Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 5

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© Н. Махиянов¹, О. В. Сметанников²

¹ ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Республика Татарстан ² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва E-mail: nail-nk@rambler.ru

> Поступила в Редакцию 24 октября 2018 г. После доработки 26 февраля 2019 г. Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H и ¹³C (частота протонного резонанса — 700 МГц) изучены полиизопрены, синтезированные на титан-магниевых катализаторах. Обсуждаются вопросы точности определения микроструктуры полиизопренов с высоким содержанием транс-звеньев. Для серии образцов с варьированием конфигурационно-изомерного состава показано, что распределение цис- и транс-звеньев в макромолекулах имеет блочный (непрерывный) характер, а 3,4-звеньев — статистический.

Ключевые слова: полимеризация изопрена; титан-магниевый катализатор; полиизопрен; спектроскопия ЯМР

DOI: 10.1134/S0044461819050153

Полимеризация изопрена интересна не только возможностью получения каучука СКИ (синтетический каучук изопреновый) — полиизопрена с высоким содержанием цис-1,4-звеньев как синтетического аналога натурального каучука (НК). Например, полиизопрен с высоким содержанием *транс*-1,4-звеньев (гуттаперча) пользуется относительно небольшим, но неуклонно растущим спросом на полимерном рынке. Себестоимость изопрена в нефтехимии высока, а товарная цена гуттаперчи в несколько раз больше по сравнению с СКИ. При доминировании НК на рынке каучуков и колебаниях спроса на СКИ производство транс-полиизопрена, сополимеров изопрена (например, со стиролом) может быть перспективным направлением развития нефтехимической промышленности [1]. Также практический интерес представляет полимеризация естественных (природных) олигомеров изопрена, содержащих как транс-, так и *цис*-звенья [1–3].

Полиизопрены с высоким содержанием *транс*-звеньев можно рассматривать и как структурные модели диеновых полимеров, необходимые, например, при отнесении сигналов ЯМР. Так, в продукте катионной полимеризации изопрена при высоком (~94%) содержании *транс*-звеньев обнаруживаются также мономерные звенья в 3,4- и 1,2-конфигурациях в одинаковых (~2–3%) количествах; *цис*-звенья отсутствуют [4, 5]. Для образцов с таким изомерным составом удалось уточнить отнесение некоторых сигналов в спектрах ЯМР на ядрах как ¹Н, так и ¹³С [5]. Ионнокоординационная полимеризация изопрена позволяет получить иной изомерный состав: *транс*-звенья на уровне 96% и выше, до 3% *цис*-звеньев, а 3,4-звеньев — не более 1% при отсутствии 1,2-звеньев [6].

Полиизопрены с заданным соотношением *транс/ цис* получают обычно с помощью изомеризации СКИ [7–9] или гуттаперчи [7, 8]. Однако такие образцы по порядку распределения в макромолекулах звеньев различной конфигурации отличаются от полимеров, синтезированных с помощью конкретных каталитических систем. Недавно было показано, что полимеризация изопрена на титан-магниевых катализаторах с использованием различных электронодонорных соединений позволяет получить «линейку» образцов полиизопрена с варьированием отношения *транс/цис* [10, 11]. В последнее время вследствие экологичности, рентабельности и технологичности соответствующего промышленного процесса усилился интерес исследователей к полимеризации на титан-магниевых катализаторах [12], в том числе и с целью синтеза *транс*-полиизопренов [13, 14].

Цель представленной работы — исследование методом спектроскопии ЯМР микроструктуры продуктов полимеризации изопрена на титан-магниевых катализаторах. Такие сведения позволяют судить о механизме полимеризации, а это способствует успеху при решении задач синтеза полимера с заранее заданными свойствами и (или) управления процессом промышленного производства.

Экспериментальная часть

Для исследования отобрали некоторые образцы полиизопренов из ранее синтезированных [10, 11]. В качестве образцов сравнения при анализе спектров ЯМР использовали синтетическую гуттаперчу Aldrich-18,216-8, каучуки СКИ-5 (ОАО «Синтезкаучук», г. Стерлитамак) и Cariflex-IR-307 (Kraton).

