

УДК 541.64:547.567.5

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-*N*-(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)- *O*-ИМИНОБЕНЗОХИНОНА

© 2019 г. О. С. Лизякина^а, Л. Б. Ваганова^{а,*},
М. Г. Чегерев^б, А. В. Пискунов^б, Д. Ф. Гришин^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

^бИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троицына, 49, Россия

* e-mail: vaganova_lb@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 31.10.2018 г.

Изучены особенности радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров в присутствии 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинона. Установлено влияние указанного соединения на кинетические закономерности синтеза полимеров при различных значениях температуры, а также их молекулярно-массовые характеристики. Определены оптимальные условия получения соответствующих полимеров и блок-сополимеров с участием 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинона в широком диапазоне молекулярных масс и составов.

DOI: 10.1134/S2308113919020062

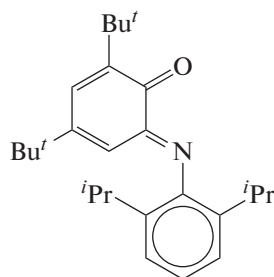
ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач химии высокомолекулярных соединений является разработка эффективных методов направленного синтеза полимеров с заданным составом и свойствами в условиях радикального инициирования. Для ее решения в последние годы активно применяют концепцию контролируемой радикальной полимеризации, в том числе методы обратимого ингибирования. В качестве агентов, способных регулировать молекулярно-массовые характеристики полимеров по данному механизму, предложено задействовать ряд органических и металлоорганических соединений [1, 2]. В частности, весьма широкое распространение получили нитроксильные и пространственно-затрудненные углерод-центрированные радикалы как регуляторы молекулярно-массовых характеристик полимеров [3, 4].

Ингибиторы фенольного типа как источники феноксильных радикалов также можно рассматривать в качестве агентов, способных целенаправленно изменять кинетические параметры полимеризации и регулировать молекулярную массу и полидисперсность полимеров [5]. При этом, как правило, здесь имеются в виду бинар-

ные системы на основе хинонов или комплексов металлов с хиноновыми лигандами [6, 7]. Примеров непосредственного использования хинонов и их производных в индивидуальном состоянии для проведения радикальной полимеризации в контролируемом режиме в литературе приведено мало [5].

В работах [8, 9] для целенаправленного изменения молекулярно-массовых характеристик полимеров впервые был апробирован ряд *N*-(арил)-*o*-иминохинонов различного строения. Указанные соединения являются структурными аналогами *o*-хинонов и активно применяются как редокс-активные лиганды в химии координационных соединений [10]. Показано, что *N*-(2,6-диалкилфенил)-*o*-иминобензохиноны способны проводить радикальную полимеризацию метилметакрилата в режиме обратимого ингибирования. При этом 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинон можно назвать наиболее эффективным в плане получения ПММА с заданными молекулярно-массовыми характеристиками [8, 9]:



Цель настоящей работы – изучение и проведение сравнительного анализа процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров различного строения с участием 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона (imQ), а также выявление факторов, влияющих на его эффективность в качестве регулятора молекулярно-массовых характеристик конкретных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе служили эфиры акриловой и метакриловой кислот, а также стирол, акрилонитрил и *N*-винилпирролидон. Инициатором выступал ДАК.

Мономеры, инициатор и применяемые растворители очищали общепринятыми способами [11–13]. *о*-Иминохинон получали по методике, описанной в работе [14]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным.

Образцы для полимеризации готовили следующим образом: раствор мономера с ДАК и imQ в расчетном соотношении помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте. Остаточное давление составляло ~1.3 Па. Ампулу отпаивали и помещали в термостат на строго заданное время.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Для очистки полимеров от остатков мономера, инициатора и imQ образцы пересаждали из раствора в хлористом метиле (или ДМФА) в соответствующий осадитель, затем сушили в вакууме до постоянной массы.

Образцы полимеров для дальнейшего применения в качестве макроинициатора получали при различном соотношении мономер : ДАК : imQ при температуре 70°C. Навеску дважды пересаживали в ампулу и добавляли необходимое количество свежеперегнанного мономера. Концентрация макроинициатора в смеси составляла 10–20 и 20–25 мас. % для постполимеризации и блок-сополимеризации соответственно. После гомогенизации системы ампулу трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте, после чего отпаивали. Постполимеризацию

и блок-сополимеризацию проводили при температуре синтеза макроинициатора.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ [15]. Анализ образцов полиакрилатов, полиметакрилатов, полистирола и продуктов их сополимеризации осуществляли на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок 10^3 – 10^5 Å (“Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301” и УФ-детектор “UV Detektor K-2501”. Элюентом служил ТГФ ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА и ПС.

Анализ образцов ПАН, поли-*N*-винилпирролидона (ПВП) и продуктов сополимеризации ПММА с акрилонитрилом и *N*-винилпирролидоном проводили на установке “Knauer” с линейной колонкой 10^5 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2300”. Элюентом служил раствор LiBr 0.01 моль/л в ДМФА ($40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Продукты взаимодействия imQ и инициатора получали таким образом: навески imQ (230 мг, 0.58 ммоль) и ДАК (в мольном соотношении imQ : ДАК = 1.0 : 1.0, 1.0 : 1.5 или 1.0 : 2.0) смешивали в ампуле, добавляли 3 мл растворителя (ацетонитрила, бензола или толуола). Ампулу с раствором трижды дегазировали, отпаивали и помещали в термостат при температуре 90 или 110°C. По истечении заданного времени ампулу вскрывали и удаляли растворитель. Продукты реакции анализировали методом времяпролетной масс-спектрометрии. Регистрацию масс-спектров проводили на приборе “Bruker Microflex LT” с использованием матрично-активированной лазерной десорбцией–ионизацией с матрицей *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропен-иден]малонитрил (DCTB) в линейном режиме при положительных значениях потенциала. Исследуемый образец (~1 мг) растворяли в 100 мкл ТГФ. Полученный раствор (~1 мкл) наносили на подложку из нержавеющей стали и сушили на воздухе, после чего регистрировали спектр. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker flexControl” и “flexAnalysis”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния imQ на кинетические особенности радикальной полимеризации и молекулярно-массовые характеристики были выбраны полимеры акриловых (метилакрилат, бутилакрилат) и метакриловых (метилметакрилат ММА, *n*-бутилметакрилат БМА, *n*-октилметакрилат ОМА) эфиров, а также стирол, акрилонитрил и *N*-винилпирролидон. Поведение дан-

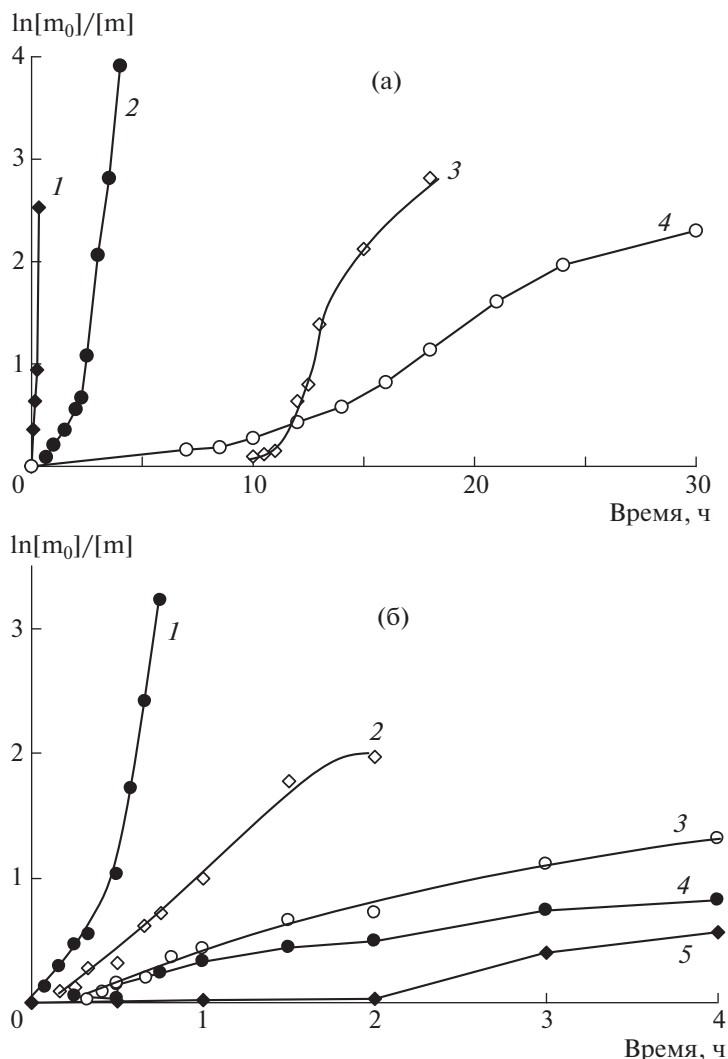


Рис. 1. Временные зависимости $\ln[m_0]/[m]$ мономеров бутилакрилата (а – 1, 3; б – 2, 5) и БМА (а – 2, 4; б – 1, 3, 4). $T = 70$ (а) и 90°C (б); инициатор 0.1 мол. % ДАК. Концентрация imQ , мол. %: а – 0 (1, 2) и 0.1 (3, 4); б – 0 (1), 0.1 (2, 3) и 0.2 (4, 5).

