

УДК 541.64:547.39:532.77

## СИНТЕЗ УЗКОДИСПЕРСНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА БУТИЛАКРИЛАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРЕ, ПРИОБРЕТАЮЩЕМ КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

© 2021 г. Н. Ю. Шушунова<sup>а,\*</sup>, Б. Б. Троицкий<sup>а</sup>,  
С. А. Чесноков<sup>а</sup>, Т. А. Ковылина<sup>а</sup>, А. Н. Конев<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, Россия

\*e-mail: shushunova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 31.07.2020 г.

Принята к публикации 08.09.2020 г.

Проведена гомофазная полимеризация акриловой кислоты в растворе поли(бутилакрилат)третиокарбоната в смешанном растворителе 2-пропанол–вода. Получена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы поли(бутилакрилат)третиокарбонат–2-пропанол–вода при 22°C. Определена гомофазная область составов полуразбавленных растворов. Гомофазной полимеризацией АК в трехкомпонентной системе при 70°C, в которой смешанный растворитель по отношению к поли(бутилакрилат)третиокарбонату по термодинамическому качеству при 22°C близок  $\theta$ -растворителю, получены растворы узкодисперсного блок-сополимера бутилакрилат–акриловая кислота. Содержание блок-сополимера в растворах составляет 15–23%, ММ сополимера  $(10–20) \times 10^3$ , коэффициент полидисперсности 1.12–1.16. Методом динамического светорассеяния установлено, что в растворах при нормальных условиях содержатся наночастицы диаметром до 50 нм с узким распределением по размеру.

DOI: 10.31857/S2308113921010058

### ВВЕДЕНИЕ

Синтетические амфифильные блок-сополимеры, обладающие поверхностной активностью, широко используют в качестве компонентов самых разных химических продуктов от моторных масел и буровых растворов при добыче нефти до бытовых чистящих средств и косметики [1]. Большой практический интерес представляют ассоциаты амфифильных блок-сополимеров, которые благодаря своей чувствительности к изменениям температуры и pH раствора находят применение в различных областях медицины и биотехнологии как наноносители биологически активных веществ и лекарственных средств при доставке последних в организм человека [2]. Известно также использование подобных полимерных наночастиц в качестве шаблонов для получения полых частиц из диоксида кремния при создании просветляющих покрытий на силикатном стекле [3]. В этом случае повышенное требование предъявляется к размеру наночастиц (не более 100 нм) и их однородности по размеру. Образование таких частиц наблюдается в коллоидном растворе амфифильных макромолекул узкодисперсных блок-сополимеров в селективном растворителе, избирательно растворяющем один из блоков.

В настоящее время одним из простых и доступных способов получения подобного коллоидного раствора является гетерофазная контролируемая полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ), позволяющая одновременно контролировать молекулярные характеристики синтезируемого блок-сополимера и регулировать размер и морфологию образующихся мицелл в нанодиапазоне.

Однако указанный гетерофазный метод имеет ограничение в тех случаях, когда невозможно реализовать условия его проведения для конкретных мономеров в заданной среде. В частности, в дисперсионной ОПЦ-полимеризации часто трудно подобрать селективный растворитель, в котором хорошо растворимы все реагенты, но который избирателен по отношению к блокам синтезируемого блок-сополимера. Подобные требования ограничивают выбор среды. Например, методом водной дисперсионной ОПЦ-полимеризации удается получить коллоидный раствор только для небольшого числа растворимых в воде мономеров, образующих при полимеризации нерастворимый полимер [4]. Невозможно провести дисперсионную

ОПЦ-полимеризацию различных стиролов в спиртах [5]. Несмотря на то, что вода и спирты — наиболее востребованная среда для проведения гетерофазного ОПЦ-процесса, в последнее время было предпринято много попыток для поиска новых растворителей. Это — *n*-алканы с длинной цепью [6, 7], минеральное масло [8], ионные жидкости [9], полиэтиленгликоль [10]. Однако либо использование данных растворителей не экономично, либо они не в полной мере соответствуют требованиям полимеризационного получения коллоидного раствора. Следует отметить, что ограничения касаются и выбора полимерного ОПЦ-агента, за которым жестко закреплена роль стабилизатора коллоидных наночастиц.

Проблема может быть решена при получении коллоидного раствора блок-сополимера в среде, в которой при повышенных температурах полимеризации образуется гомофазный раствор. При охлаждении такого раствора растворитель становится селективным по отношению к блокам сополимера, индуцируя самоорганизацию его макромолекул в нанобъекты. Как известно [11], совместимость полимеров в растворе ухудшается, если растворитель оказывается плохим для одного из полимеров. Это приводит к понижению предела расслаивания данной смеси полимеров, т.е. к уменьшению концентрационной области существования однофазных смесей полимеров в растворе при переходе к плохому растворителю для одного из них.

Подобные закономерности характерны и для растворов блок-сополимеров с той разницей, что при фазовом расслоении в таких системах из-за наличия ковалентных связей между блоками может происходить самопроизвольная агрегация макромолекул с образованием микро- и наночастиц по типу ядро-оболочка: из лиофобных блоков блок-сополимера формируется ядро частиц, а из лиофильных — стабилизирующая оболочка. В результате фазового расслаивания гомофазный раствор блок-сополимера становится коллоидным раствором.

Ранее [12] нами было предположено, что получение коллоидного раствора амфифильного блок-сополимера можно осуществить, используя высокотемпературный синтез лиофильного полимера в гомофазном растворе полимерного ОПЦ-агента, концентрация которого близка к критической при нормальных условиях. Данный подход был апробирован при получении коллоидного раствора сополимера бутилакрилата (БА) с акриловой кислотой (АК) в смешанном растворителе 2-пропанол (ИПС)—вода в присутствии поли(бутилакрилат)третиокарбоната (ПБАТК). В результате были получены коллоидные растворы узкодисперсных сополимеров БА—АК с дисперсностью  $D = 1.1–1.6$ .

Однако механизм реакции остался не выясненным. Настоящая работа направлена на изучение механизма процесса и выявление условий (в том числе параметров среды), необходимых для синтеза коллоидного раствора амфифильного блок-сополимера БА—АК с заданным размером частиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры *n*-бутилакрилат (“НеваРеактив”) и акриловая кислота (“ACROSORGANICS”) очищали перегонкой в вакууме. В качестве растворителей использовали 2-пропанол квалификации “ос. ч.” (“Экос”) и воду (бидистиллят). Инициаторы полимеризации — ДАК (“Реакхим”) (очищали двойной перекристаллизацией из метанола) и персульфат аммония (ПСА) квалификации “х. ч.” (“Реакхим”) (использовали без дополнительной очистки).