Спектры регистрировали на приборе Bruker Avance-III-700 (постоянное магнитное поле 16.4 Тл, частота Лармора при резонансе на протонах — 700 МГц, на ядрах ¹³С — 176 МГц). Пробы для спектров ЯМР ¹Н представляли собой растворы полимера в хлороформе-*d* с концентрацией раствора ~2 мас%, а при записи спектров ЯМР ¹³С — с концентрацией порядка 20 мас%. В каждом случае пробу готовили следующим образом. Кусочки исследуемого полимера помещали в ампулу, заливали растворителем, ампулу запаивали. Это позволяло впоследствии выдерживать раствор изучаемого полимера в течение длительного (1 мес и более) промежутка времени при температурах 70-80°С, т. е. выше температуры плавления кристаллической фазы *транс*-полиизопрена. Однородность раствора контролировали по симметричности выбранных одиночных линий и ширине этих линий в спектрах ЯМР.

Химические сдвиги в спектрах устанавливали относительно положения сигналов остаточных про-

тонов хлороформа-d ($\delta = 7.27$) и ядер ¹³С хлороформа-d ($\delta = 77.0$). Условия съемки и обработки спектров подбирали согласно требованиям [15] для количественных измерений методом спектроскопии ЯМР. Мощность возбуждающего импульса соответствовала значению угла отклонения вектора ядерной намагниченности ~30°. Учитывая это, а также литературные данные по временам спин-решеточной релаксации ядер ¹³С [16, 17] в растворах полиизопренов, для недопущения эффекта «насыщения» на восстановление спиновой системы отводили временной промежуток 20 с (при ЯМР 13 С), а при резонансе на протонах — 15 с. При съемке спектров ЯМР ¹³С подавление спин-спинового взаимодействия (ССВ) ¹³С-¹Н проводили только во время регистрации отклика спиновой системы (режим inverse-gated decoupling). Таким способом исключали влияние эффекта Оверхаузера, которое может привести к искажению соотношений интегральных интенсивностей в спектре. Сигналы наблюдали в области -2÷10 м. д. в случае резонанса на протонах и -30÷200 м. д. — при резонансе на ядрах ¹³С. Асимметрия ампулы при ее вращении приводит к появлению в спектре ЯМР «сателлитов вращения» (боковых сигналов), положение в спектре и интегральные интенсивности которых практически невозможно контролировать. Поэтому все спектры были получены без вращения ампулы. Накопление спектров проводили при резонансе на протонах не менее 400 раз, а при резонансе на ядрах ${}^{13}C$ — не менее 10 тыс. Перед Фурье-преобразованием спектры подвергали экспоненциальному умножению при значениях параметра уширения LB = 0.5–1.0 Гц или лоренц-гауссовому преобразованию. В последнем случае параметры обработки спектра подбирали так, чтобы исключить «провал» сигнала ниже базовой линии.

На рисунках и в тексте строчными буквами v, с и t обозначены мономерные звенья полиизопрена в 3,4-, *цис-* и *транс-*конфигурациях соответственно (см. схе-му), курсивом — величины их мольного содержания. Нумерация атомов углерода — общепринятая для мономерного звена полиизопрена. Окаймление сочетаний звеньев слева и справа символом «~» указывает

Схема конфигурационных изомеров мономерных звеньев полиизопрена



на примыкание непрерывных последовательностей (блоков) *цис*- или *транс*-звеньев. Атомы с резонирующими ядрами обозначены заглавными буквами или подчеркнуты.