ных мономеров при радикальном инициировании полимеризации существенно отличается [16]. Закономерности полимеризации указанных мономеров в условиях обратимого ингибирования, например с участием нитроксидов, также различные [3]. В частности, ТЕМПО и его аналоги успешно регулируют синтез ПС и неэффективны в синтезе полиметакрилатов. В этой связи, исследование особенностей полимеризации мономеров различного строения в присутствии imQ , который был успешно применен для синтеза ПММА с относительно низкой полидисперсностью, представляет несомненный интерес.

Полимеризация акриловых и метакриловых эфиров

Полимеризация акриловых мономеров, инициируемая ДАК, уже при $50\text{--}70^\circ\text{C}$ проходит с очень высокой скоростью (рис. 1а, кривая 1). По-

лучаемые при этом образцы полиакрилатов характеризуются высокими значениями молекулярной массы и полимодальностью кривых ММР (табл. 1).

Введение imQ в систему приводит к уменьшению конверсии мономера за заданный промежуток времени. Значения среднечисленных молекулярных масс M_n и коэффициентов полидисперсности D полиакрилатов также понижаются (табл. 1).

Рассмотрим подробнее закономерности полимеризации акриловых и метакриловых эфиров с участием imQ при различных значениях температуры. Так, введение imQ при 50°C уже в эквивалентном соотношении с инициатором практически полностью ингибирует процесс полимеризации метилакрилата и бутилакрилата (табл. 1). При температуре 70°C использование imQ в рав-

Таблица 1. Влияние *imQ* на молекулярно-массовые характеристики полиметакрилатов (концентрация ДАК 0.1 мол. %)

Мономер	<i>T</i> , °С	Концентрация <i>imQ</i> , мол. %	Время, ч	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
Метилакрилат	50	0.1	40	0	—	—
	70	0.1	8	2	132	22.89
Бутилакрилат	50	0	0.25	25	1900	3.52
		0.1	60	2	9.1	2.12
	70	0	0.25	61	65.2	51.14
		0.1	10	9	34.0	5.92
	90	0	0.05	50	47.8	13.89
		0.1	1	63	103	3.88
ММА	50	0.2	1	2	4.2	1.61
		0	6	88	717	2.75
		0.1	60	10	16.0	1.43
	70	0	2	94	435	7.57
		0.1	10	61	71.4	1.45
		0.2	10	24	28.4	1.51
	90	0	0.75	95	119	4.99
		0.1	1	47	54.1	1.63
		0.2	1	34	30.0	1.59
		0	3	87	373	3.18
БМА	70	0.1	10	24	75.6	1.40
		0.2	10	7	32.5	1.53
		0	0.67	91	187	2.40
	90	0.1	1	35	117	1.34
		0.2	1	28	59.4	1.54
		0	4	94	1089	3.96
ОМА	70	0.1	15	67	163	1.63
		0.2	15	39	104	1.71

номольном соотношении с инициатором при полимеризации бутилакрилата влечет появление длительного периода индукции, гель-эффект несколько сглаживается (рис. 1а, кривые 1 и 3). В случае синтеза полибутилакрилата при 90°С (соотношение *imQ* : ДАК = 1 : 1) гель-эффект отсутствует (рис. 1б, кривая 2), конверсия бутилакрилата при этом достигает 90%. Однако при увеличении концентрации *imQ* появляется период индукции, а предельная степень превращения мономера понижается до ~50%.

При полимеризации метакриловых эфиров в аналогичных условиях скорость процесса также значительно понижается. Выход ПММА при температуре 50°С при эквимольном соотношении *imQ* : ДАК составляет ~10% за 60 ч (табл. 1). В интервале 70–90°С процессы полимеризации метакриловых эфиров с участием *imQ* отличаются от синтеза полиакрилатов (рис. 1). Так, *imQ* уже в

эквимольном соотношении с инициатором полностью подавляет гель-эффект при полимеризации ММА [8, 9]. Скорость полимеризации и предельные степени превращения понижаются в соответствии с увеличением концентрации *imQ* как для ММА, так и для БМА и ОМА. Предельная степень превращения при 70°С БМА составляет ~90%, ОМА ~80% при соотношении *imQ* : ДАК = 1 : 1. При температуре 90°С общая скорость полимеризации ММА уменьшается пропорционально росту концентрации *imQ*.

Влияние *imQ* на молекулярно-массовые характеристики полиакрилатов и полиметакрилатов различно (табл. 1; рис. 2, 3).

Зависимость среднечисленной ММ полибутилакрилата от конверсии мономера в условиях эквимольного соотношения инициатор : добавка при 70°С имеет S-образный вид (рис. 2, кривая 1). При этом кривые ММР полибутилакрилата по-

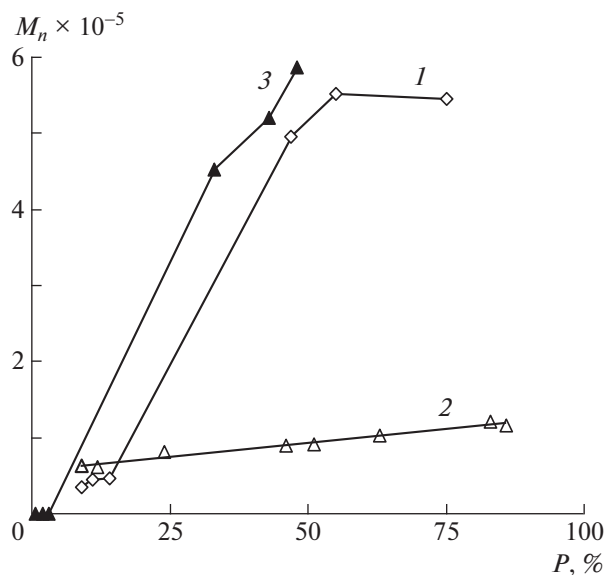


Рис. 2. Зависимость M_n образцов ПБА от конверсии мономера P . $T = 70$ (1) и 90°C (2, 3); инициатор 0.1 мол. % ДАК. Концентрация imQ 0.1 (1, 2) и 0.2 мол. % (3).

лимодалны вне зависимости от конверсии мономера, а значения $D \sim 5-6$.

При температуре 90°C характер изменения молекулярно-массовых характеристик полибутилакрилата от конверсии зависит от соотношения $\text{imQ} : \text{ДАК}$. Так, при эквимольном количестве добавки и инициатора наблюдается линейный рост ММ полибутилакрилата с увеличением конверсии (рис. 2, кривая 2) в интервале $(60-120) \times 10^3$. С увеличением концентрации imQ зависимость M_n от конверсии бутилакрилата приобретает S-образный вид (рис. 2, кривая 3), значения ММ составляют от нескольких тысяч на начальных и более 500 тыс. на предельных конверсиях. При этом на начальном этапе D образцов полибутилакрилата имеют значения ~ 1.7 и возрастают до 4–5 к предельным конверсиям.

В отличие от полиакрилатов, кривые ММР образцов полиметакрилатов, получаемых с участием imQ , унимодальны во всем интервале используемых значений температуры, соотношений добавки : инициатор и достигаемых конверсий мономеров.

При полимеризации ММА введение imQ уже в эквимольном соотношении с инициатором позволяет наблюдать пропорциональный рост ММ образцов ПММА с увеличением конверсии (рис. 3а). При повышении концентрации imQ линейный рост M_n сохраняется. Образцы ПММА вплоть до глубоких степеней превращения имеют значения $D \sim 1.4-1.8$ как при 70°C (рис. 3а, кривые 1'–4'), так и при 90°C . Среднечисленная ММ

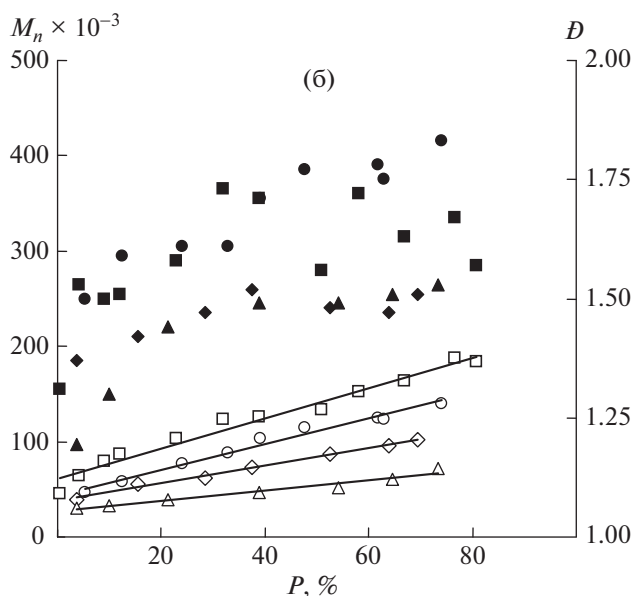
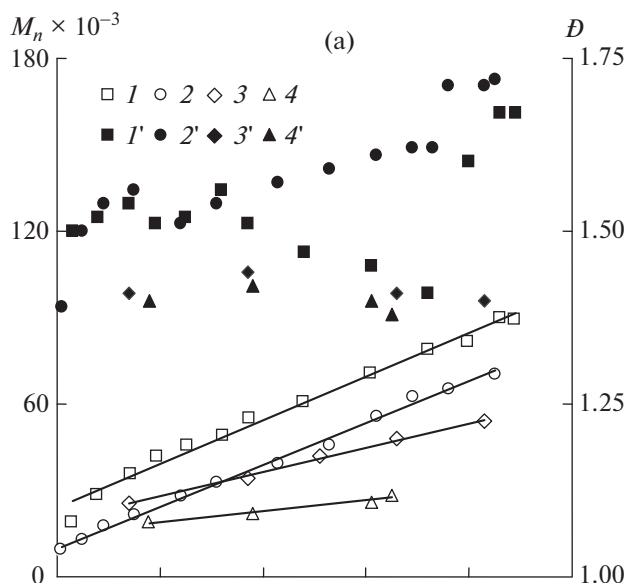


Рис. 3. Зависимости M_n (1–4) и D (1'–4') ПММА (а) и ПОМА (б) от конверсии мономера. $T = 70^\circ\text{C}$; инициатор ДАК 0.1 (1, 1', 2, 2'), 0.2 (3, 3') и 0.4 мол. % (4, 4'). Концентрация imQ 0.1 (1, 1'), 0.2 (2, 2', 3, 3') и 0.4 мол. % (4, 4').