Дибензилтретиокарбонат (ДБТК) синтезировали по модифицированной методике [13].

Синтез диблок-сополимеров БА—АК осуществляли двустадийным методом ОПЦ-полимеризации. На первой стадии синтезировали узкодисперсный полибутилакрилат в присутствии ДАК и ОПЦ-агента ДБТК при 60°C. Выход полимера 95–98%. На второй стадии полученный полибутилакрилат (ПБА), содержащий третиокарбонильные группы, участвовал как полимерный ОПЦ-агент в полимеризации АК, которую проводили в среде ИПС—вода при 70°C. Инициатором служил ПСА в количестве 0.004–0.016 моль/л. Концентрация АК составляла 0.38–3.40 моль/л. Концентрацию ПБАТК варьировали от 0.003 до 0.008 моль/л в зависимости от молекулярной массы полимера. Выход сополимера 85–95%.

Конверсию АК определяли весовым методом. Смесь мономера АК, ПБАТК, ИПС, воды и ПСА известного состава помещали в несколько ампул, дегазировали в вакууме путем трехкратного повторения циклов замораживание—размораживание. Ампулы отпаивали и помещали в термостат при 70°C. Через заданные промежутки времени ампулы извлекали, охлаждали жидким азотом и высушивали в вакууме до постоянной массы для удаления остаточного мономера.

Для получения механической смеси в модельном эксперименте синтезировали гомополимеры ПАК и ПБА. Синтез ПАК проводили в среде ИПС (75 об. %) с добавлением 0.016 моль/л ДБТК, 0.0057 моль/л ДАК при 60°C. Полимеризацию ПБА осуществляли в массе в присутствии 0.029 моль/л ДБТК и 0.0029 моль/л ДАК при 60°C.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров выполняли методом ГПХ с использованием хроматографа “Knauer

Smartline” с колонками Phenogel Phenomenex 5u ( $300 \times 7.8$  mm) средний диаметр пор  $10^4, 10^5$  Å, детектор – рефрактометр. Подвижной фазой служил ТГФ, скорость потока 2 мл/мин,  $T = 40^\circ\text{C}$ . Калибровку проводили с использованием полистирольных стандартов со значением ММ в диапазоне от  $2.7 \times 10^3$  до  $2.57 \times 10^6$ . Перед измерениями образцы сополимеров БА–АК метилировали диазометаном по методике [14].

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц “Brookhaven NanoBrook Omni”. Для улучшения точности измерений подбирали оптимальную концентрацию водно-спиртовых растворов полимера так, чтобы среднее значение интенсивности света лежало в пределах 100–400 кcps. Водно-спиртовые растворы перед заливкой в кюветы фильтровали шприцевыми фильтрами Chromafil Xtra SA-20/25, Pore size: 0.2 µm. Кювету с 3 мл раствора помещали в термостатированную до  $25^\circ\text{C}$  ячейку; проводили пять измерений каждого образца (время одного измерения 300 с). Усредняли по моде.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в вискозиметре Уббелодде при 22 и  $30^\circ\text{C}$  по методике [15].

Диаграмму состояния трехкомпонентной системы при температуре  $22^\circ\text{C}$  получали методом точек помутнения [16].

Растворы ДБТК и ДАК в ИПС и бензоле анализировали методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе “Кнауер” (“Кнауер”, Германия), детектор УФ-спектрофотометр ( $\lambda = 254$  нм) при температуре  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ . Разделение реакционных смесей осуществляли на колонке из нержавеющей стали ( $120 \times 4$  мм), заполненной сорбентом Eurospher-100 C18 (“Кнауер”, Германия) с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза ацетонитрил–вода в соотношении 8:2, объемная скорость элюента 1.5 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл. Ацетонитрил “ос. ч.” (“Криохром”, Санкт-Петербург), вода бидистиллированная, элюент перед началом работы дегазировали в вакууме. Хроматограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения МультиХром v.1.52i.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено, для растворов блок-сополимеров характерно ухудшение совместимости блоков, если растворитель является плохим для одного из них [11]. При этом предел расслаивания раствора блок-сополимера (критическая концентрация мицеллообразования) оказывается ниже предела расслаивания раствора образующего блок полимера с плохой растворимостью. Используя данный эффект, мы попытались создать критические условия расслаивания раствора

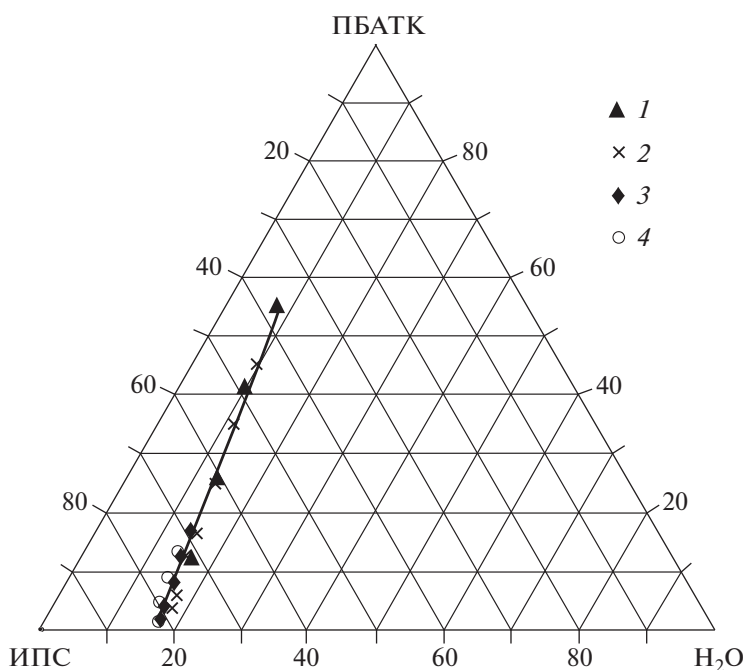
блок-сополимера БА–АК при комнатной температуре таким образом, чтобы раствор, полученный при  $70^\circ\text{C}$  в гомофазных условиях, после его синтеза и охлаждения до комнатной температуры оказался гетерофазным. Ранее было установлено [12], что при полимеризации АК в присутствии ПБАТК образуется коллоидный раствор амфифильного блок-сополимера БА–АК в смешанном растворителе ИПС– $\text{H}_2\text{O}$  при  $22^\circ\text{C}$ . Смешанный растворитель ИПС– $\text{H}_2\text{O}$  неограниченно растворяет ПАК. В то же время относительно ПБАТК он представляет собой смесь осадителя (воды) и растворителя (ИПС), от состава которой зависит растворимость ПБАТК. Поскольку полимеризация АК протекает в среде трехкомпонентной системы ПБАТК–ИПС– $\text{H}_2\text{O}$ , для определения гомофазной области соотношений компонентов была получена фазовая диаграмма данной трехкомпонентной системы при  $22^\circ\text{C}$  (рис. 1).

