. 115532.

121. Ko Y., Uyar T., Hinestroza J. P. UiO-66 Inspired Superhydrophobic Coatings Fabricated from Discarded Polyester/Spandex Textiles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2024. Т. 16, № 39. С. 53163–53176.

122. Semyonov O. и др. Smart recycling of PET to sorbents for insecticides through in situ MOF growth // Appl. Mater. Today. 2021. Т. 22. С. 100910.

123. Gulyaev R. и др. Weak Bonds, Strong Effects: Enhancing the Separation Performance of UiO-66 toward Chlorobenzenes *via* Halogen Bonding // ACS Mater. Lett. 2023. Т. 5, № 5. С. 1340–1349.

124. Semyonov O. и др. Synergetic effect of UiO-66 and plasmonic AgNPs on PET waste support towards degradation of nerve agent simulant // Chem. Eng. J. 2022. Т. 431. С. 133450.

125. Ren Q. и др. Recent Progress on MOF-Derived Heteroatom-Doped Carbon-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction // Adv. Sci. 2018. Т. 5, № 3.

126. Bhadra B. N. и др. MOF-derived carbonaceous materials enriched with nitrogen: Preparation and applications in adsorption and catalysis // Mater. Today. 2019. Т. 25. С. 88–111.

127. Hao M. и др. Recent advances on preparation and environmental applications of MOF-derived carbons in catalysis // Sci. Total Environ. 2021. Т. 760. С. 143333.

128. Zhang Q. и др. Research progress on nanoporous carbons produced by the carbonization of metal organic frameworks // New Carbon Mater. 2021. Т. 36, № 2. С. 322–335.

129. Liu D. и др. Recent advances in MOF-derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation // Chem. Eng. J. 2022. Т. 427. С. 131503.

130. Wang T., Cao X., Jiao L. MOFs-Derived Carbon-Based Metal Catalysts for Energy-Related Electrocatalysis // Small. 2021. Т. 17, № 22.

131. Wu S. и др. A review of performance optimization of MOF-derived metal oxide as electrode materials for supercapacitors // Int. J. Energy Res. 2019. Т. 43, № 2. С. 697–716.

132. Ren J. и др. Recent progress on MOF-derived carbon materials for energy storage // Carbon Energy. 2020. Т. 2, № 2. С. 176–202.

133. Chen G. и др. Cu-based MOF-derived porous carbon with highly efficient photothermal conversion performance for solar steam evaporation // J. Mater. Chem. A. 2021. Т. 9, № 31. С. 16805–16813.

134. Xu J. и др. Photo- and magneto-responsive highly graphitized carbon based phase change composites for energy conversion and storage // Mater. Today Nano. 2022. Т. 19. С. 100234.

135. Geng C. и др. Promoting the hole extraction and interfacial performance with MOFs derived Co_3O_4@NC for efficient carbon-based perovskite solar cells // Chem. Eng. J. 2021. Т. 414. С. 128878.

136. Liu Y., Sun Y., Zhang J. Metal-organic-framework derived porous conducting frameworks for highly efficient quantum dot-sensitized solar cells // J. Mater. Chem. C. 2017. Т. 5, № 17. С. 4286–4292.

137. Zheng F. и др. MOF-derived ultrafine MnO nanocrystals embedded in a porous carbon matrix as high-performance anodes for lithium-ion batteries // Nanoscale. 2015. Т. 7, № 21. С. 9637–9645.

138. Liu J. и др. Design Strategies toward Advanced MOF-Derived Electrocatalysts for Energy-Conversion Reactions // Adv. Energy Mater. 2017. Т. 7, № 23.

139. Jiang H. и др. Nanoscale Laser Metallurgy and Patterning in Air Using MOFs // J. Am. Chem. Soc. 2019. Т. 141, № 13. С. 5481–5489.

140. Jiang H. и др. Graphene-Metal-Metastructure Monolith *via* Laser Shock-Induced Thermochemical Stitching of MOF Crystals // Matter. 2020. Т. 2, № 6. С. 1535–1549.

141. Van Lam D. и др. Laser Synthesis of MOF-Derived Ni@Carbon for High-Performance Pseudocapacitors // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Т. 12, № 35. С. 39154–39162.

142. Tang Y. и др. Laser-Induced Annealing of Metal-Organic Frameworks on Conductive Substrates for Electrochemical Water Splitting // Adv. Funct. Mater. 2021. Т. 31, № 31.

143. Lipovka A. и др. Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering // Carbon N. Y. 2022. Т. 194. С. 154–161.

144. Rodriguez R. D. и др. Ultra-Robust Flexible Electronics by Laser-Driven Polymer-Nanomaterials Integration // Adv. Funct. Mater. 2021. Т. 31, № 17.

145. Basu A. и др. CO_2 Laser Direct Written MOF-Based Metal-Decorated and Heteroatom-Doped Porous Graphene for Flexible All-Solid-State Microsupercapacitor with Extremely High Cycling Stability // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Т. 8, № 46. С. 31841–31848.

146. Zhang W. и др. Laser-Assisted Printing of Electrodes Using Metal-Organic Frameworks for Micro-Supercapacitors // Adv. Funct. Mater. 2021. Т. 31, № 14.

147. Du L. и др. Biomass-derived laser-induced graphene doped with nitrogen and sulfur for enhanced supercapacitor performance // Carbon N. Y. 2025. Т. 238. С. 120225.

148. Kang Z., Zhang Y., Zhou M. AgNPs@CNTs/Ag hybrid films on thiolated PET substrate for flexible electronics // Chem. Eng. J. 2019. Т. 368. С. 223–234.

149. Dogadina E., Rodriguez R. D., Sheremet E. Electrochemical Exfoliation and Laser Processing Bring Minerals to Advanced Electronic Applications // ACS Appl. Electron. Mater. 2026. Т. 8, № 5. С. 1941–1951.

150. Rodriguez R. D. и др. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics // Mater. Horizons. 2020. Т. 7, № 4. С. 1030–1041.

151. Murastov G. и др. Flexible and water-stable graphene-based electrodes for long-term use in bioelectronics // Biosens. Bioelectron. 2020. Т. 166. С. 112426.

152. Dokl M. и др. Global projections of plastic use, end-of-life fate and potential changes in consumption, reduction, recycling and replacement with bioplastics to 2050 // Sustain. Prod. Consum. 2024. Т. 51. С. 498–518.

153. Peng Y. и др. Plastic waste release caused by COVID-19 and its fate in the global ocean // Proc. Natl. Acad. Sci. 2021. Т. 118, № 47.

154. Wu W. и др. Challenges and solutions for global plastic governance // Innov. 2025. Т. 6, № 8. С. 100943.

155. Alabi O. O. и др. Advanced technologies for plastic waste recycling: examine recent developments in plastic waste recycling technologies // RSC Adv. 2025. Т. 15, № 48. С. 40541–40557.

156. da Silva D. J., Wiebeck H. Current options for characterizing, sorting, and recycling polymeric waste // Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol. 2020. Т. 36, № 4. С. 284–303.

157. Fredi G., Dorigato A. Recycling of bioplastic waste: A review // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2021. Т. 4, № 3. С. 159–177.

158. Silva R. J. de O., Graf K., Leite Ribeiro Okimoto M. L. Plastic waste recycling: an overview of the mechanical, chemical, and thermal technologies // J. Eng. Appl. Sci. 2025. Т. 72, № 1. С. 251.

159. Jiao H. и др. A critical review on plastic waste life cycle assessment and management: Challenges, research gaps, and future perspectives // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2024. Т. 271. С. 115942.

160. Vuppaladadiyam S. S. V. и др. Waste to energy: Trending key challenges and current technologies in waste plastic management // Sci. Total Environ. 2024. Т. 913. С. 169436.

161. Popescu V. и др. Tinctorial Response of Recycled PET Fibers to Chemical Modifications during Saponification and Aminolysis Reactions // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Т. 53, № 43. С. 16652–16663.

162. Lorusso E. и др. Investigation of aminolysis routes on PET fabrics using different amine-based materials // Nano Sel. 2022. Т. 3, № 3. С. 594–607.