образцов ПБМА и полиоктилметакрилат (ПОМА) (рис. 3б) также пропорционально увеличивается с ростом конверсии мономера вне зависимости от используемой концентрации imQ (рис. 3б, кривые 1–4). Значения D для ПБМА составляют $\sim 1.3-1.5$, а для ПОМА $\sim 1.3-1.8$ (рис. 3б, кривые 1'–4').

Следует отметить, что при увеличении количества вводимой добавки с сохранением эквимольного соотношения $\text{imQ} : \text{инициатор}$ наблюдается

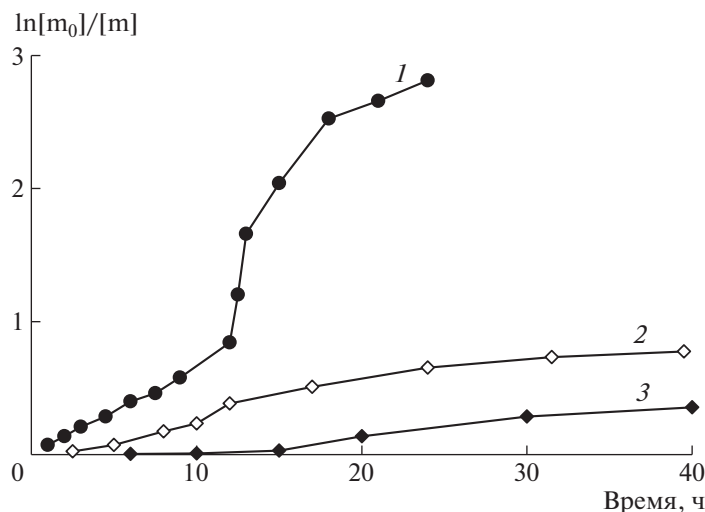


Рис. 4. Зависимость $\ln[m_0]/[m]$ стирола от времени его полимеризации при 70°C ; инициатор 0.1 мол. % ДАК. Концентрация imQ 0 (1), 0.1 (2) и 0.2 мол. % (3).

понижение темпов нарастания ММ полиметакрилатов (рис. 3, кривые 1, 3 и 4).

Появление периода индукции, а также скачкообразное увеличение M_n и полимодальность образцов при полимеризации акрилатов с участием imQ указывают на его необратимое взаимодействие с иницирующими или олигомерными радикалами. Вероятно, при полимеризации акриловых эфиров imQ проявляет свойства сильного ингибитора. Радикальная полимеризация метакриловых эфиров в аналогичных условиях с участием imQ протекает в режиме обратимого ингибирования.

Полимеризация стирола

Влияние imQ на кинетические закономерности полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики ПС отличается как от синтеза полиакрилатов, так и полиметакрилатов. В частности, более существенными факторами оказываются температура процесса и концентрация инициатора в системе.

При иницируемой ДАК полимеризации стирола общая скорость процесса при 70°C с введением imQ понижается пропорционально его концентрации (рис. 4); предельная степень превращения стирола при эквимольном количестве imQ и инициатора составляет $\sim 60\%$. При температуре 90°C наблюдаются аналогичные закономерности. Важно, что при двукратном увеличении концентрации imQ относительно ДАК только при 70°C появляется период индукции (рис. 4, кривая 3). При температуре 110°C imQ понижает скорость полимеризации как с участием ДАК, так и автополимеризации стирола. Предельная степень превращения стирола при этом остается $\sim 80\%$

для иницируемых процессов и уменьшается до $\sim 60\%$ для процессов без инициатора.

Молекулярно-массовые характеристики ПС и их изменение по ходу полимеризации также определяются концентрацией imQ и инициатора (рис. 5). Так, при эквимольном соотношении imQ : ДАК во всем исследуемом интервале температуры (70 – 110°C) значение M_n ПС пропорционально возрастает с увеличением конверсии (кривые 2, 3). Интересно, что при повышении концентрации imQ значения ММ образцов ПС снижаются только при 110°C (кривые 3, 5). В интервале 70 – 90°C при увеличении количества imQ численные значения ММ образцов ПС оказываются выше, чем для образцов, полученных при их эквимольном соотношении, рост же ММ незначителен (кривые 2, 4), при этом значение D не превышает 2.0.

Значения D образцов ПС, полученных в условиях иницирования ДАК, при равномольном соотношении imQ : инициатор при 70°C монотонно возрастают в пределах ~ 1.7 – 3.0 . С повышением концентрации imQ или температуры процесса интервал изменения данных величин составляет ~ 1.6 – 2.0 .

Молекулярная масса ПС, получаемого в результате автополимеризации стирола при 110°C , практически не зависит от конверсии и составляет порядка $(230.0$ – $250.0) \times 10^3$. Значения D монотонно возрастают в пределах ~ 1.8 – 2.9 . При проведении полимеризации в присутствии imQ значения M_n ПС оказываются ниже, чем для образцов без его участия. Следует отметить, что до конверсии $\sim 20\%$ наблюдается рост ММ, однако с течением времени синтеза ММ выходит на

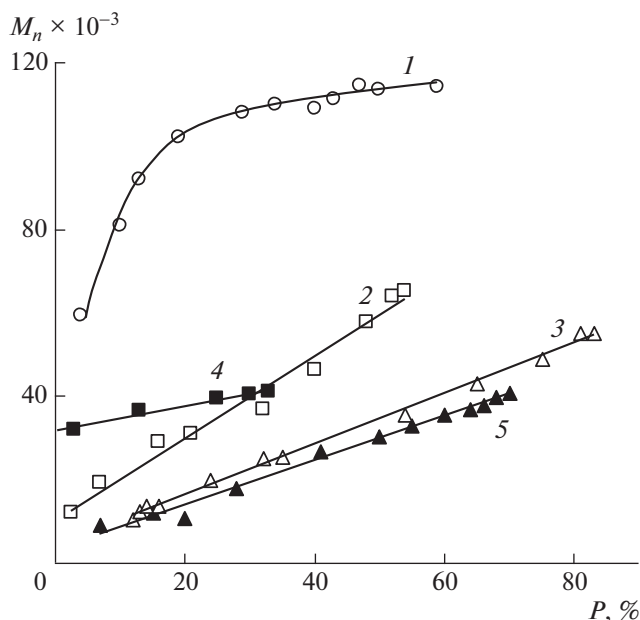


Рис. 5. Зависимость M_n образцов ПС от конверсии мономера. $T = 110$ (1, 3, 5) и 70°C (2, 4). Концентрация ДАК 0 (1) и 0.1 мол. % (2–5), imQ 0.1 (1–3) и 0.2 мол. % (4, 5).

постоянное значение (рис. 5, кривая 1). Значения же \bar{D} остаются $\sim 1.8\text{--}2.0$.

Таким образом, в процессе радикальной полимеризации стирола imQ взаимодействует с растущими радикалами, однако в качестве регулятора молекулярно-массовых характеристик ПС он малоэффективен.

Полимеризация акрилонитрила и N-винилпирролидона

Полимеризация акрилонитрила, инициируемая 0.1 мол. % ДАК, в растворе ДМСО при 70°C менее, чем за 3 ч протекает до конверсии $\sim 90\%$ (рис. 6, кривая 1). При введении в систему imQ в эквимольном соотношении с инициатором наблюдается появление периода индукции. При этом предельная конверсия акрилонитрила понижается до $\sim 55\%$ (кривая 4).

В растворе ДМФА при температуре 70°C и использовании imQ также появляется период индукции, а предельная степень превращения акрилонитрила не превышает $\sim 35\%$ (рис. 6, кривая 5). В случае двукратного увеличения концентрации ДАК и imQ закономерности, связанные с периодом индукции и уменьшением максимального выхода ПАН, сохраняются (кривая 3).

Скорость полимеризации акрилонитрила как с участием imQ , так и без него в ДМСО выше, чем в среде ДМФА (рис. 6, кривые 1, 2 и 4, 5). Как и следовало ожидать, увеличение соотношения растворитель : акрилонитрил приводит к увеличению времени синтеза и уменьшению предельных степеней превращения акрилонитрила.