На диаграмме каждая модельная смесь, отличающаяся молекулярной массой ПБАТК, составляет только часть пограничной кривой, так как в его концентрированных растворах из-за высокой вязкости точку помутнения сложно определить. Видно, что во всем исследованном диапазоне молекулярных масс полимера от  $13.3 \times 10^3$  до  $119 \times 10^3$  все составы образуют одну пограничную кривую, слева от которой находится гомофазная область. Из характера пограничной кривой следует, что состав смешанного растворителя ИПС–вода мало изменяется с увеличением концентрации ПБАТК.

Для определения составов с плохой растворимостью ПБАТК в области полуразбавленных растворов (в зависимости от молекулярной массы его содержание в трехкомпонентной системе составляло от 5 до 20%) мы пользовались данными, полученными в области разбавленных растворов. Примерную оценку термодинамического качества смешанного растворителя относительно ПБАТК проводили в разбавленном растворе с содержанием воды 14.8%, на ~3% меньшим критического.

На рис. 2 показана зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера в координатах уравнения Штокмайера–Фиксмана [17], полученная в смешанном растворителе ИПС– $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $22^\circ\text{C}$  (прямая 1). Рассчитанный по уравнению Штокмайера–Фиксмана параметр Хаггинса смешанного растворителя  $\chi = 0.494$ . Как видно, по термодинамическому качеству смешанный растворитель данного состава приближается к  $\theta$ -растворителю. Это означает, что в растворителе с содержанием воды (осадителя) меньше на 2–4% критического, растворимость ПБАТК плохая и хуже, чем ПАК.

Исходно гетерофазные пограничные смеси с ростом температуры от 22 до  $28.5^\circ\text{C}$  становятся



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы ИПС–Н<sub>2</sub>О–ПБАТК. Молекулярная масса ПБАТК.  $M_n \times 10^{-3} = 13.3$  (1), 30 (2), 54.4 (3) и 119 (4).  $T = 22^\circ\text{C}$ .

прозрачными (табл. 1). Из данных рис. 2 (прямая 2) следует, что смесь ИПС–Н<sub>2</sub>О, которая является осадителем для ПБАТК в пограничном составе при 22°C, становится растворителем при 30°C. Рассчитанный параметр Хаггинса также равен 0.494. Добавление к раствору даже небольших количеств АК (1 мас. %) улучшает растворяющую способность смеси ИПС–Н<sub>2</sub>О. Параметр Хаггинса  $\chi$ , рассчитанный по данным рис. 2 (прямая 3) равен 0.49. Из этого следует, что система ПБАТК–ИПС–Н<sub>2</sub>О имеет ВКТР. При высоких температурах процесс полимеризации АК в среде ИПС–Н<sub>2</sub>О–ПБАТК должен протекать в гомофазных условиях.

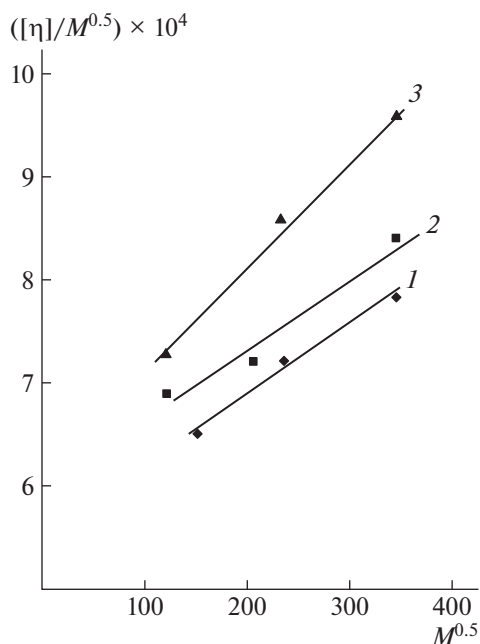
Используя полученные результаты для разбавленных растворов, состав среды для проведения полимеризации акриловой кислоты в области полуразбавленных растворов (содержание ПБАТК от 5 до 20 мас. %) выбирали так, чтобы в них концентрация воды была на 2–4% ниже, чем в соот-

ветствующих пограничных составах с той же молекулярной массой и концентрацией ПБАТК.

Кинетические кривые полимеризации АК в среде ПБАТК–ИПС–Н<sub>2</sub>О представлены на рис. 3. Из них следует, что полимеризация АК протекает до глубоких конверсий (кривые 1 и 2). На рис. 4 приведены кривые ГПХ продуктов полимеризации при разной конверсии АК; кривая 1 отвечает исходному ПБАТК. Полимеризация АК приводит к появлению нового узкодисперсного полимера, которому соответствует основная мода на кривых ГПХ 2–7. Данная мода имеет высокомолекулярное плечо исходного ПБАТК, которое уменьшается с конверсией АК и исчезает при 100%-ном превращении (кривая 7). Следует отметить, что при степени превращения АК выше 60%, кроме основной, появляется мода низкомолекулярного полимера, относительное содержание которого на последних стадиях полимеризации АК не превышает 2.6%.