163. Mora-Cortes L. F. и др. Biocompatible enhancement of poly(ethylene terephthalate) (PET) waste films by cold plasma aminolysis // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2022. Т. 97, № 11. С. 3001–3010.

164. Ohe T. и др. Chemical Introduction of Sugars onto PET Fabrics Using Diamine and Cyanuric Chloride // Text. Res. J. 2007. Т. 77, № 3. С. 131–137.

165. Meawad A., Ibrahim S. Novel bifunctional dispersing agents from waste PET packaging materials and interaction with cement // Waste Manag. 2019. Т. 85. С. 563–573.

166. Chan K., Zinchenko A. Conversion of waste bottles’ PET to a hydrogel adsorbent *via* PET aminolysis // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Т. 9, № 5. С. 106129.

167. Bech L. и др. Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers by aminolysis and grafting of carbohydrates // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2007. Т. 45, № 11. С. 2172–2183.

168. Beveridge J. M. и др. Covalent Functionalization of Flexible Polyvinyl Chloride Tubing // Langmuir. 2018. Т. 34, № 35. С. 10407–10412.

169. Martínez G. Synthesis of PVC-*g*-PS through stereoselective nucleophilic substitution on PVC // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2006. Т. 44, № 8. С. 2476–2486.

170. Sacristán J., Reinecke H., Mijangos C. Surface modification of PVC films in solvent–non-solvent mixtures // Polymer (Guildf). 2000. Т. 41, № 15. С. 5577–5582.

171. Sacristán J. и др. Selective Surface Modification of PVC Films As Revealed by Confocal Raman Microspectroscopy // Macromolecules. 2000. Т. 33, № 16. С. 6134–6139.

172. Zou Y. и др. Inhibitory Effect of Hydrophilic Polymer Brushes on Surface-Induced Platelet Activation and Adhesion // Macromol. Biosci. 2010. Т. 10, № 12. С. 1432–1443.

173. Villanueva M. E. и др. Antimicrobial surface functionalization of PVC by a guanidine based antimicrobial polymer // Mater. Sci. Eng. C. 2016. Т. 67. С. 214–220.

174. Lamanna M., D'Accorso N. New copolymers with heterocyclic pendant groups obtained from PVC using microwave-assisted process // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Т. 121, № 2. С. 951–956.

175. Singh A., Rawat M. S. M., Pande C. S. Chemical modification and characterization of poly(vinyl chloride) by crosslinking of multifunctional amines // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Т. 118, № 2. С. 876–880.

176. Sneddon G. и др. Aminated poly(vinyl chloride) solid state adsorbents with hydrophobic function for post-combustion CO_2 capture // J. Mater. Chem. A. 2017. Т. 5, № 23. С. 11864–11872.

177. Eckmann D. M. и др. Hyaluronan and dextran modified tubes resist cellular activation with blood contact // Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2013. Т. 108. С. 44–51.

178. Nayak V. и др. Synthesis and characterization of novel sulfanilic acid-polyvinyl chloride-polysulfone blend membranes for metal ion rejection // RSC Adv. 2016. Т. 6, № 30. С. 25492–25502.

179. James N. R., Jayakrishnan A. Surface thiocyanation of plasticized poly(vinyl chloride) and its effect on bacterial adhesion // Biomaterials. 2003. Т. 24, № 13. С. 2205–2212.

180. Kameda T. и др. Chemical modification of flexible and rigid poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution with thiocyanate using a phase-transfer catalyst // Mater. Chem. Phys. 2010. Т. 124, № 1. С. 163–167.

181. Tang X. и др. Synthesis of dielectric polystyrene *via* one-step nitration reaction for large-scale energy storage // Chem. Eng. J. 2022. Т. 446. С. 137281.

182. Li J. и др. Electrochemiluminescence Sensor Based on Partial Sulfonation of Polystyrene with Carbon Nanotubes // Anal. Chem. 2007. Т. 79, № 14. С. 5439–5443.

183. Ribeiro M. S. P. и др. Sulfonated Expanded Polystyrene Waste Promotes the (+)-Citronellal Cyclization Reaction: A Sustainable Alternative Process for Biomass Valorization // Waste and Biomass Valorization. 2021. Т. 12, № 8. С. 4695–4702.

184. Sułkowski W. W. и др. Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained // Pure Appl. Chem. 2009. Т. 81, № 12. С. 2417–2424.

185. Alonso-Fagúndez N. и др. Poly-(styrene sulphonic acid): An acid catalyst from polystyrene waste for reactions of interest in biomass valorization // Catal. Today. 2014. Т. 234. С. 285–294.

186. Tran A. T. K. и др. From waste disposal to valuable material: Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal // J. Environ. Chem. Eng. 2020. Т. 8, № 5. С. 104302.

187. Chen D. и др. Upcycling of expanded polystyrene waste: Amination as adsorbent to recover Eriochrome Black T and Congo red // Sep. Purif. Technol. 2022. Т. 289. С. 120669.

188. Ye H. и др. Converting waste polystyrene foam into new value-added materials: A large-capacity scavenger to remove cationic dyes and heavy metals // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Т. 139, № 13.

189. Pu Y. и др. Amidation modified waste polystyrene foam as an efficient recyclable adsorbent for organic dyes removal // Water Sci. Technol. 2021. Т. 83, № 9. С. 2192–2206.

190. Siyal A. N. и др. Chemical Recycling of Expanded Polystyrene Waste: Synthesis of Novel Functional Polystyrene-Hydrazone Surface for Phenol Removal // J. Chem. 2013. Т. 2013, № 1.

191. Fu Z. и др. Transforming waste expanded polystyrene foam into hyper-crosslinked polymers for carbon dioxide capture and separation // Chem. Eng. J. 2017. Т. 323. С. 557–564.

192. Dong X. и др. Recycling Plastic Waste for Environmental Remediation in Water Purification and CO_2 Capture // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. Т. 2, № 7. С. 2586–2593.

193. Lewis S. E., Wilhelmy B. E., Leibfarth F. A. Organocatalytic C–H fluoroalkylation of commodity polymers // Polym. Chem. 2020. Т. 11, № 30. С. 4914–4919.

194. Lewis S. E., Wilhelmy B. E., Leibfarth F. A. Upcycling aromatic polymers through C–H fluoroalkylation // Chem. Sci. 2019. Т. 10, № 25. С. 6270–6277.

195. Zhou H. и др. Direct Amination of Polyethylene by Metal-Free Reaction // Macromolecules. 2017. Т. 50, № 9. С. 3510–3515.

196. Bateman S. A., Wu D. Y. Sulfonyl azides – an alternative route to polyolefin modification // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Т. 84, № 7. С. 1395–1402.

197. Krupka O. и др. Photochemical Surface Modification of Polyethylene Films by New Azidobenzenesulfonamides // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Т. 497, № 1. С. 323/[655]-334/[666].

198. Williamson J. B. и др. Regioselective C−H Xanthylation as a Platform for Polyolefin Functionalization // Angew. Chemie. 2018. Т. 130, № 21. С. 6369–6373.

199. Chen H. и др. Thermal, Catalytic, Regiospecific Functionalization of Alkanes // Science. 2000. Т. 287, № 5460. С. 1995–1997.

200. Bunescu A. и др. Catalytic Hydroxylation of Polyethylenes // ACS Cent. Sci. 2017. Т. 3, № 8. С. 895–903.

201. Chen L. и др. Selective, Catalytic Oxidations of C–H Bonds in Polyethylenes Produce Functional Materials with Enhanced Adhesion // Chem. 2021. Т. 7, № 1. С. 137–145.

202. Islam M. T. и др. Conversion of waste tire rubber into a high-capacity adsorbent for the removal of methylene blue, methyl orange, and tetracycline from water // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Т. 6, № 2. С. 3070–3082.

203. Babiker E. и др. Removal of boron from water using adsorbents derived from waste tire rubber // J. Environ. Chem. Eng. 2019. Т. 7, № 2. С. 102948.

204. Ramires P. A. и др. Plasma-treated PET surfaces improve the biocompatibility of human endothelial cells // J. Biomed. Mater. Res. 2000. Т. 51, № 3. С. 535–539.