Полимеризация винилпирролидона в массе при 70°C , инициируемая 0.1 мол. % ДАК, характеризуется высокой скоростью и наличием гелевого эффекта (рис. 7, кривая 1). При осуществлении данного процесса в среде ДМФА (соотношение винилпирролидон : ДМФА = 1 : 2) предельная конверсия винилпирролидона понижается до $\sim 80\%$ (кривая 2).

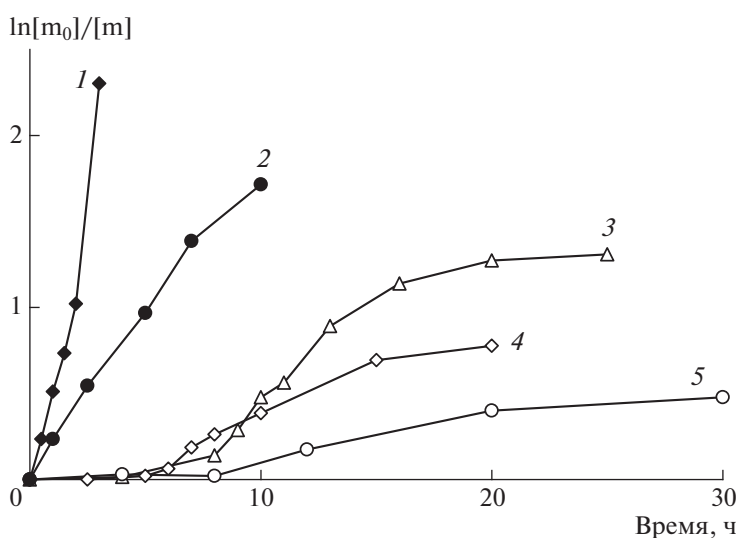


Рис. 6. Зависимость $\ln[m_0]/[m]$ акрилонитрила от времени его полимеризации при 70°C . Концентрация ДАК 0.1 (1, 2, 4, 5) и 0.2 мол. % (3); imQ 0 (1, 2), 0.1 (4, 5) и 0.2 мол. % (3). Растворители ДМСО (1, 4) и ДМФА (2, 3); соотношение акрилонитрил : растворитель = 1 : 2.

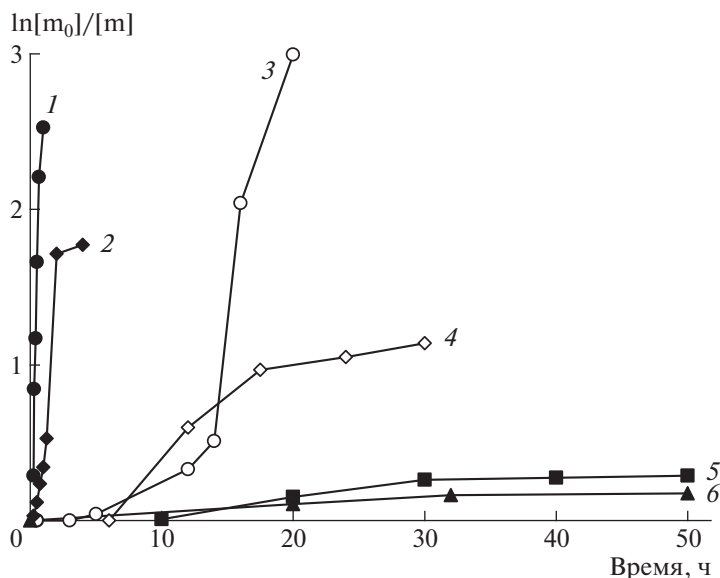


Рис. 7. Зависимость $\ln[m_0]/[m]$ винилпирролидона от продолжительности его полимеризации при 70°C . Инициатор 0.1 мол. % ДАК. Концентрация imQ 0 (1, 2), 0.1 (3, 4) и 0.2 мол. % (5, 6). Полимеризация в массе (1, 3, 6) и в ДМФА (2, 4, 5). Объемное соотношение винилпирролидон : ДМФА = 1 : 2.

Использование imQ уже в эквимольном соотношении с инициатором в процессах полимеризации винилпирролидона и в массе, и в ДМФА приводит к возникновению периода индукции (рис. 7, кривые 3 и 4). Полимеризация в массе характеризуется ярко выраженным автоускорением

(кривая 3). В случае же растворной полимеризации с участием imQ ярко выраженное автоускорение не наблюдается (кривая 4), при этом предельная степень превращения винилпирролидона не превышает 70%.

Увеличение концентрации imQ влечет понижение максимального выхода ПВП до $\sim 20\%$ вне зависимости от проведения процесса в массе или растворе (рис. 7, кривые 5 и 6).

Молекулярная масса образцов ПАН, полученных в среде ДМСО с использованием 0.1 мол. % ДАК при 70°C , не зависит от конверсии мономера и составляет $\sim 110.0 \times 10^3$. При введении imQ в эквимольном соотношении с инициатором значения ММ понижаются до $\sim 70.0 \times 10^3$, при этом с ростом конверсии акрилонитрила данные величины также не изменяются. Значения \bar{D} для образцов ПАН, синтезированных как в присутствии одного инициатора, так и с использованием imQ , остаются на уровне $\sim 1.7\text{--}1.8$.

ПАН, полученный с участием 0.1 мол. % ДАК в среде ДМФА при 70°C , характеризуется незначительным понижением M_n с ростом конверсии мономера (рис. 8, кривая 4). Такое изменение ММ типично для данного полимера, синтезированного в среде ДМФА в условиях радикального инициирования. Вероятно, это обусловлено частичным сшиванием полимера, а также может быть связано с реакцией передачи цепи на растворитель. Молекулярные массы образцов ПАН, синтезированного в присутствии imQ , практически не отличаются от аналогичных величин для полимеров, полученных при участии только од-

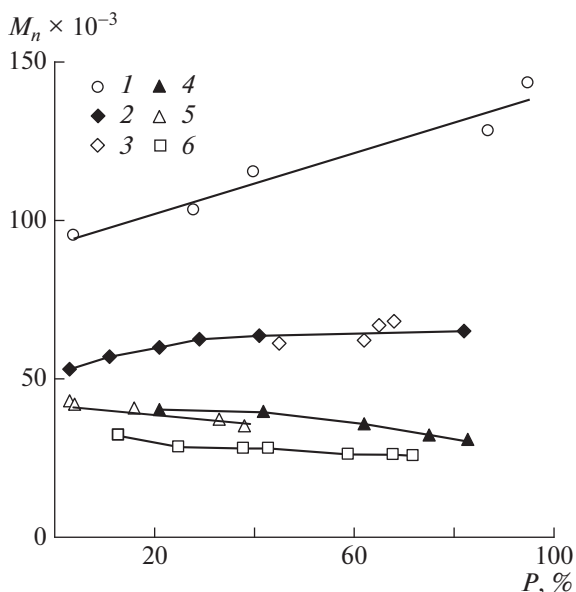


Рис. 8. Зависимость M_n образцов ПВП (1–3) и ПАН (4–6) от конверсии мономеров; $T = 70^\circ\text{C}$. Концентрация ДАК 0.1 (1–5) и 0.2 мол. % (6), imQ 0 (2, 4), 0.1 (1, 3, 5) и 0.2 мол. % (6). Полимеризация в массе (1) и в ДМФА (2–6). Объемное соотношение мономер : ДМФА = 1 : 2.

ного инициатора (кривые 4 и 5), \bar{D} остаются на уровне 1.6–1.7. Значение M_n полимеров, полученных в условиях кратного увеличения концентрации *imQ* и ДАК, имеет чуть меньшие показатели, при этом также наблюдается ее незначительное уменьшение в течение синтеза (кривая 6).

Предельная степень превращения акрилонитрила при радикальной полимеризации в ДМФА с использованием ДАК при температуре 90°C составляет ~40%, а при 110°C ~ 25%. Молекулярная масса образцов ПАН при 90°C незначительно увеличивается в интервале $(12.0–15.0) \times 10^3$. При температуре 110°C значение M_n образцов ПАН не зависит от конверсии мономера и составляет $\sim 10.0 \times 10^3$. Введение *imQ* в эквимольном соотношении с инициатором при 90–110°C не оказывает существенного влияния ни на общую скорость полимеризации акрилонитрила, ни на степень превращения мономера. Молекулярно-массовые характеристики ПАН при полимеризации с участием *imQ* также практически не изменяются.

Полученный в массе в присутствии ДАК при 70°C ПВП характеризуется высокими значениями ММ. В случае растворной полимеризации молекулярная масса ПВП остается практически постоянной (рис. 8, кривая 2), при этом наблюдается монотонное увеличение \bar{D} в интервале 2.2–3.0. Образцы ПВП, синтезированного в присутствии *imQ* в ДМФА, характеризуются меньшими значениями ММ в сравнении с образцами, полученными в массе. При этом молекулярные массы образцов с участием *imQ* практически не отличаются от аналогичных характеристик полимеров, синтезированных с участием только одного инициатора (кривые 2 и 3). Вне зависимости от способа проведения полимеризации значения \bar{D} образцов ПВП, полученных с участием *imQ*, остаются в пределах 2.0–2.5.

Таким образом, *imQ* при полимеризации акрилонитрила и *N*-винилпирролидона выступает в качестве ингибитора и не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики ПАН и ПВП. Численные значения ММ полимеров в значительной степени определяются природой используемых растворителей.