**Таблица 1.** Температурная зависимость фазового состояния системы ПБАТК–ИПС–Н<sub>2</sub>О

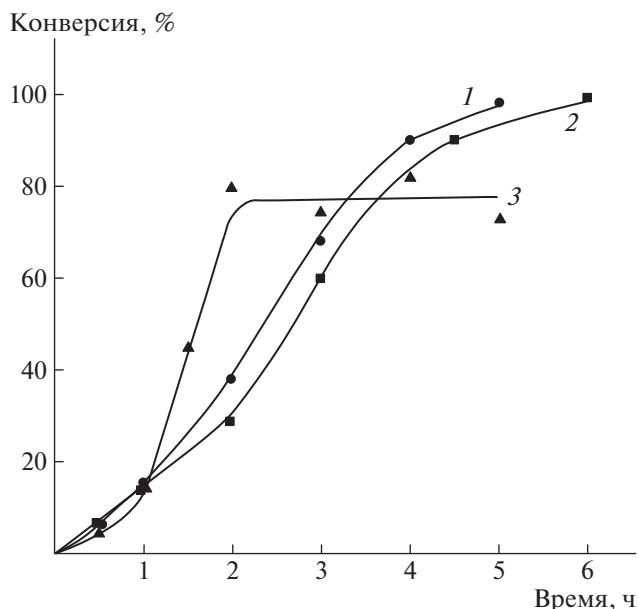
| Пограничный состав трехкомпонентной системы ПБАТК–ИПС–Н <sub>2</sub> О, мас.% | Молекулярная масса ПБАТК $M_n \times 10^{-3}$ | Характер раствора при разной температуре |            |            |
|---|---|--|------------|------------|
|   |   | 22°C                                     | 28.5°C     | 30°C       |
| 4.1 : 78.1 : 17.8   | 30  | Мутный                                   | Прозрачный | Прозрачный |
| 2.0 : 80.3 : 17.7   | 119   | Мутный                                   | Прозрачный | –          |



**Рис. 2.** Зависимость характеристической вязкости растворов ПБАТК в смешанном растворителе ИПС–Н<sub>2</sub>O от молекулярной массы ПБАТК в координатах уравнения Штокмайера–Фиксмана при содержании воды 14.8 (1) и 17.8 мас. % (2, 3) (3 – с добавлением 1 мас. % АК).  $T = 22$  (1) и  $30^\circ\text{C}$  (2, 3).

Наблюдаемый расход ПБАТК при полимеризации АК позволяет отнести основную моду к продукту сополимеризации. Однако необходимо рассмотреть и тот вариант, что основной моде может отвечать образующаяся ПАК. В этом случае на рис. 4 имеет место суперпозиция мод, соответствующих компонентам смеси ПАК и ПБА при различной конверсии АК. Тогда на завершающих стадиях полимеризации основная мода ПАК увеличивается настолько, что на ее фоне мода, относящаяся к ПБА, становится незаметной (несмотря на то, что массовое соотношение ПАК : ПБАТК при конверсии АК 100% должно быть равно 1 : 4).

Для проверки этого предположения были синтезированы ПАК с молекулярной массой  $M_n = 12.7 \times 10^3$  ( $\mathcal{D} = 1.45$ ) и ПБАТК с молекулярной массой  $M_n = 31 \times 10^3$  ( $\mathcal{D} = 1.1$ ). На рис. 5 приведены кривые ГПХ гомополимеров ПБАТК, ПАК и их механической смеси при массовом соотношении 1:4 (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Молекулярная масса ПАК и ПБАТК и их массовое соотношение в смеси моделируют продукт полимеризации АК с ПБАТК при конверсии АК 100%. (Смесь была прометирирована перед исследованием, см. Экспериментальную часть). Сравнение кривой 7 на рис. 4 и кривой 3 на рис. 5 показывает, что характер этих кривых различен. Кривая ГПХ механической смеси (рис. 5, кривая 3) имеет

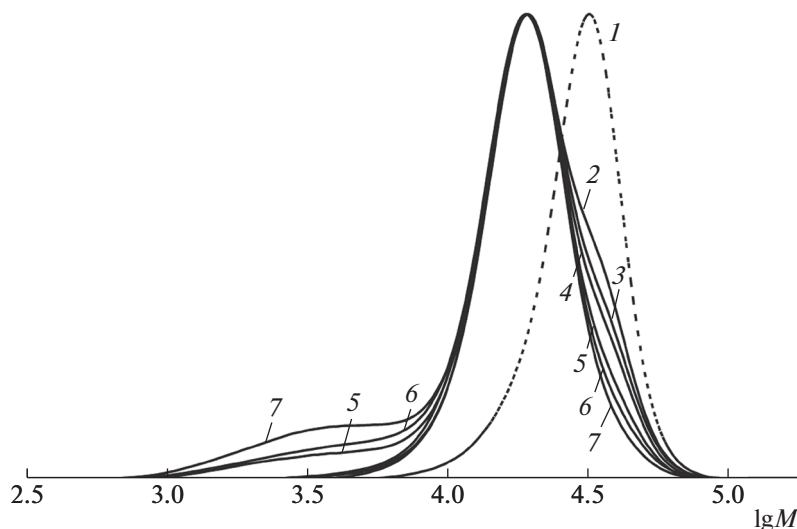


**Рис. 3.** Кинетические кривые полимеризации АК при  $70^\circ\text{C}$  в присутствии ПБАТК (1, 2) и ПБА (3). Концентрация компонентов, моль/л: 1 –  $[\text{АК}] = 0.54$ ,  $[\text{ПБАТК}] = 0.0042$  ( $M_n = 42.8 \times 10^3$ ),  $[\text{H}_2\text{O}] = 6.84$ ,  $[\text{ИПС}] = 11$ ,  $[\text{ПСА}] = 0.0044$ ; 2 –  $[\text{АК}] = 0.36$ ,  $[\text{ПБАТК}] = 0.0036$  ( $M_n = 30.3 \times 10^3$ ,  $M_w = 35.7 \times 10^3$ ),  $[\text{H}_2\text{O}] = 7.26$ ,  $[\text{ИПС}] = 11.07$ ,  $[\text{ПСА}] = 0.0024$ ; 3 –  $[\text{ПБА}] = 11.9$  мас. % ( $M_n = 10.5 \times 10^3$ ,  $M_w = 37.8 \times 10^3$ ),  $[\text{АК}] = 0.36$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 7.26$ ,  $[\text{ИПС}] = 11.07$ ,  $[\text{ПСА}] = 0.0024$ .