205. Markkula T. K. и др. Surface chemical derivatization of plasma-treated PET and PTFE // Surf. Interface Anal. 2002. Т. 34, № 1. С. 583–587.

206. Parvinzadeh M., Ebrahimi I. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone // Appl. Surf. Sci. 2011. Т. 257, № 9. С. 4062–4068.

207. Abdelghaffar F. и др. Highly effective surface modification using plasma technologies toward green coloration of polyester fabrics // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. Т. 27, № 23. С. 28949–28961.

208. Ye F. и др. Reusable fibrous adsorbent prepared *via* Co-radiation induced graft polymerization for iodine adsorption // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2020. Т. 203. С. 111021.

209. Sheng L. и др. Role of Separator Surface Polarity in Boosting the Lithium-Ion Transport Property for a Lithium-Based Battery // ACS Appl. Energy Mater. 2021. Т. 4, № 5. С. 5212–5221.

210. Liu X. и др. Green and efficient synthesis of an adsorbent fiber by preirradiation-induced grafting of PDMAEMA and its Au(III) adsorption and reduction performance // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Т. 134, № 25.

211. Lin L. и др. Uncovering the disposable face masks as vectors of metal ions (Pb(II), Cd(II), Sr(II)) during the COVID-19 pandemic // Chem. Eng. J. 2022. Т. 439. С. 135613.

212. Bieber V. S. и др. Capture and Release Recyclable Dimethylaminomethyl-Calixarene Functional Cloths for Point-of-Use Removal of Highly Toxic Chromium Water Pollutants // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Т. 12, № 46. С. 52136–52145.

213. Feng Y. и др. High output polypropylene nanowire array triboelectric nanogenerator through surface structural control and chemical modification // Nano Energy. 2016. Т. 19. С. 48–57.

214. Liu J. и др. Surface-Modified Poly(methyl methacrylate) Capillary Electrophoresis Microchips for Protein and Peptide Analysis // Anal. Chem. 2004. Т. 76, № 23. С. 6948–6955.

215. Riau A. K. и др. Surface Modification of PMMA to Improve Adhesion to Corneal Substitutes in a Synthetic Core–Skirt Keratoprosthesis // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Т. 7, № 39. С. 21690–21702.

216. Kim M. K. и др. Effect of poly(ethylene glycol) graft polymerization of poly(methyl methacrylate) on cell adhesion // J. Cataract Refract. Surg. 2001. Т. 27, № 5. С. 766–774.

217. Godeau G. и др. Post-functionalization of plasma treated polycarbonate substrates: An efficient way to hydrophobic, oleophobic plastics // Appl. Surf. Sci. 2016. Т. 387. С. 28–35.

218. Li Y. и др. DNA Detection on Plastic: Surface Activation Protocol To Convert Polycarbonate Substrates to Biochip Platforms // Anal. Chem. 2007. Т. 79, № 2. С. 426–433.

219. Tamarit-López J. и др. Oxygen Plasma Treated Interactive Polycarbonate DNA Microarraying Platform // Bioconjug. Chem. 2011. Т. 22, № 12. С. 2573–2580.

220. Lee J. W. и др. Enhancement in the adhesion properties of polycarbonate surfaces through chemical functionalization with organosilicon coupling agents // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. Т. 30, № 19. С. 17773–17779.

221. Wang Z., Li R.-X. Fabrication of DNA micropatterns on the polycarbonate surface of compact discs // Nanoscale Res. Lett. 2007. Т. 2, № 2. С. 69.

222. Park S. W. и др. Chemical Protection of Polycarbonate Surfaces by Atomic Layer Deposition of Alumina with Oxygen Plasma Pretreatment // Adv. Mater. Interfaces. 2016. Т. 3, № 21.

223. Özmen F. и др. Activation of inert polyethylene/polypropylene nonwoven fiber (NWF) by plasma-initiated grafting and amine functionalization of the grafts for Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) and Pb(II) removal // React. Funct. Polym. 2022. Т. 174. С. 105234.

224. Khorram M., Mousavi A., Mehranbod N. Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyethylene terephthalate (PET) with chitosan // J. Environ. Chem. Eng. 2017. Т. 5, № 3. С. 2366–2377.

225. Zaman M. и др. Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish // Carbohydr. Polym. 2013. Т. 91, № 2. С. 560–567.

226. Zemljič L. F. и др. Physicochemical Characterization of Packaging Foils Coated by Chitosan and Polyphenols Colloidal Formulations // Int. J. Mol. Sci. 2020. Т. 21, № 2. С. 495.

227. Ao C. и др. One-pot superhydrophilic surface modification of waste polyurethane foams for high-efficiency oil/water separation // J. Environ. Manage. 2022. Т. 315. С. 115140.

228. Sathish S., Ishizu N., Shen A. Q. Air Plasma-Enhanced Covalent Functionalization of Poly(methyl methacrylate): High-Throughput Protein Immobilization for Miniaturized Bioassays // ACS Appl. Mater. &Interfaces. 2019. Т. 11, № 49. С. 46350–46360.

229. Ogończyk D., Jankowski P., Garstecki P. Functionalization of polycarbonate with proteins; open-tubular enzymatic microreactors // Lab Chip. 2012. Т. 12, № 15. С. 2743.

230. Cheng J.-Y. и др. Direct-write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development // Sensors Actuators B Chem. 2004. Т. 99, № 1. С. 186–196.

231. Jin Y., Wong K. H., Granville A. M. Developing localized surface plasmon resonance biosensor chips and fiber optics *via* direct surface modification of PMMA optical waveguides // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2016. Т. 492. С. 100–109.

232. Divagar M. и др. Self-Assembled Polyamidoamine Dendrimer on Poly (methyl meth- acrylate) for Plasmonic Fiber Optic Sensors // ChemNanoMat. 2019. Т. 5, № 11. С. 1428–1436.

233. Sharifi R. и др. Covalent Functionalization of PMMA Surface with L-3,4-Dihydroxyphenylalanine (L-DOPA) to Enhance its Biocompatibility and Adhesion to Corneal Tissue // Adv. Mater. Interfaces. 2020. Т. 7, № 1.

234. Khnouf R., Karasneh D., Albiss B. A. Protein immobilization on the surface of polydimethylsiloxane and polymethyl methacrylate microfluidic devices // Electrophoresis. 2016. Т. 37, № 3. С. 529–535.

235. Patel S. и др. Control of cell adhesion on poly(methyl methacrylate) // Biomaterials. 2006. Т. 27, № 14. С. 2890–2897.

236. Ben Amor S. и др. XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA // Appl. Surf. Sci. 2000. Т. 153, № 2–3. С. 172–183.

237. Long T. M. и др. Water-Vapor Plasma-Based Surface Activation for Trichlorosilane Modification of PMMA // Langmuir. 2006. Т. 22, № 9. С. 4104–4109.

238. Dewez J. и др. Surface study of polycarbonate membranes used as a substratum for animal cell culture // Surf. Interface Anal. 1991. Т. 17, № 7. С. 499–502.

239. King E. R. и др. Gold-Catalyzed Post-Polymerization Modification of Commodity Aromatic Polymers // JACS Au. 2021. Т. 1, № 9. С. 1342–1347.

240. Wang Z., Bai R., Ting Y. P. Conversion of Waste Polystyrene into Porous and Functionalized Adsorbent and Its Application in Humic Acid Removal // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Т. 47, № 6. С. 1861–1867.

241. Rungrodnimitchai S., Kotatha D. New adsorbents for nitrate from modified ground tire rubber // React. Funct. Polym. 2019. Т. 136. С. 9–18.

242. Kim S. и др. Recycling respirator masks to a high-value product: From COVID-19 prevention to highly efficient battery separator // Chem. Eng. J. 2022. Т. 430. С. 132723.

243. Zhou W., Zhang W., Chen Z. Universal biomimetic preparation and immobilization of layered double hydroxide films and adsorption behavior // Appl. Surf. Sci. 2017. Т. 392. С. 153–161.

244. Keshawy M., Farag R. K., Gaffer A. Egyptian crude oil sorbent based on coated polyurethane foam waste // Egypt. J. Pet. 2020. Т. 29, № 1. С. 67–73.