Обсуждение результатов

Методика определения изомерного состава изученных полиизопренов отличается от методики, используемой при анализе полиизопренов с высоким содержанием *цис*-звеньев [18]. Причина этого не только в том, что преобладающей структурной единицей являются *транс*-звенья. Следует также учитывать и очень низкое (<1%) содержание 3,4-звеньев при разнообразии их структурных сочетаний. Высокая чувствительность спектроскопии ЯМР к структурным вариантам (особенно при резонансе на ядрах ¹³С) приводит к «рассыпанию» сигналов, снижению отношения сигнал/шум в спектрах и в итоге к ухудшению точности количественного анализа. Поэтому содержание 3,4-звеньев определяли только по данным спектров ЯМР ¹Н по формуле

$$v = 100\% \cdot S_2 / (2S_1 + S_2), \tag{1}$$

где *S*₁ и *S*₂ — величины интегральной интенсивности, приведенные в табл. 1.

По спектру ЯМР ¹³С определяется величина *t*:

$$t = 100\% \cdot 3S_3 / (S_3 + S_4). \tag{2}$$

Подстановкой значений v и t в условие нормировки (c + t + v = 100%) можно рассчитать величину c. Используем также и участок спектра с резонансами протонов метильных групп (рис. 1). Это дает возможность определить суммарное содержание *транс*- и 3,4-звеньев

$$t + v = (S_7 + 2S_8 - S_5)/(S_5 + S_6 + S_7 + S_8) \cdot 100\%$$
(3)

и в предположении равенства изотопных соотношений ¹³C/¹²C в *цис*- и *транс*-звеньях отношение *транс/ цис*:

$$t/c = S_8/S_5 \cdot 100\%. \tag{4}$$

Варианты способов расчета с использованием формул (1)–(4) и условия нормировки (c + t + v == 100%) позволяют определять изомерный состав по трем расчетным алгоритмам (табл. 2). Сигналов, соответствующих резонансу протонов и ядер ¹³C 1,2-звеньев, в спектрах изученных образцов обнаружено не было. Из данных табл. 2 видно, что использованные алгоритмы дают близкие результаты по изомерному составу изученных полиизопренов. Наблюдаемый разброс, не превышающий, в частности, по содержанию *транс*-звеньев уровня 0.4%, можно объяснить возможным вкладом структур, отличных от поли-

Таблица 1 Границы при измерении интегральных интенсивностей участков спектров ЯМР изученных полиизопренов

Интегральная интенсивность	Химический сдвиг, м. д.	Резонирующее ядро
S_1	4.85-5.40	Виниленовые ~С(CH ₃)=CH~ протоны <i>цис</i> - и <i>транс</i> -звеньев
S_2	4.55-4.85	Винилиденовые ≈CH ₂ протоны 3,4-звеньев
S_3	15-17	Ядра ¹³ С метильных групп <i>транс</i> -звеньев
S_4	17–55	Ядра ¹³ С метиновых и метиленовых групп 3,4-звеньев, метиленовых групп 1,4-кон- фигураций и метильных групп <i>цис</i> - и 3,4-звеньев
S_5	1.76–1.80	Метильные протоны <i>цис</i> -звеньев в сочетании ~ ¹³ CH ₃ (низкопольный ¹³ C-сателлит <i>цис</i> -звеньев)
S_6	1.66–1.76	Метильные протоны <i>транс</i> -звеньев в сочетании ~ ¹³ CH ₃ (низкопольный ¹³ C-сателлит <i>транс</i> -звеньев) и <i>цис</i> -звеньев в сочетании ~ ¹² CH ₃
S_7	1.54–1.66	Метильные протоны 3,4- и <i>транс</i> -звеньев в сочетании ~ ¹² CH ₃ и <i>цис</i> -звеньев в сочетании ~ ¹³ CH ₃ (высокопольный ¹³ C-сателлит <i>цис</i> -звеньев)
S_8	1.50–1.54	Метильные протоны <i>транс</i> -звеньев в сочетании ~ ¹³ CH ₃ (высокопольный ¹³ C-сателлит <i>транс</i> -звеньев)

Содержание <i>транс-, цис-</i> и 3,4-звеньев в продуктах полимеризации изопрена на титан-магниевом							
катализаторе*							
Условия полимеризации	Содержание, мол%, расчет по формулам						