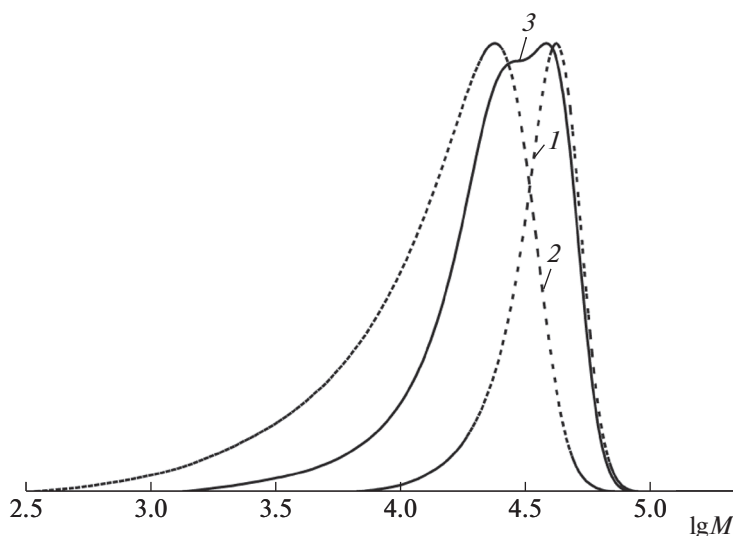
бимодальное ММР (низкомолекулярная мода соответствует ПАК, высокомолекулярная ПБАТК), а кривая ГПХ продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК – унимодальное.

Представленные данные свидетельствуют о том, что основной пик кривой 7 на рис. 4 относится к индивидуальному полимеру, которым, по-видимому, является сополимер БА–АК.

Для определения микроструктуры полученного полимерного продукта был использован подход, предложенный в работе [18]. Как известно, в результате ОПЦ-полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов, к которым относится ПБАТК, основным продуктом реакции является полимер, содержащий у тритиокарбонатной группы или один, или два полимерных заместителя. Чтобы определить количество заместителей, полимер без мономера прогревают в бензоле в присутствии 100-кратного избытка ДАК при  $80^\circ\text{C}$  в течение 2.0–2.5 ч. В этих условиях полимерный радикал, высвобождающийся при отрыве от тритиокарбонатной группы, вступает в реакцию обрыва с циан-изопропильным радикалом. Если при синтезе образуется полимер, содержащий один полимерный заместитель,



**Рис. 4.** Кривые ГПХ продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК, полученного при конверсии АК 0 (1), 6.9 (2), 14.2 (3), 26.5 (4), 60 (5), 92 (6) и 100 мас. % (7). Начальная концентрация компонентов, моль/л: [АК] = 0.36, [ПБАТК] = 0.0036, [H<sub>2</sub>O] = 7.26, [ИПС] = 11.07, [ПСА] = 0.0024.  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 5.** Кривые ГПХ гомополимеров ПБАТК (1), ПАК (2) и их механическая смесь в массовом соотношении ПАК : ПБАТК = 1 : 4 (3).

то после прогревания его молекулярная масса практически не изменяется. Если образуется полимер, содержащий два полимерных заместителя, его молекулярная масса уменьшается в два раза.

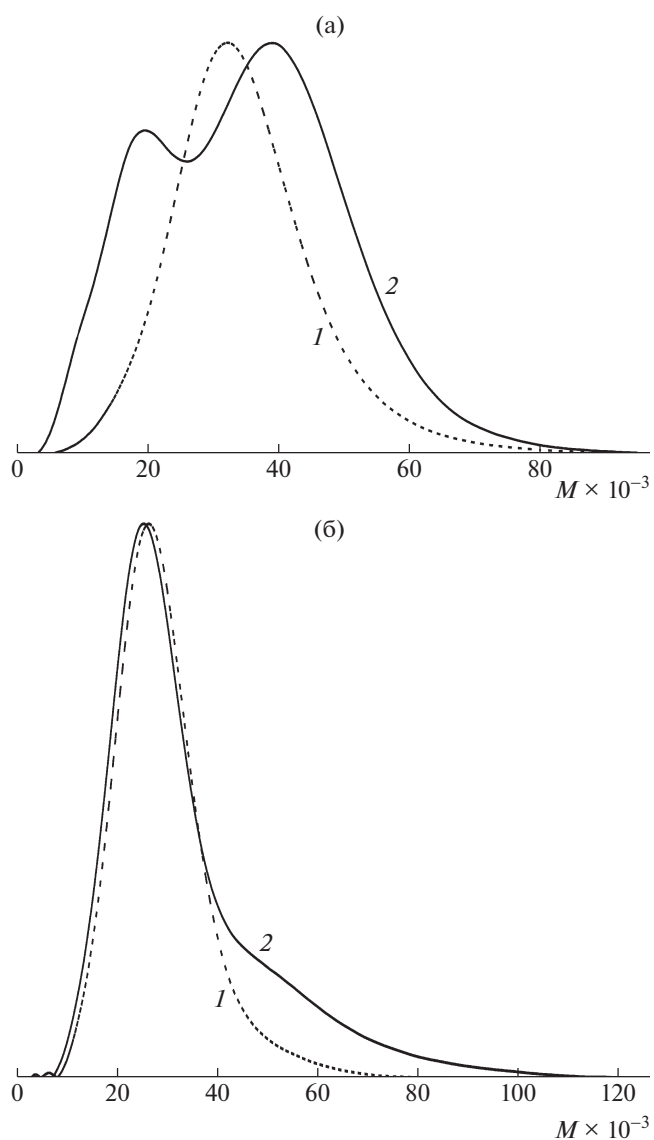
На рис. 6а приведены хроматограммы исходного ПБАТК до (кривая 1) и после (кривая 2) прогревания в бензоле в указанных выше условиях. Видно, что до прогревания полимер имеет уни-модальное распределение. После прогревания образуются продукты с бимодальным ММР. Молекулярная масса низкомолекулярной фракции примерно в два раза меньше молекулярной массы

основного пика, отвечающего исходному полимеру до прогревания. Это свидетельствует о том, что в молекуле ПБАТК имеются два близких по молекулярной массе полимерных заместителя у триукарбонатной группы. Как показано в работе [18], возникающие при прогревании в результате отрыва от тиокарбонатной группы полимерные радикалы вступают также в реакцию перекрестного обрыва с интермедиатом, что обуславливает появление высокомолекулярной моды с большей молекулярной массой, чем у исходного ПБАТК.