Взаимодействие 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-o-иминобензохинона с иницирующими радикалами в немомерных средах

Согласно полученным результатам, *imQ* либо позволяет проводить полимеризацию виниловых мономеров в регулируемом режиме, либо ингибирует процесс. Понижение скорости процессов и в том, и в другом случае указывает на взаимодействие иницирующих или олигомерных радикалов с *imQ*.

Используемый в работе *imQ* является структурным аналогом классического ингибитора 3,5-ди-трет-бутил-*o*-хинона [17]. Общую схему реакции *imQ* с радикалами можно представить как последовательное акцептирование с образованием эфира соответствующего *o*-аминофенола (APR_2) (схема 1). Наличие *o*-иминосемихинонов (*imSQR*) в среде метилметакрилата зафиксировано ранее методом ЭПР [8].

При полимеризации метакриловых эфиров высокие значения конверсии мономеров, линейный рост ММ макромолекул и относительно низкие \bar{D} свидетельствуют об обратимом взаимодействии производных *imQ* и растущих радикалов (схема 2).

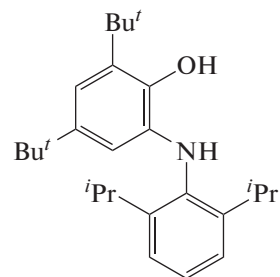
Известно из работ [14, 18, 19], что при нагревании *o*-иминохиноны склонны к внутримолекулярной циклизации с образованием феноксазинов (схема 3), которые необратимо димеризуются. Данная реакция наиболее вероятна в неполярных средах при высоких значениях температуры. Согласно полученным данным, даже при 90–110°C в ряде случаев ингибирующая способность *imQ* сохраняется.

Логично предположить, что взаимодействие растущих радикалов возможно и с феноксазиновой формой *imQ*. В частности, при наличии в системе радикалов возможен отрыв от циклической формы изопропильного заместителя (схема 3).

Феноксазинильный радикал может вступать и в дальнейшие реакции (схема 4).

Способность феноксазинильных радикалов влиять на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики ПММА показана в работе [9].

С помощью времяпролетной масс-спектрометрии были охарактеризованы продукты взаимодействия *imQ* с ДАК в различных средах. Так, после прогревания в толуоле при 90°C в течение 6 ч при эквимольном соотношении *imQ* : ДАК удалось зафиксировать лишь один продукт с $m/z = 380.2$. Данный сигнал относится, по-видимому, к 4,6-ди-трет-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-аминофенолу (APR_2):



Очевидно, что при использовании в качестве реакционной среды толуола последний выступает в качестве активного передатчика цепи и взаимодействует с *imQ* с образованием *o*-аминофено-

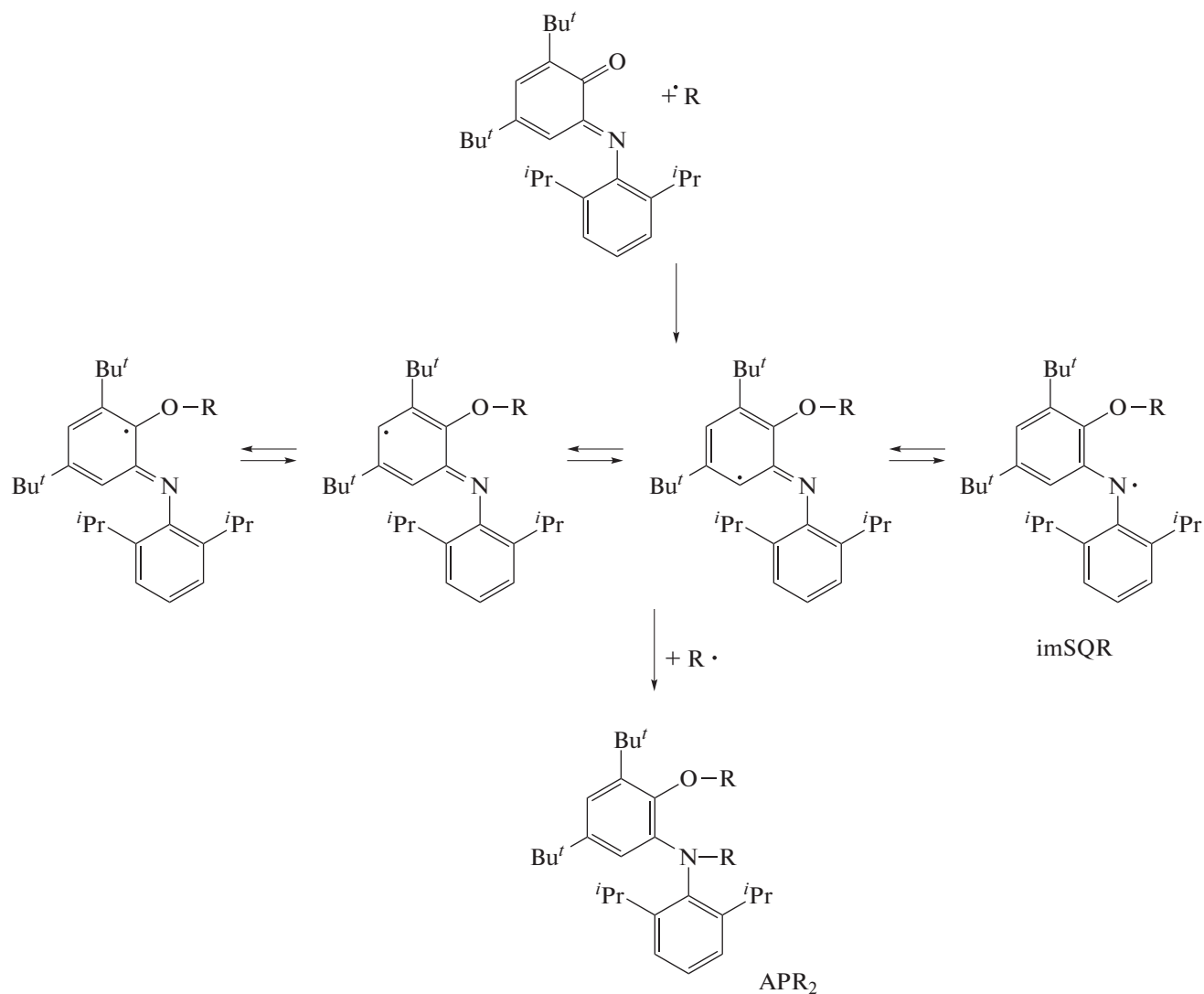


Схема 1.

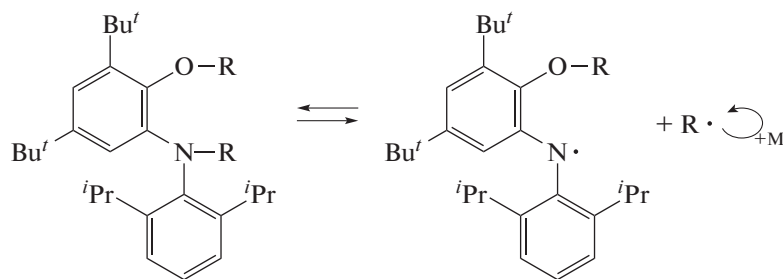


Схема 2.

ла. Замена растворителя на менее склонный к реакциям отрыва водорода бензол должна способствовать реакции imQ именно с цианизо-пропильными радикалами.

Действительно, при анализе продуктов реакции в среде бензола при 90°C (соотношение imQ : ДАК = 1.0 : 1.5) в спектре MALDI-TOF обнаружены четыре основных пика (рис. 9). Первый

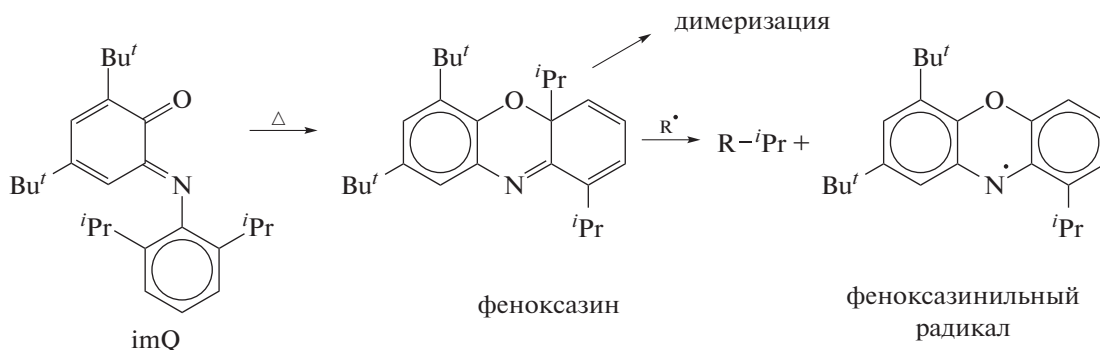
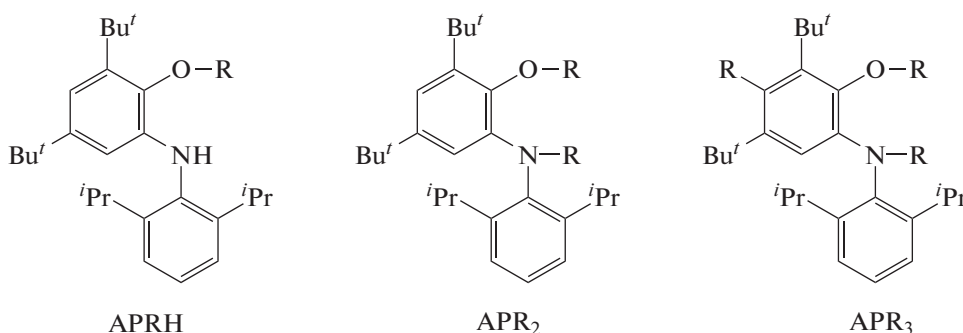


Схема 3.