245. Srinivas A. R. G. и др. Polymer Brush Functionalization of Polyurethane Tunable Nanopores for Resistive Pulse Sensing // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. Т. 3, № 1. С. 279–289.

246. Youssef W. M. и др. Uranium(VI) Sorption from Liquid Waste Solution Using Functionalized Polyurethane Polymer: Kinetic and Isotherm Characterizations // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Т. 67, № 7. С. 1058–1068.

247. Dmitrienko S. G. и др. Chemical reactions of terminal groups in polyurethane foams // Mendeleev Commun. 2000. Т. 10, № 6. С. 244–245.

248. Flores-Aguilar J. F. и др. Removal and confinement of Hg(II) by polyurethane foam functionalized with potassium *O*-ethyldithiocarbonate // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2019. Т. 16, № 2. С. 1005–1014.

249. Sun C. и др. *In-situ* construction of particle-accumulated hydrophobic packing layer from rigid polyurethane wastes for gas pre-dehydration // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2022. Т. 643. С. 128694.

250. Guselnikova O. и др. Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions // Sep. Purif. Technol. 2020. Т. 240. С. 116627.

251. Yu T. и др. Functionalized MoS_2/polyurethane sponge: An efficient scavenger for oil in water // Sep. Purif. Technol. 2020. Т. 238. С. 116420.

252. Maleki F., Ghaemi A., Mir Mohamad Sadeghi G. Synthesis and characterization of waste Styrofoam hypercrosslinked polymer as an adsorbent for CO_2 capture // Environ. Prog. Sustain. Energy. 2023. Т. 42, № 1.

253. Fu Z. и др. Novel adsorbents derived from recycled waste polystyrene *via* cross-linking reaction for enhanced adsorption capacity and separation selectivity of CO_2 // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2019. Т. 97. С. 381–388.

254. Maleki F. и др. Hypercrosslinked waste polymers as adsorbents for O_2/N_2 separation // Mater. Chem. Phys. 2022. Т. 292. С. 126779.

255. Yeung C. W. S. и др. Catalysts developed from waste plastics: a versatile system for biomass conversion // Mater. Today Chem. 2021. Т. 21. С. 100524.

256. Roy S., Maji P. K., Goh K.-L. Sustainable design of flexible 3D aerogel from waste PET bottle for wastewater treatment to energy harvesting device // Chem. Eng. J. 2021. Т. 413. С. 127409.

257. Ren X. и др. Triboelectric Nanogenerators Based on Fluorinated Wasted Rubber Powder for Self-Powering Application // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. Т. 5, № 2. С. 1957–1964.

258. Wang Q. и др. Flexible, all-solid-state supercapacitors derived from waste polyurethane foams // Chem. Eng. J. 2022. Т. 431. С. 133228.

259. Zuo W. и др. A quasi-solid-state supercapacitor based on waste surgical masks with high flexibility and designable shape // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2022. Т. 634. С. 128020.

260. Di Zazzo L. и др. Sensor-Embedded Face Masks for Detection of Volatiles in Breath: A Proof of Concept Study // Chemosensors. 2021. Т. 9, № 12. С. 356.

261. Wang Q. Y. и др. Gas-Sensing Properties and Preparation of Waste Mask Fibers/ZnS Composites // J. Electron. Mater. 2022. Т. 51, № 7. С. 3843–3850.

262. Allan J. T. S., Prest L. E., Easton E. B. The sulfonation of polyvinyl chloride: Synthesis and characterization for proton conducting membrane applications // J. Memb. Sci. 2015. Т. 489. С. 175–182.

263. Li W. и др. Studies on the adsorption of dyes, Methylene blue, Safranin T, and Malachite green onto Polystyrene foam // Sep. Purif. Technol. 2021. Т. 276. С. 119435.

264. Lu X. и др. Negatively charged hollow crosslinked aromatic polymer fiber membrane for high-efficiency removal of cationic dyes in wastewater // Chem. Eng. J. 2022. Т. 433. С. 133650.

265. Ungureanu O. I. и др. Functionalized PET Waste Based Low-Cost Adsorbents for Adsorptive Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Media // Water. 2020. Т. 12, № 9. С. 2624.

266. Coşkun R., Soykan C., Saçak M. Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber // Sep. Purif. Technol. 2006. Т. 49, № 2. С. 107–114.

267. Mu H. и др. High-Performance-Integrated Stretchable Supercapacitors Based on a Polyurethane Organo/Hydrogel Electrolyte // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. Т. 14, № 1. С. 622–632.

268. Natarajan T. S. и др. Robust Triboelectric Generators by All-In-One Commercial Rubbers // ACS Appl. Electron. Mater. 2020. Т. 2, № 12. С. 4054–4064.

269. Guselnikova O. и др. Polymer waste surgical masks decorated by superhydrophobic metal-organic frameworks towards oil spills clean-up // J. Environ. Chem. Eng. 2022. Т. 10, № 2. С. 107105.

270. Global Adsorbents Market is Flourishing – Projected to Reach worth USD 5.9 billion in 2027 [Электронный ресурс]. URL: https://clck.ru/3VrTfs.

271. What is the Carbon Dioxide Utilization Market Size? [Электронный ресурс]. URL: https://clck.ru/3VrTqd.

272. Oil Water Separator Market by Application (Industrial, Marine, Aerospace, Power Generation, Defense), Type (Above Ground OWS, Below Ground OWS, Marine OWS), Region (North America, Europe, Asia Pacific, MEA, South America) – Global Forecast to 2022 [Электронный ресурс]. URL: https://clck.ru/3VrTwk.

273. Energy storage market size & share analysis – growth trends and forecast (2026–2031) [Электронный ресурс]. URL: https://clck.ru/3VrUCE.

274. Zhao Q. и др. Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66 // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Т. 38, № 29. С. 13104–13109.

275. Che Q. и др. Methylimidazolium group – Modified polyvinyl chloride (PVC) doped with phosphoric acid for high temperature proton exchange membranes // Mater. Des. 2015. Т. 87. С. 1047–1055.

276. Liu R. и др. Assessing the influence of various imidazolium groups on the properties of poly(vinyl chloride) based high temperature proton exchange membranes // Eur. Polym. J. 2020. Т. 137. С. 109948.

277. Grause G. и др. Solubility parameters for determining optimal solvents for separating PVC from PVC-coated PET fibers // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2017. Т 19, № 2. С. 612–622.

278. Zhou H. и др. Amorphous Intermediate Derivative from ZIF-67 and Its Outstanding Electrocatalytic Activity // Small. 2020. Т. 16, № 2.

279. Narasimhan K. V. и др. Comprehensive structural, optical, and nonlinear photonic properties of 2-methylimidazole single crystals for advanced optoelectronic applications // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2026. Т. 37, № 3. С. 225.

280. Ma L. и др. Controllable synthesis of an intercalated ZIF-67/EG structure for the detection of ultratrace Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} and Pb^{2+} ions // Chem. Eng. J. 2020. Т. 395. С. 125216.

281. Li H. и др. Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI // J. Energy Chem. 2014. Т. 23, № 6. С. 742–746.

282. Qin J., Wang S., Wang X. Visible-light reduction CO_2 with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst // Appl. Catal. B Environ. 2017. Т. 209. С. 476–482.

283. Sundriyal S. и др. High-Performance Symmetrical Supercapacitor with a Combination of a ZIF-67/rGO Composite Electrode and a Redox Additive Electrolyte // ACS Omega. 2018. Т. 3, № 12. С. 17348–17358.

284. Zhang W. и др. ZIF-8/ZIF-67-Derived Co-N_x-Embedded 1D Porous Carbon Nanofibers with Graphitic Carbon-Encased Co Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst // Small. 2018. Т. 14, № 24.

285. Tanaka S., Tanaka Y. A Simple Step toward Enhancing Hydrothermal Stability of ZIF-8 // ACS Omega. 2019. Т. 4, № 22. С. 19905–19912.

286. Du P. D., Hieu N. T., Thien T. V. Ultrasound-Assisted Rapid ZIF-8 Synthesis, Porous ZnO Preparation by Heating ZIF-8, and Their Photocatalytic Activity // J. Nanomater. 2021. Т. 2021. С. 1–12.