Таблица 2

Условия полимеризации				Содержание, мол%, расчет по формулам									
ЭД/Ті, мол.	<i>T</i> , °C	Al/Ti, мол.	Ti/Ip, мол.	τ, ч	(1) и (2)			(1) и (3)			(1) и (4)		
					t	с	ν	t	С	ν	t	С	ν
_	25	25	1/1500	4	83.4	15.7	0.9	83.1	16.0	0.9	83.2	15.9	0.9
2•ДБФ	25	30	1/1248	20	89.5	9.7	0.8	89.3	9.9	0.8	89.3	9.9	0.8
_	25	25	1/3000	72	91.6	7.8	0.6	91.3	8.1	0.6	91.4	8.0	0.6
$10 \cdot CS_2$	25	25	1/1500	6	95.1	4.5	0.4	94.9	4.7	0.4	94.7	4.9	0.4
2∙Bu ₃ P	25	25	1/1500	24	97.3	2.1	0.6	97.2	2.2	0.6	97.1	2.3	0.6
$2 \cdot Ph_3P$	25	25	1/1500	24	97.1	2.3	0.6	97.0	2.4	0.6	97.1	2.3	0.6
Гуттаперча Aldrich				99.1	0.5	0.4	98.7	0.9	0.4	98.8	0.8	0.4	

* ЭД — электронодонорное соединение, Ip — мономер изопрена, ДБФ — дибутилфталат, CS₂ — сероуглерод, Bu₃P — трибутилфосфин, Ph₃P — трифенилфосфин.

изопрена. В качестве таковых, во-первых, можно указать терминальные, разветвленные, окисленные, циклические и т. п. участки макромолекул, резонирующие ядра которых дают вклады в интегральную интенсивность различных участков спектра в других по сравнению с ядрами полиизопрена пропорциях. Во-вторых, это могут быть остатки мономера, растворителя, влага, содержащиеся в исследованных образцах. Например, протоны воды в спектре ЯМР ¹Н раствора полиизопрена в дейтерохлороформе резонируют (в зависимости от концентрации и температуры раствора) в области 1.50-1.55 м. д. Сигнал протонов воды может наложиться на области химических сдвигов, указанные в табл. 1, в то время как для спектров ЯМР ¹³С это исключено. Также следует учесть и возможное влияние примесей в дейтерохлороформе [19].

Приведенные в табл. 2 данные отличаются от результатов работы [11] для образцов, полученных в аналогичных условиях, и прежде всего — более высоким содержанием *транс*-звеньев. Рассмотрим возможные причины расхождений. Во-первых, это может быть способ приготовления проб при исследовании методом ЯМР в виде раствора в дейтерорастворителе. В работе [11] пытались избавиться от плохо растворимой части образца (с помощью декантации, например). При этом, по мнению авторов [11], удалялись высокомолекулярные и (или) кристаллизованные фракции полимера с максимальным содержанием *транс*-звеньев, вследствие чего ЯМР и показал заниженные по сравнению с ИК-спектроскопией [10] значения величины t. В нашем случае вышеупомянутые процедуры не использовались, поэтому такая причина расхождения результатов ЯМР и ИК исключается. К тому же надо учесть, что плохо растворимая часть образца все-таки дает вклад в спектр ЯМР, и при выборе достаточно широких границ интегрирования например, в ЯМР ¹³С — этот вклад учитывается при расчетах. Обращает на себя внимание факт отсутствия иис-звеньев по результатам ИК-спектроскопии [10], в то время как в спектрах ЯМР сигналы этих структур наблюдаются (табл. 2 и результаты работы [11]). Следовательно, использование в работах [10, 11] результатов ИК-спектроскопии в качестве критерия правильности анализа изомерного состава нельзя считать корректным.

Ошибку может содержать и проведенное в работе [11] определение изомерного состава по участку спектра с резонансами метильных протонов (рис. 1). Игнорирование вклада ¹³С-сателлитов (сигналов изотопомера \sim^{13} CH₃ в отличие от основного изотопомера \sim^{12} CH₃) в величины интегральной интенсивности сигналов метильных протонов занижает содержание *транс*-звеньев. Кроме того, при частоте 700 МГц хорошо заметно перекрывание линий метильных протонов *цис*- и *транс*-звеньев. Следует ожидать, что при частоте 400 МГц, на которой были проведены измерения в работе [11], этот нежелательный при количественных измерениях эффект усиливается.