продукт с $m/z = 380.2$ является *o*-аминофенолом APH₂. Второй (449.3 m/z), третий (516.3 m/z) и четвертый (583.3 m/z) продукты являются производными imQ, содержащими один, два и три цианизопропильных радикала в своем составе. Аналогичное сочетание пиков от продуктов реакции зафиксировано при взаимодействии

imQ с ДАК в среде бензола и при 110°C (мольное соотношение imQ : ДАК = 1 : 2, время синтеза 2 ч).

Продукты взаимодействия imQ с ДАК, вероятно, представляют собой производные *o*-аминофенола вида APRH, APR₂ и APR₃:



В ацетонитриле в результате реакции imQ с ДАК получен только один продукт с $m/z = 449.5$,

т.е. производное с одним цианизопропильным радикалом (APRH).

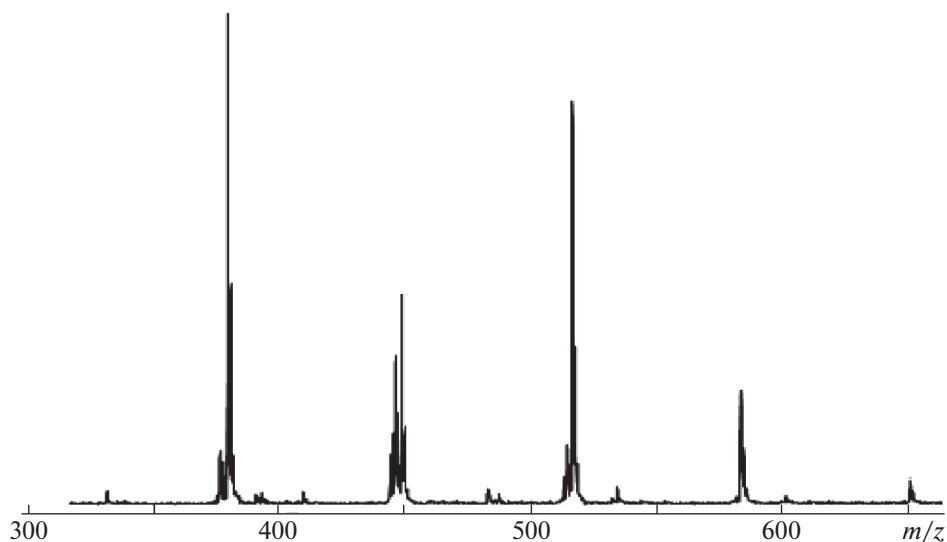


Рис. 9. Спектр MALDI-TOF продуктов взаимодействия imQ и ДАК в бензоле. $T = 90^\circ\text{C}$; время реакции 6 ч; эквимольное соотношение imQ : ДАК.

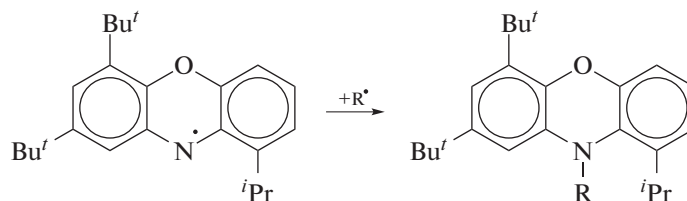


Схема 4.

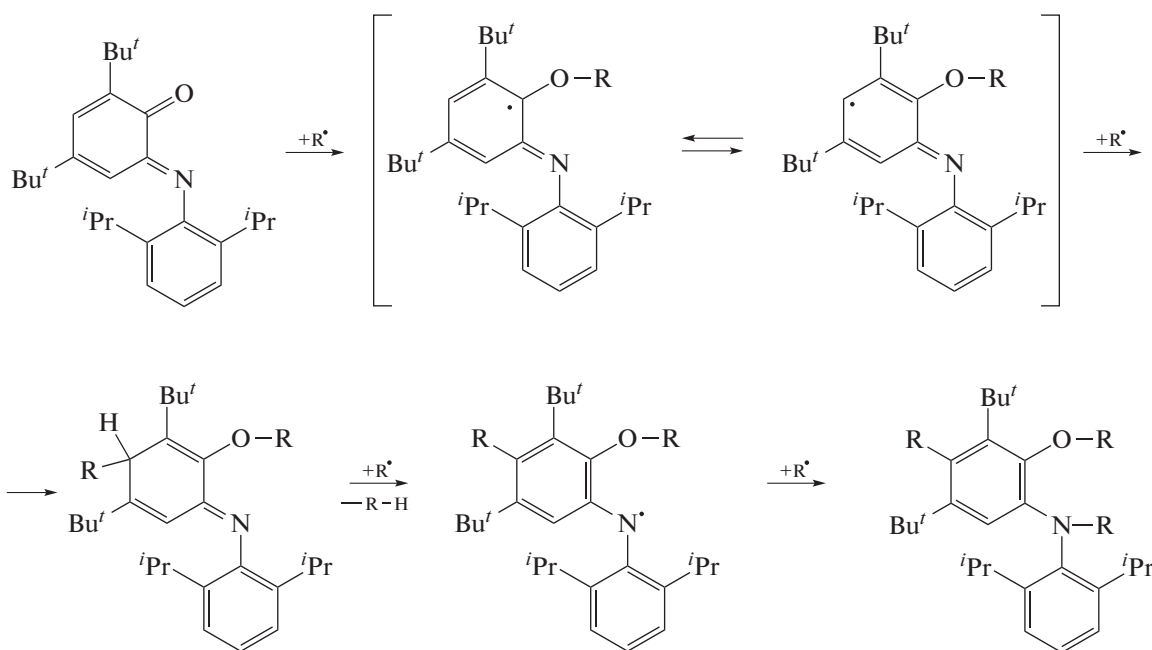


Схема 5.

Присутствие в качестве продуктов реакции производных аминафенола, содержащих несколько цианизопропильных радикалов, подтверждает их ступенчатое взаимодействие с *imQ*. Схему образования продукта, содержащего три иницирующих радикала, можно представить как последовательное присоединение их к различным резонансным формам *imSQR* (схема 5).

Возможность присоединения алкильных радикалов в положение 5 *o*-иминохинонового кольца была ранее продемонстрирована в реакциях комплексов непереходных металлов, содержащих восстановленную форму *imQ* [20–23].

Таким образом, состав продуктов взаимодействия *imQ* и ДАК зависит от реакционной среды. Влияние *imQ* на кинетические закономерности полимеризации различных виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики полимеров, скорее всего, также связано как с побочными реакциями самого *imQ*, так и с различными продуктами взаимодействия *imQ* и инициатора.

Постполимеризация и блок-сополимеризация

Для подтверждения протекания полимеризации метакриловых мономеров с участием *imQ* по схеме 2, полученные полимеры были апробированы в роли макроинициаторов в процессах постполимеризации и блок-сополимеризации (табл. 2, 3; рис. 10–12).

Как следует из табл. 2, образцы ПММА и ПБМА, синтезированные с участием *imQ*, при добавлении новой порции метилметакрилата и бутилметакрилата соответственно способны к реиницированию полимеризации.

Установлено, что за одинаковый промежуток времени конверсия добавленного мономера увеличивается с ростом концентрации макроинициатора и, как правило, снижается ММ продукта постполимеризации. Данный факт указывает на возобновление полимеризации мономера именно за счет используемых образцов ПММА и ПБМА. Отметим, что ММ получаемых продуктов

Таблица 2. Постполимеризация метакриловых мономеров ($T = 70^\circ\text{C}$, время 5 ч)

Мономер	Характеристики макроинициатора				[Макроинициатор], мас. %	Характеристики продуктов постполимеризации		
	imQ/ДАК*	время, ч	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}		конверсия мономера, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
ММА	1 : 1	6	42.8	1.32	20	40	98.8	1.29
		12	76.6	1.39	10	10	184	10.79**
	2 : 2	12	41.7	1.36	20	25	162	6.25**
					10	26	132	1.59
					10***	35	199	1.96
					20	30	103	1.41
	4 : 4	12	28.7	1.38	20***	40	140	1.56
					10	25	106	1.55
					20	35	65.8	1.45
					10	31	84.9	1.47
8 : 8	12	16.9	1.50	20	32	53.6	1.37	
				10	5	150	14.0**	
				20	16	92.2	2.72**	
				20	29	106	1.91**	
БМА	1 : 1	12	86.9	1.29	10	20	72.0	2.54**
					20	41	55.3	2.05**
	2 : 2	12	55.9	1.36	10	35	64.5	2.06**
					20	41	48.1	1.88
	4 : 4	12	32.1	1.46	10	20	72.0	2.54**
					20	41	55.3	2.05**
8 : 8	12	22.6	1.48	10	35	64.5	2.06**	
				20	41	48.1	1.88	
ОМА	2 : 2	8	72.7	1.52	20	22	102	5.07**

*Концентрация кратна 0.1 мол. %.