287. Liu H. и др. Well-dispersed cobalt nanoparticles encapsulated on ZIF-8-derived N-doped porous carbon as an excellent peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole degradation // Chem. Eng. J. 2023. Т. 451. С. 138597.

288. Saliba D. и др. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives // J. Am. Chem. Soc. 2018. Т. 140, № 5. С. 1812–1823.

289. Lam D. Van и др. Graphitic Carbon with MnO/Mn_7C_3 Prepared by Laser-Scribing of MOF for Versatile Supercapacitor Electrodes // Small. 2021. Т. 17, № 29.

290. Zhang W. и др. Uniform Bi-Sb Alloy Nanoparticles Synthesized from MOFs by Laser Metallurgy for Sodium-Ion Batteries // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. Т. 8, № 1. С. 335–342.

291. Lam D. Van и др. Laser-induced sulfurization of nickel-based metal-organic frameworks for highly stable phase-engineered energy materials // Chem. Eng. J. 2022. Т. 437. С. 135237.

292. Gao Y. и др. Laser Direct Writing of Ultrahigh Sensitive SiC-Based Strain Sensor Arrays on Elastomer toward Electronic Skins // Adv. Funct. Mater. 2019. Т. 29, № 2.

293. Zhang H. и др. Ultraviolet photodetector on flexible polymer substrate based on nano zinc oxide and laser-induced selective metallization // Compos. Sci. Technol. 2020. Т. 190. С. 108045.

294. Xu J. и др. Magnetically Aligned Ultrafine Cobalt Embedded 3D Porous Carbon Metamaterial by One-Step Ultrafast Laser Direct Writing // Adv. Sci. 2021. Т. 8, № 24.

295. Wang H. и др. Rapid and facile laser-assistant preparation of Ru-ZIF-67-derived CoRu nanoalloy@N-doped graphene for electrocatalytic hydrogen evolution reaction at all pH values // Electrochim. Acta. 2021. Т. 382. С. 138337.

296. Lam D. Van и др. Laser-scribed ultrasmall nanoparticles with unary and binary phases // Chem. Eng. J. 2021. Т. 421. С. 127731.

297. Lam D. Van и др. Laser-Induced Graphitic Carbon with Ultrasmall Nickel Nanoparticles for Efficient Overall Water Splitting // Part. Part. Syst. Charact. 2021. Т. 38, № 9.

298. Hao S. и др. Effectiveness of three distinct strategies of constructing ZnO-based composites for enhanced electrochemical performance // J. Phys. Chem. Solids. 2026. Т. 211. С. 113502.

299. Wang J.-X. и др. Synthesis of nanocrystallized zirconium carbide based on an aqueous solution-derived precursor // RSC Adv. 2017. Т. 7, № 37. С. 22722–22727.

300. Wu Y. и др. Facile Synthesis of Uniform Metal Carbide Nanoparticles from Metal-Organic Frameworks by Laser Metallurgy // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Т. 11, № 47. С. 44573–44581.

301. Li C. и др. Fabrication and characterisation of viscose fibre with photoinduced heat-generating properties // Cellulose. 2019. Т. 26, № 3. С. 1631–1640.

302. Yan Q. и др. Enhancement in photothermal conversion property of polypyrrole-decorated polyurethane/zirconium carbide fibrous membrane // Mater. Today Commun. 2021. Т. 28. С. 102584.

303. Li R. и др. MXene Ti_3C_2: An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material // ACS Nano. 2017. Т. 11, № 4. С. 3752–3759.

304. Pan Q. и др. A low-cost and reusable photothermal membrane for solar-light induced anti-bacterial regulation // J. Mater. Chem. B. 2019. Т. 7, № 18. С. 2948–2953.

305. Dash S., de Ruiter J., Varanasi K. K. Photothermal trap utilizing solar illumination for ice mitigation // Sci. Adv. 2018. Т. 4, № 8.

306. Zhu L. и др. Shape Conformal and Thermal Insulative Organic Solar Absorber Sponge for Photothermal Water Evaporation and Thermoelectric Power Generation // Adv. Energy Mater. 2019. Т. 9, № 22.

307. Cheng P., Wang D., Schaaf P. A Review on Photothermal Conversion of Solar Energy with Nanomaterials and Nanostructures: From Fundamentals to Applications // Adv. Sustain. Syst. 2022. Т. 6, № 9.

308. Abram C. и др. Flame Aerosol Synthesis and Electrochemical Characterization of Ni-Rich Layered Cathode Materials for Li-Ion Batteries // ACS Appl. Energy Mater. 2019. Т. 2, № 2. С. 1319–1329.

309. Abdelrasoul G. N. и др. Nanocomposite scaffold fabrication by incorporating gold nanoparticles into biodegradable polymer matrix: Synthesis, characterization, and photothermal effect // Mater. Sci. Eng. C. 2015. Т. 56. С. 305–310.

310. Bi D. и др. Preparation and characterizations of flexible photothermal Ti_2O_3-PVA nanocomposites // J. Alloys Compd. 2020. Т. 825. С. 153998.

311. Wang H. и др. Colorless Silk/Copper Sulfide Hybrid Fiber and Fabric with Spontaneous Heating Property under Sunlight // Biomacromolecules. 2020. Т. 21, № 4. С. 1596–1603.

312. Zhou X. и др. Carbonized tofu as photothermal material for highly efficient solar steam generation // Int. J. Energy Res. 2020. Т. 44, № 11. С. 9213–9221.

313. Liu J. и др. Surface-Carbonized Bamboos with Multilevel Functional Biostructures Deliver High Photothermal Water Evaporation Performance // Adv. Sustain. Syst. 2020. Т. 4, № 9.

314. Cai W. и др. A novel approach simultaneously imparting well-hydrophobicity and photothermal conversion effect to polymer materials: solar-promoted absorption of organic solvents and oils // J. Hazard. Mater. 2022. Т. 437. С. 129446.

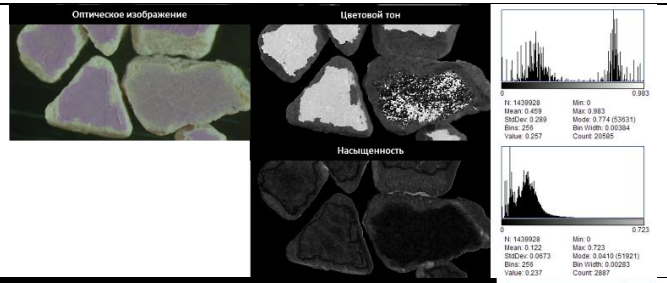
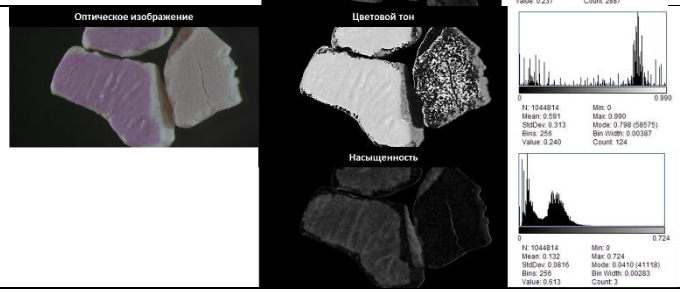
315. Yan Q. и др. Preparation and characterization of flexible Polypyrrole/Zirconium carbide/Polyurethane hybrid membranes with enhanced electro-photo-thermal performance // Mater. Today Commun. 2021. Т. 29. С. 102877.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