Рис. 1. Сигнал метильных протонов в спектре ЯМР ¹Н полиизопрена, содержащего 83% *транс*-звеньев.

К неожиданным выводам приводит анализ спектров ЯМР ¹³С. Согласно литературным данным для *цис-транс* изомеризованных СКИ, гуттаперчи [7–9], для полиизопрена, полученного на литийсодержащей каталитической системе [20], и полипренолов [21–24] на всех участках спектра сигналы ядер ¹³С в сочетаниях звеньев *цис-транс* не обнаруживаются. Для наглядности это показано на рис. 2. В данном случае каучук Cariflex-IR-307, содержащий заметное (до 7% [18]) количество *транс*-звеньев, играет роль образца сравнения. Спектры этого полиизопрена (рис. 2, *a*) содержат сигналы как блочных (~ссс~, ~ttt~), так и стыковых (~ссt~, ~ttc~) структурных вариантов и для *цис-*, и для *транс*-звеньев. В случае синтезированных на титан-магниевом катализаторе полиизопренов

даже для образца, содержащего почти 16% (табл. 2) *цис*-звеньев, сигналы стыковых структурных вариантов не обнаруживаются (рис. 2, *б*). Аналогичная картина наблюдается и на других участках спектров ЯМР ¹³С. Таким образом, можно заключить, что макромолекулы синтезированных на титан-магниевом катализаторе полиизопренов содержат протяженные непрерывные последовательности (блоки) и *транс*-, и *цис*-звеньев. По отношению сигнал/шум для соответствующих линий в спектрах ЯМР ¹³С можно оценить наименьшую среднюю длину блоков. Так, для образца с самым низким содержанием *транс*-звеньев протяженность непрерывных *транс*-последовательностей составила порядка 300, а *цис*-блоков — 70 звеньев.

Вывод о блочном характере распределения транси цис-звеньев подтверждается данными и протонного резонанса. Рассмотрим спектр винилиденовых (≈СН₂~) протонов 3,4-звеньев (рис. 3). В отличие от спектров ЯМР ¹Н гуттаперчи (рис. 3, a) и каучука СКИ-5 (рис. 4, б) в случае синтезированного на титан-магниевом катализаторе полиизопрена (рис. 4, в) наблюдаются два дублета. В гуттаперче 3,4-звенья содержатся на уровне 0.5%, а *транс*-звеньев — почти 99%; 3,4-звенья при таком соотношении и статистическом характере распределения по цепи практически все должны быть расположены поодиночке в окружении *транс*-звеньев. Ранее [25] аналогичный вывод был получен и для распределения 3,4-звеньев в макромолекулах каучука СКИ-5. Очевидно, что спектр на рис. 3, в является результатом суперпозиции (наложения) спектров на рис. 3, а, б, что говорит



Рис. 2. Участки спектра ЯМР ¹³С каучука Cariflex-IR-307 (а) и полиизопрена, содержащего 83% *транс*-звеньев (б).

<u>1</u><u>1</u><u>1</u><u>1</u><u>1</u><u>4.85</u><u>4.70</u><u>4.55</u> Рис. 3. Сигналы винилиденовых протонов 3,4-звеньев в спектрах ЯМР ¹Н гуттаперчи (*a*), каучука СКИ-5 (*б*)

и полиизопрена, содержащего 83% *транс-звеньев (в).* о расположении одиночных 3,4-звеньев внутри *цис-* и

о расположении одиночных 5,4-звеньев внутри *цис*- и *транс*-блоков. Соотношение интегральных интенсивностей дублетных сигналов на рис. 3, e не симбатно величине (t/c), т. е. удельное содержание 3,4-звеньев в *транс*- и *цис*-блоках различается.