Хроматограммы продукта полимеризации АК в присутствии охарактеризованного выше ПБАТК до и после прогрева показаны на рис. 6б. Молекулярная масса основного пика не изменилась, что, как было отмечено выше, типично для полимера, содержащего один полимерный заместитель у тио-группы. Наблюдается бимодальное ММР, основная мода которого принадлежит исходному полимеру, а высокомолекулярное плечо относится к продуктам реакции перекрестного обрыва макрорадикалов и интермедиатов [18]. Основной пик нельзя отнести ни к ПБАТК, ни к механической смеси гомополимеров БА и АК. Если предположить, что в результате полимеризации АК в присутствии ПБАТК происходит образование сополимера ПБА-АК с тио-группой в середине цепи, то после прогрева сополимера обнаружилось бы уменьшение его молекулярной массы в 2 раза, поскольку блок ПАК встроился бы в середину цепи. Наблюдаемый эффект возможен только в том случае, если полученный сополимер не содержит тио-группу в своем составе.

Полученные данные противоречивы. С одной стороны, отсутствует главный признак контролируемой полимеризации, а именно, рост молекулярной массы образующегося полимера с конверсией. С другой стороны, полимерный продукт с дисперсностью  $D$ , близкой к единице, может быть получен только в условиях контролируемого синтеза, что предполагает участие ПБАТК в полимеризации АК в качестве ОПЦ-агента. Но это исключено из-за отсутствия тио-группы в составе полученного полимера.

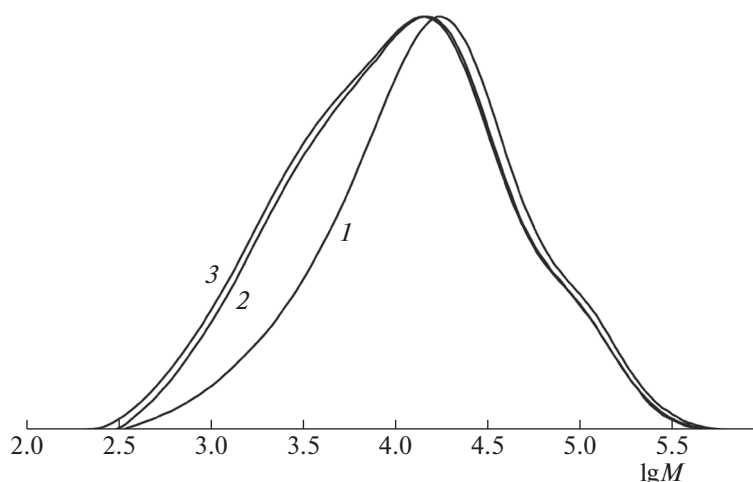
Полимеризация АК при добавлении ПБАТК протекает с автоускорением, которое происходит на глубоких конверсиях и вызвано диффузионным контролем полимеризации благодаря высокой вязкости реакционной среды. На рис. 3 представлены кинетические кривые полимеризации АК с добавлением ПБАТК (кривая 2) и ПБА, полученного неконтролируемой радикальной полимеризацией (кривая 3) с близкой  $M_w$  ( $35.7 \times 10^3$  и  $37.8 \times 10^3$  соответственно). Видно, что в присутствии ПБА также наблюдается гель-эффект. Однако интенсивность автоускорения существенно больше, а степень завершенности полимеризации АК значительно ниже (75–80%) по сравнению с полимеризацией АК в присутствии ПБАТК. Известно [19], что при неконтролируемой полимеризации АК в водных и спиртовых растворах при низких начальных концентрациях мономера имеет место внутримолекулярный перенос цепи на полимер за счет участия активного вторичного радикала концевой звена ПАК в реакции отрыва атома водорода основной цепи. Это приводит к разветвлению и сшиванию цепей и, как следствие, к низкой предельной конверсии [19, 20]. В присутствии ПБАТК, по-видимому,



**Рис. 6.** ГПХ-кривые ПБАТК (а) и продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК (б), полученные до (1) и после (2) прогрева в бензоле в течение 2.5 ч в присутствии 0.1 моль/л ДАК. а: [ПБАТК] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, б: [сополимер] =  $1 \times 10^{-3}$  основ. моль/л.  $T = 80^\circ\text{C}$ .

данный процесс не происходит, о чем свидетельствует высокий выход полимера (98%).

На рис. 7 приведены кривые ГПХ полибутилакрилата, полученного неконтролируемой радикальной полимеризацией, и продуктов полимеризации АК в его присутствии через 2 и 3 ч от начала процесса, кинетическая кривая которого представлена на рис. 4 (кривая 3). Кривая 1 на рис. 7 соответствует исходному ПБА; после полимеризации АК у основной моды ПБА появляется низкомолекулярное плечо с молекулярной мас-



**Рис. 7.** Кривые ГПХ гомополимера ПБА ( $M_n = 10.5 \times 10^3$ ,  $M_w = 37.8 \times 10^3$ ) (1) и продукта полимеризации АК, полученного в его присутствии через 2 (2) и 3 ч (3) от начала полимеризации, кинетическая кривая которой представлена на рис. 4 (кривая 3). 1 – Начальная концентрация компонентов при полимеризации БА, моль/л: [БА] = 2.35, [ИПС] = 8.73, [ДАК] = 0.051,  $T = 70^\circ\text{C}$ ; 2, 3 – начальная концентрация компонентов при полимеризации АК в присутствии ПБА, моль/л: [АК] = 0.36,  $[\text{H}_2\text{O}] = 7.26$ , [ИПС] = 11.07, [ПСА] = 0.0024, 11,8 мас. % ПБА,  $T = 70^\circ\text{C}$ .

сой  $\sim 10^3$  (кривые 2 и 3), однозначно относящиеся к ПАК.

Молекулярная масса полученной ПАК в 3–4 раза ниже ММ продукта сополимеризации АК с ПБАТК, на что указывают данные рис. 4 и табл. 2. Это позволяет сделать вывод о том, что при полимеризации АК в присутствии ПБАТК образуется не ПАК, а сополимер БА–АК. Поскольку возникающий при фрагментации интермедиата ПБАТК радикал ПБА может войти в состав сополимера только готовым одинаковым блоком (рис. 6), сополимер БА–АК должен быть блок-сополимером.

Как известно [18], ОПЦ-полимеризация мономеров в присутствии симметричных полимерных ОПЦ-агентов, каким является ПБАТК, приводит к образованию триблок-сополимеров, на-

пример, П(БА–АК)–S–C(=S)S–П(АК–БА). В этом случае молекулярная масса сополимера должна быть больше исходного полимерного ОПЦ-агента. Однако из табл. 2 следует, что образующийся при полимеризации АК в присутствии ПБАТК блок-сополимер по молекулярной массе ниже исходного ОПЦ-агента. Аналогичный эффект наблюдался ранее [12] при исследовании полученных тем же способом одиннадцати сополимеров АК с ПБАТК различной молекулярной массы. Данные показывают, что обнаруженная закономерность носит общий характер. Единственной возможной структурой с молекулярной массой ниже исходного ПБАТК может быть только асимметричный диблок-сополимер БА–АК, содержащий короткий, олигомерный блок ПАК.