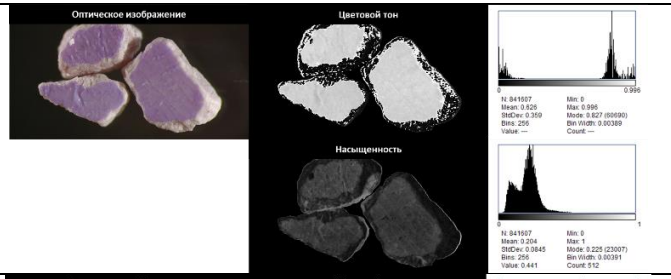
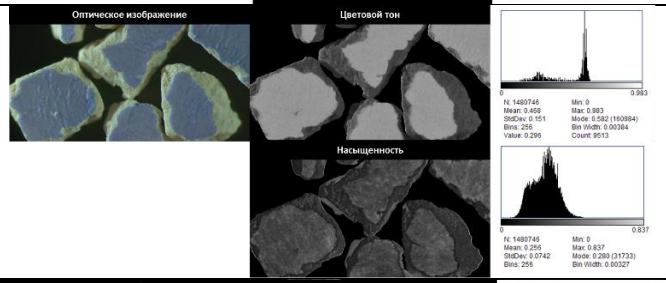
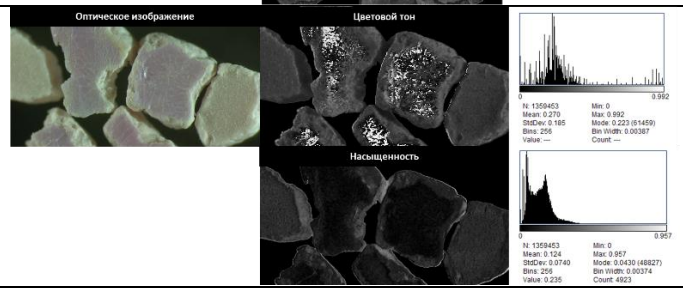
(обязательное)

Сравнение образцов с целью подбора растворителя

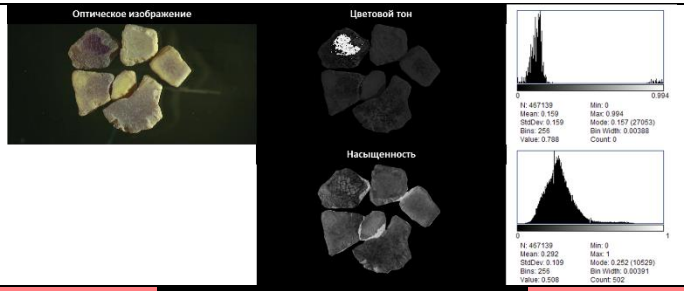
Таблица А.1 – Результаты экспериментов по подбору растворителя

Раствори-тель	**ε раствори-теля**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цветового тона**	**СКО цветового тона**	**СКО насыщенности**
этанол	24,55	17 %	44 %	–	24 %		0,774	0,289	0,0673
ацетонитрил	38,8	10 %	32 %	–	21 %		0,798	0,313	0,0816

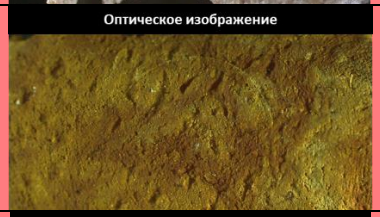
Продолжение таблицы А.1

Раствори-тель	**ε раствори-теля**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цветового тона**	**СКО цветового тона**	**СКО насыщен-ности**
изопропанол	19,92	10 %	26 %	–	16 %		0,827	0,359	0,0845
гексан	1,89	9 %	33%	–	20 %		0,582	0,151	0,0742
метанол	32,66	18 %	47 %	–	30 %		0,223	0,185	0,0740

Продолжение таблицы А.1

Раствори-тель	**ε раствори-теля**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 $см^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 $см^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 $см^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(Co-N) 420 $см^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цветового тона**	**СКО цветового тона**	**СКО насыщен-ности**
вода	80	15 %	–	21 %	35 %		0,157	0,159	0,109
диметилсуль-фоксид	47	–	–	–	–		-	-	-
Диметилфор-мамид	36,71	–	–	–	–		–	–	–
Циклогекса-нол	13	–	–	–	–		–	–	–

Продолжение таблицы А.1

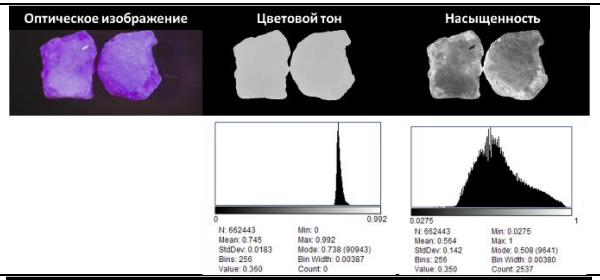
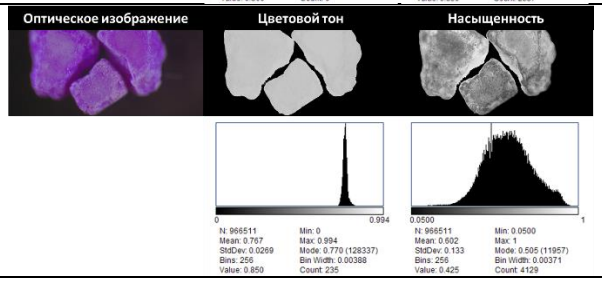
Раствори-тель	ε раствори-теля	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 $см^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цветового тона	СКО цветового тона	СКО насыщен-ности
дихлорметан	9	–	–	–	–		–	–	–
толуол	2,4	–	–	–	–		–	–	–
циклогексан	2,02	–	–	–	–		–	–	–

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

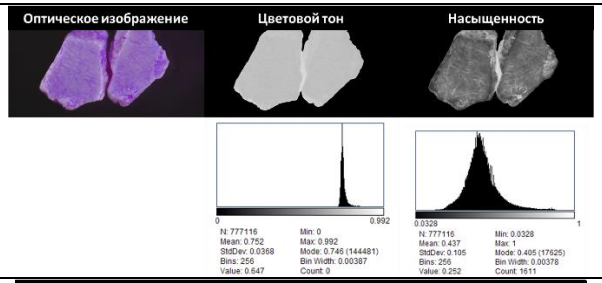
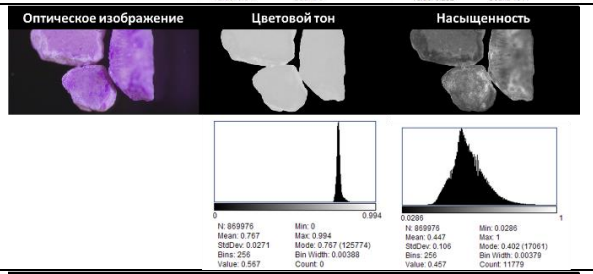
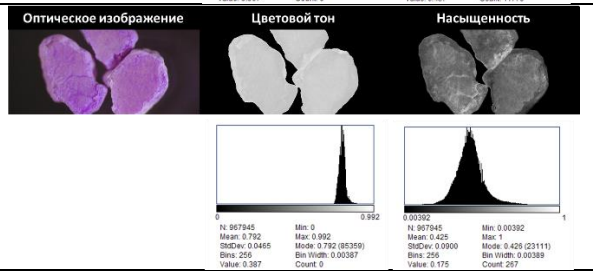
(обязательное)

Сравнение образцов с целью подбора времени синтеза и мольного соотношения ПВХ:2-MeIm

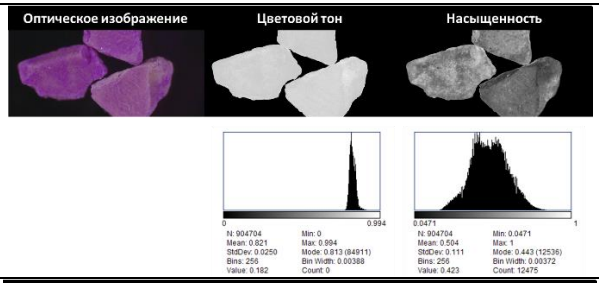
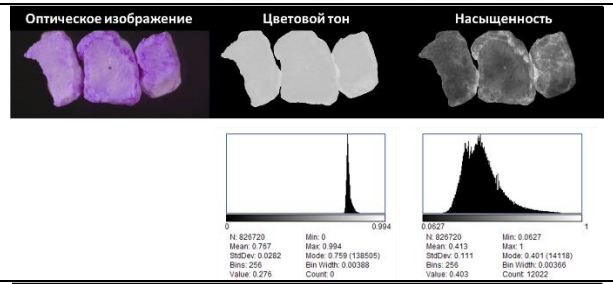
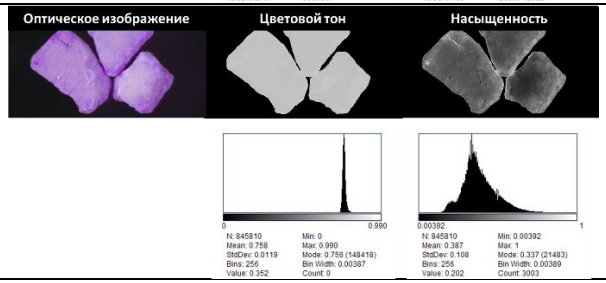
Таблица Б.1 – Результаты экспериментов по подбору времени синтеза и мольного соотношения ПВХ:2-MeIm