Нельзя также исключать локализацию части 3,4-звеньев на стыке *транс-* и *цис*-блоков. Кроме симметричных сочетаний сVс и tVt возможны также и асимметричные tVc. В нашем случае это означает переход с *транс*-блока на *цис*-блок или наоборот. В спектре винилиденовых протонов 3,4-звеньев на рис. 3, *в* наблюдаются сигналы, для которых нет отнесений по известным литературным данным. Эти сигналы по интенсивности заметно слабее сигналов сочетаний сVc и tVt, что также подтверждает вероятность их отнесения к 3,4-звеньям, разделяющим *цис*и *транс*-блоки. Для таких 3,4-звеньев можно было бы предположить роль «стереопереключателей» в ходе полимеризации — так, как это предлагал Mochel [26] для анионной полимеризации бутадиена.

В полиизопренах, синтезированных на титан-магниевом катализаторе, содержание 3,4-звеньев настолько низкое (табл. 2), что их влиянием на практические свойства продукта полимеризации можно пренебречь. Практический интерес в данном случае представляет именно блочный характер распределения *цис*- и *транс*-звеньев в макромолекулах. В последнее время сообщается о попытках синтеза полиизопренов, содержащих блоки *цис*- и *транс*-звеньев [27]. При этом подчеркивается, что протяженные последовательности *транс*-звеньев способствуют кристаллизации и тем самым усиливаются прочностные свойства полимера, в то время как *цис*-блоки обеспечивают высокие показатели эластичности. Поэтому «неудачные» варианты полимеризации изопрена на титан-магниевом катализаторе, при которых получаются образцы с повышенным содержанием *цис*-звеньев (табл. 2), представляют практический интерес в перспективе синтеза полиизопренов с заданным сочетанием эластических и прочностных свойств.

Выводы

Представлена методика определения содержания мономерных звеньев различной конфигурации с помощью спектроскопии ЯМР в полиизопренах с повышенным содержанием *транс*- и минорным (ниже 1%) содержанием 3,4-звеньев.

Показано, что в макромолекулах полиизопренов, синтезированных на титан-магниевом катализаторе, *транс-* и *цис-*звенья составляют непрерывные последовательности (блоки), в которых поодиночке распределены 3,4-звенья.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Махиянов Наиль, к.ф.-м.н., заместитель начальника аналитической лаборатории научно-технологического центра публичного акционерного общества «Нижнекамскнефтехим», ORCID: http://orcid. org/0000-0002-2520-2499.

Сметанников Олег Владимирович, к.х.н., заместитель заведующего лабораторией металлоорганического катализа Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-0784-2721

Список литературы

- Weitz H. M., Loser E. // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2012. V. 20. P. 83–101.
- [2] Sharkey Th. D., Monson R. K. // Plant, Cell and Environment. 2017. V. 40. N 9. P. 1671–1678.