**Две моды.

***Время синтеза постполимеров 10 ч.

постполимеризации увеличивается вне зависимости от ММ изначального макроинициатора.

В случае бимодальности кривых ММР продуктов постполимеризации мода с меньшей ММ либо точно соответствует ММР макроинициатора, либо незначительно смещена в область больших ММ, мода с большей ММ относится к образующимся постполимерам. Появление высокомолекулярной моды подтверждает линейное удлинение части макромолекул макроинициатора. Увеличение времени синтеза приводит к росту конверсии добавленного мономера и смещению высокомолекулярной моды в область больших ММ (табл. 2). Наличие пика, соответствующего кривой ММР изначального образца макроинициатора, указывает на образование “мертвого” полимера на стадии его получения или при дальнейшей постполимеризации.

Использование в роли макроинициатора образцов полиметакрилатов, синтезированных при

кратном увеличении количества ДАК и imQ относительно мономера, позволило получить унимодальные продукты постполимеризации (рис. 10, кривые 2–4). Таким образом, эффективность реинициирования процесса зависит от характеристик используемого полиметакрилатного инициатора, условий его получения и времени синтеза. Путем варьирования ММ макроинициатора и условий синтеза можно добиться унимодальных узкодисперсных постполимеров, что позволяет наращивать ММ в широком диапазоне. Сохранение унимодальности кривых ММР и низких \bar{D} указывает на высокую эффективность эфирных производных imQ, содержащих полиметакрилатный радикал, в роли макроинициатора для постполимеризации.

В случае же ПС-инициаторов продукты постполимеризации бимодальны вне зависимости от ММ используемых в качестве макроинициатора образцов и условий процесса. Получить унимо-

Таблица 3. Блок-сополимеризация метакриловых мономеров ($T = 70^{\circ}\text{C}$, концентрация макроинициаторов 20 мас. %)

Характеристики макроинициатора				Характеристики продуктов блок-сополимеризации					
мономер 1	imQ/ДАК, мол. %/мол. %	время, ч	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	мономер 2	время, ч	конверсия мономера 2, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
ММА	0.1 : 0.1	6	42.8	1.32	ЭМА	5	43	99.1	1.66
					БМА	5	23	105.0	1.42
					ОМА	5	28	124.0	1.55
	0.2 : 0.2	12	41.7	1.36	Метилакрилат	15	17	56.6	2.02*
					Стирол	15	5	51.8	1.80*
					ММА/стирол (аз.)**	15	7	46.7	1.62
					БМА	2	14	45.9	1.54
	0.4 : 0.4	12	23.8	1.69	Акрилонитрил***	15	2	24.8	2.07*
					Акрилонитрил в ДМФА***	15	12	23.4	5.73*
					Винилпирролидон***	16	13	50.1	3.85*
	0.4 : 0.4	12	28.7	1.38	Метилакрилат	15	12	56.2	5.66*
					ЭМА	5	46	72.9	1.69
					БМА	5	53	109.0	1.36
					ОМА	5	65	73.8	1.69
	0.8 : 0.8	12	15.8	1.56	Акрилонитрил***	15	3	28.3	2.48*
					Акрилонитрил в ДМФА***	15	11	20.5	3.61*
					Винилпирролидон***	16	22	30.7	3.75*
	0.8 : 0.8	12	16.9	1.50	Метилакрилат	15	5	36.0	4.15*
					Стирол	15	14	34.7	2.41*
					ММА/стирол (аз.)**	15	16	19.6	1.41
ЭМА					5	50	52.6	1.60	
БМА					5	39	75.1	1.34	
БМА	0.8 : 0.8	12	22.6	1.48	Стирол	5	8	27.6	1.77
					ММА	5	31	50.6	1.67
					ЭМА	5	58	85.7	2.01*
					ОМА	5	30	87.6	1.40
					ЦМА	5	47	78.6	1.70
ОМА	0.2 : 0.2	8	72.7	1.52	ММА	5	18	145.0	2.76*
					БМА	5	17	113.0	2.60*
	0.4 : 0.4	12	60.0	1.51	ММА	5	23	96.4	3.11*
					БМА	5	4	82.4	2.98*
					ЦМА	5	4	72.4	1.85

*Две моды.

**Концентрация макроинициатора 25 мас. %.

***ММР образцов ПММА и продуктов его сополимеризации определены в 0.01 моль/л растворе LiBr в ДМФА.

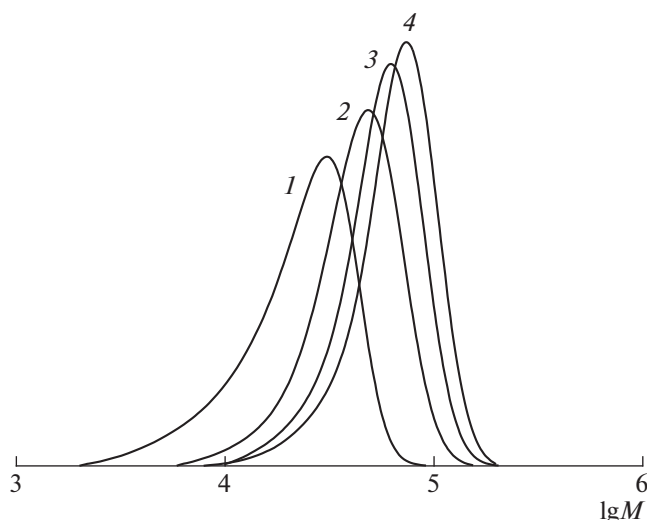


Рис. 10. Кривые ММР образцов ПММА-инициатора (1) и продуктов его постполимеризации (2–4) при 70°C. ПММА получен в присутствии 0.4 мол. % *imQ* и 0.4 мол. % ДАК, $M_n = 18.8 \times 10^3$, $D = 1.4$. Массовое соотношение ПММА : ММА = 0.2; время постполимеризации 1 (2), 2 (3) и 3 ч (4); конверсия ММА 30 (2), 38 (3) и 45 мас. % (4).

дальние постполимеры не удалось даже при кратном увеличении количества *imQ* при синтезе макроинициатора. По-видимому, это связано с протеканием ряда побочных реакций при полимеризации стирола с участием *imQ*.

Интересные закономерности обнаружены при изучении реиницирующей способности образцов полиметакрилатов, синтезированных с использованием *imQ*, и в процессах блок-сополимеризации (табл. 3). В качестве макроинициатора при этом также апробировались образцы ПММА, ПБМА и ПОМА. Гомополимеризация соответствующих мономеров, согласно полученным результатам, с участием *imQ* проходит в режиме обратимого ингибирования (см. выше).

Как следует из данных табл. 3, образцы полиметакрилатов способны к реиницированию полимеризации различных мономеров. При концентрациях макроинициатора 5–10 мас. %, аналогично процессам постполимеризации, конверсии добавляемых мономеров невелики. Кривые ММР продуктов блок-сополимеризации бимодальны вне зависимости от природы макроинициатора и добавленного мономера. Мода с меньшей ММ, как правило, соответствует кривой ММР используемого макроинициатора; мода с большей ММ, предположительно, относится к образующимся блок-сополимерам. Увеличение концентрации макроинициатора приводит к увеличению скорости полимеризации и понижению значений ММ образующегося продукта. В дальнейшем будет

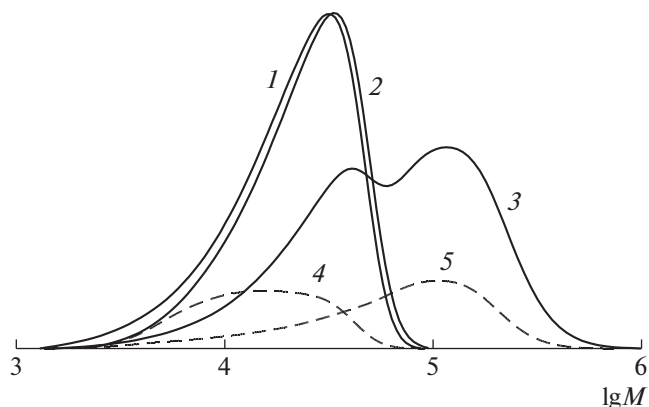


Рис. 11. Кривые ММР образцов ПММА-инициатора (1) и продуктов его сополимеризации с мономером 2 – азеотропом ММА : стирол (2, 4) и стирол (3, 5) при 70°C. ПММА получен в присутствии 0.8 мол. % *imQ* и 0.8 мол. % ДАК, $M_n = 16.9 \times 10^3$, $D = 1.5$. Массовое соотношение ПММА : мономер 2 = 0.25 (2, 4) и 0.2 (3, 5). Время синтеза 15 ч; конверсия мономера 2 – 16 (2, 4) и 14 мас. % (3, 5). Детекторы – рефрактометр (1–3) и УФ (4, 5).

использована наиболее оптимальная концентрация макроинициатора в мономере 20–25 мас. %.