Раство-ритель	**ε раство-рителя**	**Время синтеза, ч**	**Масса 2-MeIm, мг**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цвето-вого тона**	**СКО цвето-вого тона**	**СКО насы-щен-ности**
этанол	24,55	24	263	9	26	17	26		0,738	0,0183	0,142
этанол	24,55	24	525	7	24	14	26		0,770	0,0269	0,133

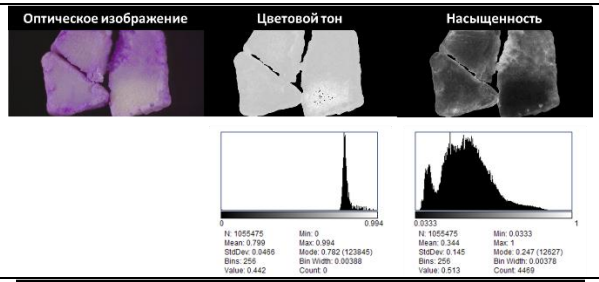
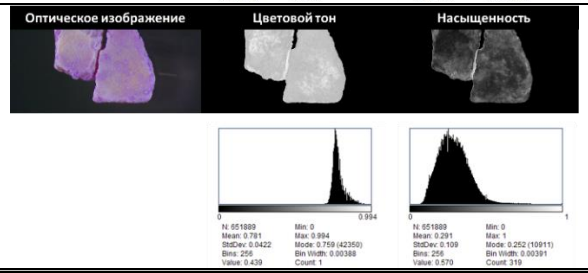
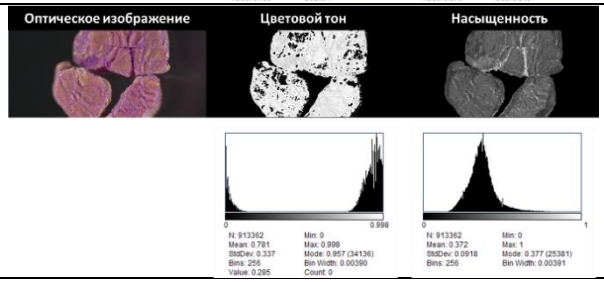
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	ε раство-рителя	Время синтеза, ч	Масса 2-MeIm, мг	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цвето-вого тона	СКО цвето-вого тона	СКО насы-щен-ности
этанол	24,55	24	788	11	26	18	23		0,746	0,0368	0,105
этанол	24,55	48	263	12	28	20	24		0,767	0,0271	0,106
этанол	24,55	48	525	8	14	10	19		0,792	0,0465	0,0900

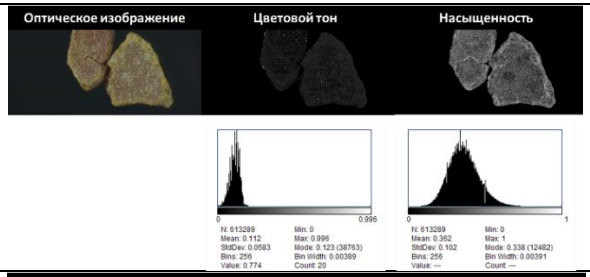
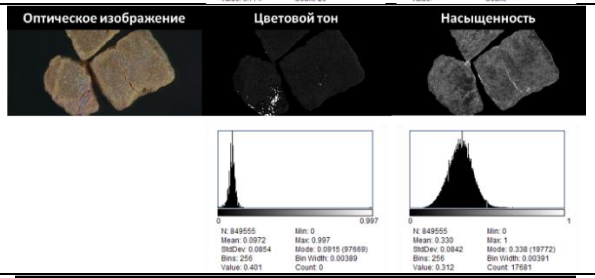
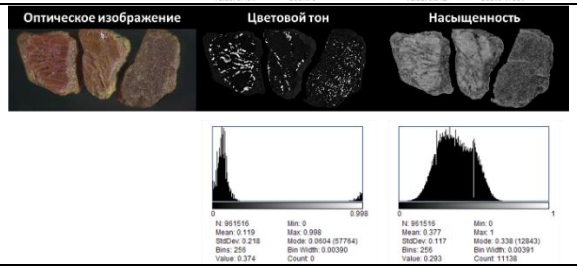
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	ε раство-рителя	Время синтеза, ч	Масса 2-MeIm, мг	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цвето-вого тона	СКО цвето-вого тона	СКО насы-щен-ности
этанол	24,55	48	788	8	16	11	18		0,813	0,0250	0,111
этанол	24,55	72	263	9	16	10	19		0,759	0,0282	0,111
этанол	24,55	72	525	12	21	16	24		0,756	0,0119	0,108

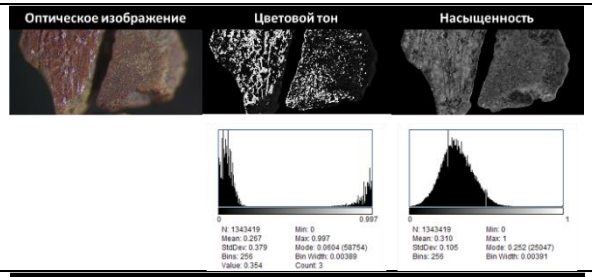
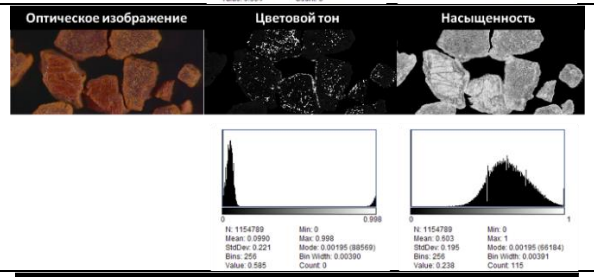
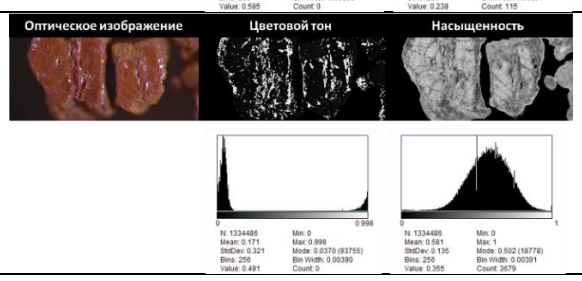
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	**ε раство-рителя**	**Время синтеза, ч**	**Масса 2-MeIm, мг**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цвето-вого тона**	**СКО цвето-вого тона**	**СКО насы-щен-ности**
этанол	24,55	72	788	12	20	23	22		0,782	0,0466	0,145
ацето-нитрил	38,8	24	263	9	33	24	26		0,759	0,0422	0,109
ацето-нитрил	38,8	24	525	6	28	20	26		0,957	0,3 37	0,0918