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики и доля основной и низкомолекулярной мод кривых ГПХ в зависимости от конверсии  $P$  для продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК ( $M_n = 30.4 \times 10^3$ ,  $M_w = 35.7 \times 10^3$ ,  $\bar{D} = 1.18$ )

| $P$ , % | Основная мода        |                      |           |         | Блок ПАК | Низкомолекулярная мода |                      |                      |           |         |
|---------|----------------------|----------------------|-----------|---------|----------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------|---------|
|         | $M_w \times 10^{-2}$ | $M_n \times 10^{-2}$ | $\bar{D}$ | $S$ , % |          | $M_n \times 10^{-2}$   | $M_w \times 10^{-2}$ | $M_n \times 10^{-2}$ | $\bar{D}$ | $S$ , % |
| 6.9     | 233.0                | 192.2                | 1.20      | 100     | 40.7     | –                      | –                    | –                    | –         |         |
| 14.2    | 228.6                | 191.3                | 1.20      | 100     | 39.8     | –                      | –                    | –                    | –         |         |
| 26.5    | 234.9                | 191.2                | 1.23      | 100     | 39.7     | –                      | –                    | –                    | –         |         |
| 60.0    | 220.4                | 190.0                | 1.16      | 99.5    | 38.5     | 27.0                   | 24.7                 | 1.10                 | 0.5       |         |
| 92.0    | 212.7                | 183.5                | 1.16      | 99.7    | 32.0     | 24.5                   | 20.3                 | 1.20                 | 0.25      |         |
| 98.0    | 210.7                | 187.5                | 1.12      | 97.4    | 36.0     | 30.7                   | 25.1                 | 1.22                 | 2.6       |         |

Примечание.  $S$  – доля моды, определяемая по площади пиков.



Исходя из сказанного выше, для полимеров, кривые ГПХ которых представлены на рис. 4, была рассчитана примерная молекулярная масса блока ПАК. Результаты приведены в табл. 2. Полимерный ОПЦ-агент ПБАТК имеет дисперсность  $\bar{D}$  не более 1.16, что предполагает близкие по молекулярной массе блоки данного полимера, содержащего в середине цепи тио-группу. Дополнительным подтверждением допущения являются результаты модельного эксперимента, представленные выше (рис. 6). Это позволяет считать молекулярную массу блока ПБА, входящего в состав сополимера БА–АК, как половину молекулярной массы ПБАТК. Так, по данным табл. 2 при сополимеризации ПБАТК с  $M_n = 30.4 \times 10^3$  и АК при конверсии 6.9% образуется полимер с  $M_n = 19.2 \times 10^3$ . Соответственно для блока ПБА  $M_n = 15.2 \times 10^3$ , а для блока ПАК  $M_n = 4 \times 10^3$ . Полученные таким образом расчетные значения молекулярной массы блоков представлены в табл. 2. Видно, что блок ПАК имеет низкую молекулярную массу, характерную для олигомера ( $3.9 \times 10^3$ ), которая в 2–4 раза ниже молекулярной массы соответствующих блоков ПБА.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об образовании при полимеризации АК в присутствии ПБАТК асимметричного диблок-сополимера БА–АК. Малая длина блока ПАК не приводит к заметному уширению ММР сополимера, которое определяется более высокомолекулярным узкодисперсным блоком ПБА. При получении блок-сополимера с  $M_n = 19.2 \times 10^3$  (табл. 2) величина  $\bar{D}$  меняется от 1.18 для исходного ПБАТК до 1.12 для блок-сополимера. Однако, как уже отмечено выше, отсутствие роста молекулярной массы АК с конверсией, а также тио-группы в составе полученного полимера указывает на то, что ПБАТК не участвует в полимеризации АК в качестве ОПЦ-агента.

Вывод подтверждают сравнительные данные по влиянию на полимеризацию АК низкомолекулярного ОПЦ-агента ДБТК и ПБАТК. При начальных концентрациях АК (0.38 моль/л) и ПСА (0.0009 моль/л) в отсутствие добавок скорость полимеризации АК составляет 7.7% за 6 ч, а молекулярная масса образующейся ПАК равна  $2.8 \times 10^3$ . Добавление ДБТК при тех же концентрациях АК и ПСА вызывает значительное уменьшение молекулярной массы ПАК (380) и не влияет на скорость полимеризации (выход ПАК составляет 4% за 6 ч). Подобное действие ДБТК характерно для агента передачи цепи. В то же время введение ПБАТК вместо ДБТК той же концентрации приводит к увеличению скорости полимеризации АК в 10 раз (~100% за 6 ч). При этом рассчитанное по указанной выше методике значение молекулярной массы блока ПАК (6370) того же порядка, что и значение молекулярной массы ПАК, получен-

ной в отсутствие добавок (2800). Эти данные свидетельствуют о том, что ПБАТК оказывает не типичное для передатчика цепи влияние на полимеризацию АК. Аналогичные закономерности наблюдаются и при других концентрациях компонентов.

Для объяснения механизма образования диблок-сополимера БА–АК необходимо учесть условия полимеризации АК. Процесс протекает в среде Н-донора ИПС и в присутствии радикального инициатора ДАК, т.е. в условиях, при которых возможно замещение тритиокарбонильных групп в молекулах ОПЦ-агента ПБАТК на атомы водорода растворителя ИПС путем радикально-индуцированного восстановления [21–23]. В частности, в работе [21] по данному механизму было проведено удаление концевых тритиокарбонатных групп из ОПЦ-агента  $[\text{NCCN}_2\text{-PBA-SC(=S)SC}_{12}\text{H}_{25}]$  в смеси толуол–ИПС в присутствии радикального инициатора дибензоилпероксида. ЯМР-спектры выделенных полимерных продуктов восстановления подтвердили полное удаление концевых тио-групп в полимере. При этом было высказано предположение о том, что в результате замещения образуются низкомолекулярные додецилтритиокарбонаты и дитиобензоаты. Однако наблюдаемое во всех случаях обесцвечивание растворов полимеров указывало на то, что данные низкомолекулярные продукты вступают в дальнейшие реакции с преобразованием группы  $\text{C=S}$  (благодаря которой тритиокарбонаты окрашены в желтый цвет).