Возможность реиницирования процесса полимеризации акриловых эфиров рассмотрена на примере метилакрилата (табл. 3). Согласно полученным результатам, конверсия добавляемого мономера невелика, а растворимые продукты сополимеризации характеризуются полимодальностью кривых ММР.

При реиницировании полимеризации акрилонитрила образцами ПММА в массе мономера значения конверсии акрилонитрила также крайне низкие, а кривые ММР продуктов сополимеризации бимодальны. Возможно, это связано с ограниченной растворимостью продукта сополимеризации в акрилонитриле. Проведение процесса в растворе ДМФА позволяет увеличить конверсию акрилонитрила, однако кривые ММР остаются бимодальными. Аналогичные закономерности можно наблюдать и в случае прививки винилпирролидона к ПММА.

Таким образом, получение блок-сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками при прививке к полиметакрилатам метилакрилата, акрилонитрила и винилпирролидона затруднительно. Это связано с тем, что гомополимеризация рассматриваемых мономеров с участием *imQ* проходит в неконтролируемом режиме.

Несколько другие закономерности обнаруживаются при синтезе сополимеров со стиролом. При реиницировании полимеризации стирола его конверсия невысока, а кривые ММР продукта сополимеризации являются бимодальными вне

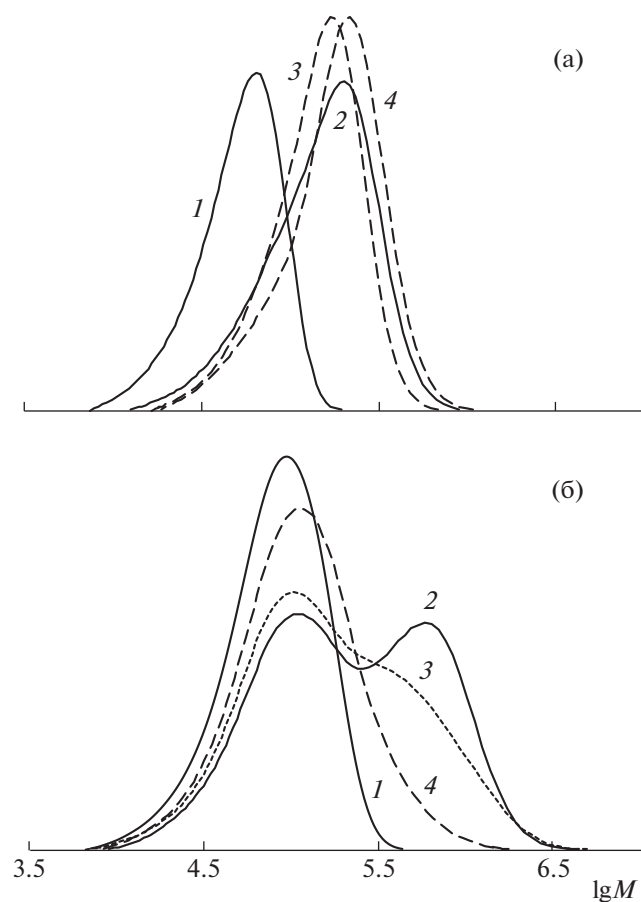


Рис. 12. Кривые ММР продуктов сополимеризации при 70°C макроинициаторов на основе ПММА (а) с мономерами ЭМА (2), БМА (3), ОМА (4) и ПОМА (б) с мономерами ММА (2), БМА (3), ЦМА (4). Кривые 1: а – ПММА получен в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.1 мол. % *imQ*, $M_n = 42.8 \times 10^3$, $\bar{D} = 1.32$; б – ПОМА получен в присутствии 0.4 мол. % ДАК и 0.4 мол. % *imQ*, $M_n = 60 \times 10^3$, $\bar{D} = 1.51$. Количество макроинициатора 20 мас. % от мономера 2; время сополимеризации 2 (а) и 5 ч (б); конверсия мономера 2: а – 43 (2), 23 (3) и 28 мас. % (4); б – 23 (2) и 4 мас. % (3, 4).

зависимости от концентрации полиметакрилатного макроинициатора и его характеристик. При увеличении концентрации макроинициатора в мономере до 20–25 мас. % количество заполимеризовавшегося стирола растет, однако кривые ММР остаются бимодальными. Применение УФ-детектора при анализе продуктов сополимеризации полиметакрилатов со стиролом позволяет наблюдать появление полимера, содержащего звенья стирола. Кривая ММР унимодальна и совпадает с высокомолекулярной модой кривой ММР продукта сополимеризации, что однозначно указывает на получение именно блок-сополимеров ПММА–блок–ПС (рис. 11). Бимодальность кривых продуктов сополимеризации в случае прививки стирола к образцам ПММА является следствием того, что для него характер-

на худшая регулируемость процесса с участием *imQ*, чем для ММА (см. выше).

Согласно литературным данным [24], сополимеризация азеотропной смеси, один из мономеров которой полимеризуется в контролируемом режиме, подчиняется тем же закономерностям, что и гомополимеризация мономера, способного к регулируемой полимеризации. Использование образцов ПММА, полученных с участием *imQ*, для инициирования полимеризации азеотропной смеси стирола с метилметакрилатом приводит к синтезу продукта с унимодальными кривыми и относительно узким ММР (табл. 3). Анализ их молекулярно-массовых характеристик с использованием УФ-детектора подтвердил появление одной широкой моды, которая соответствует смещенной моде кривой блок-сополимера ПММА–блок–поли(метилметакрилат–*co*-стирол), зафиксированной RI-детектором (рис. 11, кривые 2 и 5).

Реинициирование полимеризации метакриловых эфиров образцами полиметакрилатов позволяет синтезировать широкий спектр блок-сополимеров. Наряду с уже указанными ММА, БМА и ОМА, получены блок-сополимеры с этилметакрилатом (ЭМА) и цетилметакрилатом (ЦМА) (табл. 3; рис. 12). Конверсии добавляемых метакриловых эфиров выше, чем других мономеров вне зависимости от характеристик макроинициатора.

Сохранение унимодальности ММР и низких значений \bar{D} продукта сополимеризации зависит от сочетания природы мономера макроинициатора и прививаемого метакрилового эфира. Образцы ПММА, полученные при участии *imQ*, позволяют синтезировать блок-сополимеры с унимодальным ММР и значениями $\bar{D} \sim 1.3–1.5$ (табл. 3) всех использованных метакриловых эфиров. Образцы же ПОМА дают возможность получить унимодальные продукты сополимеризации только с ЦМА. С увеличением размера спиртового остатка происходит явное понижение эффективности полиметакрилатов, используемых в качестве макроинициатора. Следует отметить, что это связано как с различной регулирующей способностью *imQ* при гомополимеризации метакриловых эфиров, так и с методикой выделения макроинициатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что характер влияния 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинона на кинетические закономерности радикальной полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики полимеров существенно зависит от температурных условий протекания процесса, соотношения инициатор : *o*-иминобензохинон : мономер и природы мономера. В случае эфиров метакрило-

вой кислоты полимеризация проходит в режиме обратимого ингибирования. Благодаря использованию 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинону удается синтезировать блок-сополимеры на основе виниловых мономеров в широком диапазоне молекулярных масс, причем в ряде случаев с относительно невысокими коэффициентами полидисперсности и многообразным составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10092) и частично (синтез блок-сополимеров) в рамках госзадания Министерства образования и науки (код проекта 4.5706.2017/БЧ).

Авторы выражают признательность И.Д. Гришину за регистрацию и интерпретацию спектров MALDI-TOF, а также обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukuda T., Goto A. // Polym. Sci., Compr. Ref. 2012. V. 37. № 3. P. 119.
2. Allan L.E.N., Perry M.R., Shaver M.P. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 3. P. 127.
3. Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gimes D., Charleux B. // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 63.
4. Chernikova E.V., Pokataeva Z.A., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 188.
5. Kolyakina E.V., Grishin D.F. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 7. P. 683.
6. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 13. P. 2723.
7. Vaganova L.B., Maleeva A.V., Piskunov A.V., Grishin D.F. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. V. 60. № 8. P. 1620.
8. Vaganova L.B., Lizyakina O.S., Chegerev M.G., Piskunov A.V., Grishin D.F. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 506.
9. Grishin D.F., Vaganova L.B., Lizyakina O.S., Piskunov A.V., Chegerev M.G. // Dokl. Chemistry. 2017. V. 475. Part 1. P. 149.
10. Broere D.L.J., Plessius R., van der Vlugt J.I. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6886.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
12. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского М.: Иностр. лит., 1953.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
14. Abakumov G.A., Druzhkov N.O., Kurskii Yu.A., Shavyrin A.S. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2003. V. 52. № 3. P. 712.
15. Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Radical Polymerization. Oxford: Elsevier, 2006.
17. Grishin D.F., Shchepalov A.A., Cherkasov V.K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005. V. 47. № 9. P. 928.
18. Abakumov G.A., Druzhkov N.O., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G., Shavyrin A.S., Fukin G.K., Poddelskii A.I., Cherkasov V.K., Okhlopova L.S. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2005. V. 47. № 11. P. 2571.
19. Mishchenko O.G., Spirina I.V., Maslennikov S.V., Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Pantelev S.V., Kroik R.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 4. P. 642.
20. Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258.
21. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 803. № 1. P. 51.
22. Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S. // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 38. № 12. P. 127.
23. Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 29. P. 10533.
24. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4365.