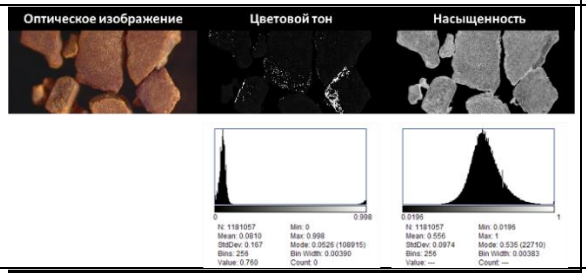
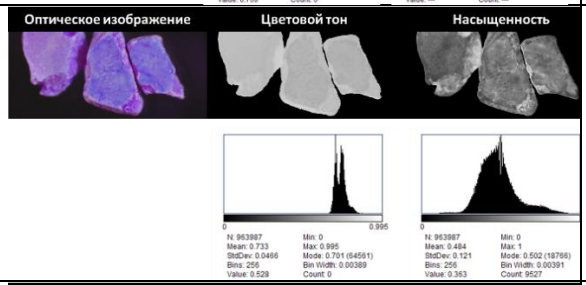
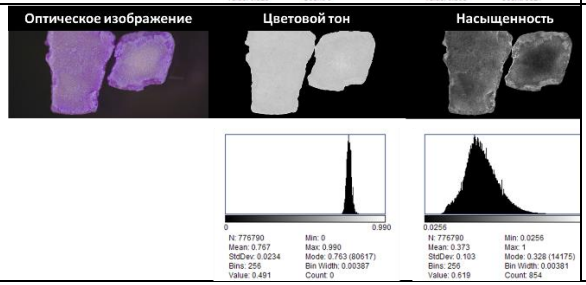
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	ε раство-рителя	Время синтеза, ч	Масса 2-MeIm, мг	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 $см^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цвето-вого тона	СКО цвето-вого тона	СКО насы-щен-ности
ацето-нитрил	38,8	24	788	7	17	16	19		0,123	0,0583	0,102
ацето-нитрил	38,8	48	263	10	26	19	20		0,0915	0,0854	0,0842
ацето-нитрил	38,8	48	525	9	17	14	17		0,0604	0,218	0,117

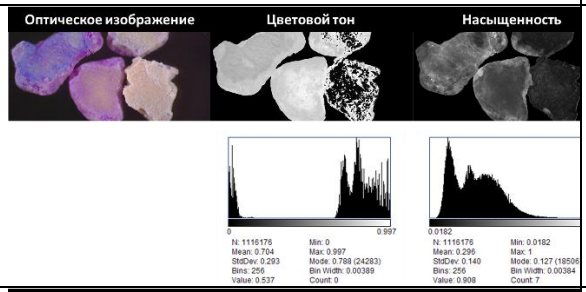
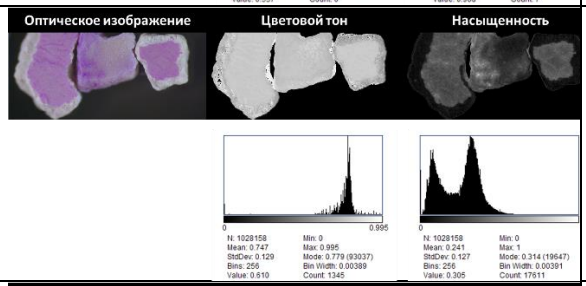
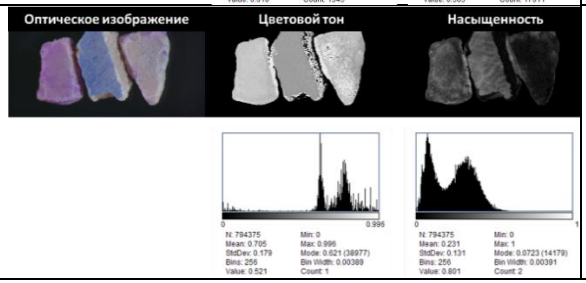
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	**ε раство-рителя**	**Время синтеза, ч**	**Масса 2-MeIm, мг**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цвето-вого тона**	**СКО цвето-вого тона**	**СКО насы-щен-ности**
ацето-нитрил	38,8	48	788	9	20	16	16		0,0604	0,379	0,105
ацето-нитрил	38,8	72	263	10	26	20	16		0,00195	0,221	0,195
ацето-нитрил	38,8	72	525	10	13	13	18		0,0370	0,321	0,135

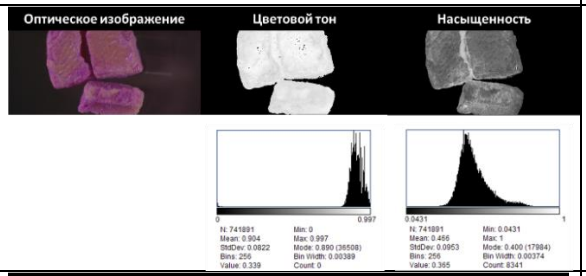
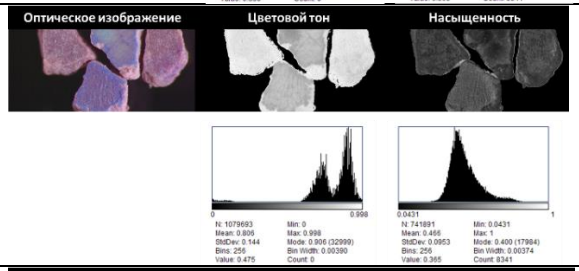
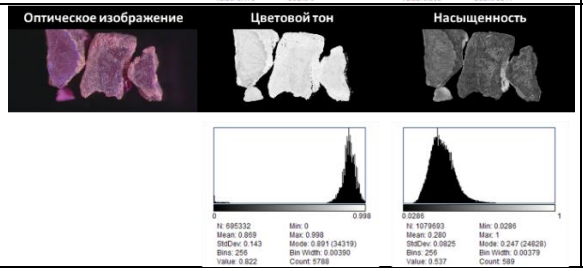
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	ε раство-рителя	Время синтеза, ч	Масса 2-MeIm, мг	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 $см^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цвето-вого тона	СКО цвето-вого тона	СКО насы-щен-ности
ацето-нитрил	38,8	72	788	10	13	13	21		0,0526	0,167	0,0974
изопро-панол	19,92	24	263	10	35	24	27		0,701	0,0466	0,121
изопро-панол	19,92	24	525	8	37	25	32		0,763	0,0234	0,103

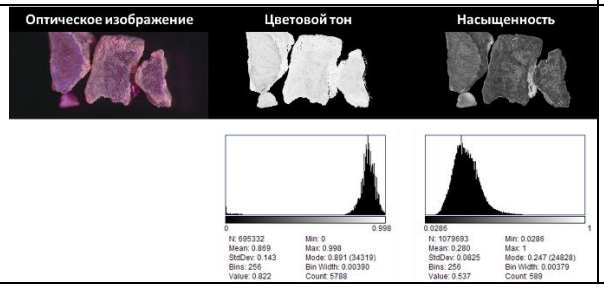
Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	ε раство-рителя	Время синтеза, ч	Масса 2-MeIm, мг	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цвето-вого тона	СКО цвето-вого тона	СКО насы-щен-ности
изопро-панол	19,92	24	788	10	16	12	17		0,788	0,293	0,140
изопро-панол	19,92	48	263	10	30	22	23		0,779	0,129	0,127
изопро-панол	19,92	48	525	8	16	11	20		0,621	0,179	0,131

Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	ε раство-рителя	Время синтеза, ч	Масса 2-MeIm, мг	Интенсив-ность ν(C=N) 1581 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(C–N) 1145 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность δ(C–N) 994 $см^{-1}$, %	Интенсив-ность ν(Co-N) 420 $см^{-1}$, %	Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности	Мода цвето-вого тона	СКО цвето-вого тона	СКО насы-щен-ности
изопро-панол	19,92	48	788	5	9	7	10		0,890	0,0822	0,0953
изопро-панол	19,92	72	263	12	15	14	26		0,906	0,144	0,0953
изопро-панол	19,92	72	525	12	16	15	22		0,891	0,143	0,0825

Продолжение таблицы Б.1

Раство-ритель	**ε раство-рителя**	**Время синтеза, ч**	**Масса 2-MeIm, мг**	**Интенсив-ность ν(C=N) 1581 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность ν(C–N) 1145 см$^{-1}$, %**	**Интенсив-ность δ(C–N) 994 см$^{-1}$, %**	**Интенси в-ность ν(Co-N) 420 см$^{-1}$, %**	**Оптическое изображение ПВХ@ZIF-67, гистограммы цветового тона и насыщенности**	**Мода цвето-вого тона**	**СКО цвето-вого тона**	**СКО насы-щен-ности**
изопро-панол	19,92	72	788	10	17	14	19		0,891	0,143	0,0825