- [3] Hirata K., Moriguchi N., Sasaki H., Koda D., Kanbara H., Kuwahara Sh., Chapman B., Tran H., Iacaponi J., Pillari L., McPhee D. // Rubb. World. 2017. V. 256. N 6. P. 50–55.
- [4] Розенцвет В. А., Хачатуров А. С., Иванова В. П. // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51А. № 8. С. 1433–1439 [Rozentsvet V. A., Khachaturov A. S., Ivanova V. P. // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. N 8. P. 870–876].
- [5] Rozentsvet V. A., Korovina N. A., Stotskaya O. A., Kuznetsova M. G., Peruch F., Kostjuk S. V. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2430–2442.
- [6] Zhang J., Xue Zh. // Polym. Test. 2011. V. 30. N 7. P. 753–759.
- [7] Tanaka Y., Sato H., Seimiya T. // Polym. J. 1975. V. 7.
 N 2. P. 264–266.
- [8] Tanaka Y., Sato H. // Polymer. 1976. V. 17. N 2. P. 113–116.
- [9] Хачатуров А. С., Иванова В. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 2. С. 230–237.
- [10] Сметанников О. В., Мушина Е. А., Чинова М. С., Фролов В. М., Подольский Ю. Я., Бондаренко Г. Н., Шклярук Б. Ф., Антипов Е. М. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1391–1396 [Smetannikov O. V., Mushina E. A., Chinova M. S., Frolov V. M., Podol'skii Yu. Ya., Bondarenko G. N., Shklyaruk B. F., Antipov E. M. // Polym. Sci. Ser. A. 2006. V. 48. N 8. P. 793–797].
- [11] Сметанников О. В., Тавторкин А. Н., Нифантьев И. Э., Чинова М. С., Гавриленко И. Ф. // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55Б. № 8. С. 1108–1114 [Smetannikov O. V., Tavtorkin A. N., Nifant'ev I. E., Chinova M. S., Gavrilenko I. F. // Polym. Sci. Ser. B. 2013. V. 55. N 7–8. P. 453–459].
- [12] Нифантьев И. Э., Сметанников О. В., Тавторкин А. Н., Чинова М. С., Ивченко П. В. // Наногетероген. катал. 2016. Т. 1. № 1. С. 19–30 [Nifant'ev I. Е., Smetannikov O. V., Tavtorkin A. N., Chinova M. S., Ivchenko P. V. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 6. P. 480–490].
- [13] Мингалеев И. З., Ионова И. А., Чирко К. С., Мингалеева Г. Р., Сагитов Д. Р., Япарова А. Г. // Высокомолекуляр. соединения. 2017. Т. 59Б. № 4. С. 263–271 [Mingaleev V. Z., Ionova I. А.,

Chirko K. S., Mingaleeva G. R., Sagitov D. R., Yaparova A. G. // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. N 4. P. 397–404].

- [14] Liu X., Li W., Niu Q., Wang R., He A. // Polymer. 2018.
 V. 140. P. 255–268.
- [15] Ray G. J., Szabo C. M. // eMagRes. 2013. V. 2. N 2. P. 193–204.
- [16] Hatada K., Kitayama T., Terawaki J., Tanaka Y., Sato H. // Polym. Bull. 1980. V. 2. N 11. P. 791– 797.
- [17] Schilling F. C., Bovey F. A., Anandakumaran K., Woodward A. E. // Macromolecules. 1985. V. 18. N 12. P. 2688–2695.
- [18] Махиянов Н. // Высокомолекуляр. соединения. 2017. Т. 59А. № 2. С. 191–202 [Makhiyanov N. // Polym. Sci. Ser. A. 2017. V. 59. N 2. P. 269–279].
- [19] Fulmer G. R., Miller A. J. M., Sherden N. H., Gottlieb H. E., Nudelman A., Stoltz B. M., Bercaw J. E., Goldberg K. I. // Organometallics. 2010. V. 29. N 9. P. 2176–2179.
- [20] Morese-Seguela B., St-Jacques M., Renaud J. M., Prud'homme J. // Macromolecules. 1977. V. 10. N 2. P. 431–432.
- [21] Ibata K., Mizuno M., Takigawa T., Tanaka Y. // Biochem. J. 1983. V. 213. N 2. P. 305–311.
- [22] Tanaka Y., Sato H., Kageyu A., Tomita T. // Biochem. J. 1987. V. 243. N 2. P. 481–485.
- [23] Misiak M., Kozminski W., Kwasiborska M., Wojcik J., Ciepichal E., Swiezewska E. // Magn. Reson. Chem. 2009. V. 47. N 10. P. 825–829.
- [24] Hesek D., Lee M., Zajiček J., Fisher J. E., Mobachery Sh. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. N 33.
 P. 13881–13888.
- [25] Махиянов Н., Ахметов И. Г., Вагизов А. М. // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54А. № 12. С. 1722–1730 [Makhiyanov N., Akhmetov I. G., Vagizov A. M. // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 12. P. 942–949].
- [26] Mochel V. D. // J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem. 1972. V. 10. N 4. P. 1009–1018.
- [27] Tanaka R., Yuuya K., Sato H., Eberhardt P., Nakayama Y., Shiono T. // Polym. Chem. 2016. V. 7. N 6. P. 1239–1243.