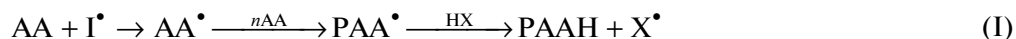
С целью уточнения роли ПБАТК в процессе полимеризации АК был проведен модельный эксперимент. Раствор ДБТК (0.0088 моль/л) с инициатором ДАК (0.0177 моль/л) в ИПС, а также раствор ДБТК и ДАК в тех же концентрациях в бензоле были прогреты при 70°C в течение 5 ч. Изначально растворы имели желтый цвет. После прогревания раствор в ИПС стал бесцветным, тогда как бензольный раствор сохранил окраску. Оба раствора после прогревания были исследованы методом жидкостной хроматографии. В первом растворе обнаружено уменьшение начальной концентрации исходного ДБТК до следовых количеств (0.8%), тогда как его содержание во втором растворе не меняется. Исследования также показали, что нагревание раствора ДБТК в ИПС без инициатора ДАК не приводит к исчезновению ДБТК. На основании приведенных данных и с учетом результатов работы [21] можно полагать, что в спиртовом растворе ДБТК имеет место радикально-индуцированное восстановление, и аналогичный процесс идет при радикальной полимеризации АК в присутствии ПБАТК в смешанном растворителе ИПС–вода. Подтверждением этого является то, что во всех случаях полимеризации АК в присутствии ПБАТК реакционная смесь те-

ряла желтую окраску, становясь бесцветной, как и в эксперименте с раствором ДБТК в ИПС.

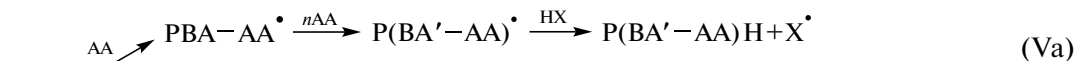
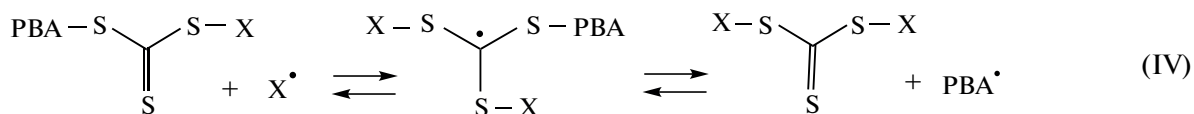
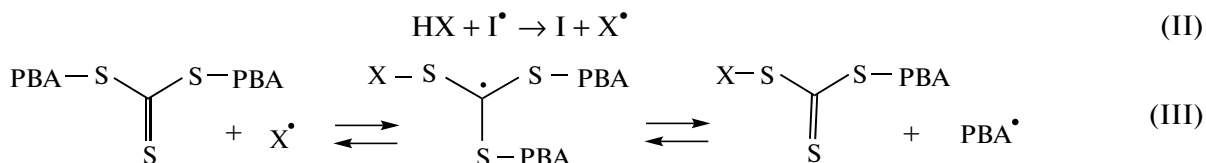
Рассмотрим возможный механизм полимеризации мономера АК в присутствии ПБАТК в ИПС с учетом реакции радикально-индуциро-

ванного восстановления тиокарбонилтиосоединений, схема которой представлена в работах [21, 22].

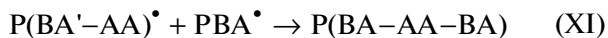
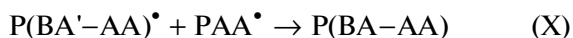
Инициирование, рост цепи ПАК и передача цепи на растворитель



### Радикально-индуцированное восстановление ПБАТК



### Обрыв цепи



Здесь  $X^{\bullet} = (CH_3)_2C(OH)^{\bullet}$ ; PBA = ПБА; PAA = ПАК; P(BA-AA) = П(БА-АК), HX = ИПС.

Реакция (I) – образование гомополимера акриловой кислоты. Она включает в себя стадию инициирования, роста цепи и ее обрыва на молекуле Н-донора (ИПС). Вторая реакция относится к взаимодействию радикала-инициатора с молекулой Н-донора (ИПС), в результате которой возникают радикалы ( $X^{\bullet}$ ), способные замещать макрорадикалы ПБА в молекуле ПБАТК. В результате из одной молекулы ПБАТК образуются два макрорадикала ПБА и низкомолекулярный тритиокарбонат (реакции (III) и (IV)). Механизм его исчезновения (вследствие которого происхо-

дит обесцвечивание реакционной смеси) не определен [21, 22].

Макрорадикалы ПБА могут вступать в конкурирующие реакции: сополимеризация с акриловой кислотой с образованием диблок-сополимера БА-АК; передача цепи на растворитель HX (ИПС) и бимолекулярный обрыв цепи.

Как следует из вышеприведенной схемы, в результате реакций бимолекулярного обрыва (VII), (IX) и (XI) должен образоваться (со)полимер с молекулярной массой в 2 раза большей, чем у исходного ПБАТК. В то же время по реакциям обрыва (VI), (VIII) и (X), а также по реакциям передачи цепи на ИПС (реакции (I) и (V)) молекулярная масса (со)полимера должна быть сопоставима с молекулярной массой ПБАТК. Это должно приводить к бимодальному ММР продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК, как это и наблюдалось в работе [21] при удалении тритиокарбонатных групп из ОПЦ-агента [NCCS<sub>2</sub>-PBA-SC(=S)SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>] в среде толуола. Однако в указанной работе было показано, что бимолекулярный обрыв макрорадикалов не способен конкурировать с радикально-индуцированным восстановлением при добавлении к толуолу более сильного передатчика цепи ИПС. Доказательством служило унимодальное ММР полученного ПБА. В нашем случае ММР сополи-

меров также имеет унимодальный характер (рис. 4 и 8). В этом случае основными конкурирующими реакциями являются взаимодействие макрорадикала ПБА с акриловой кислотой с образованием диблок-сополимера БА–АК (реакция (Va)) и передача цепи на растворитель НХ (ИПС) (реакции (I) и (Vб)). Из схемы следует, что в реакции (I) образуется гомополимер ПАК. Как было показано выше, основная мода на кривых ГПХ продукта полимеризации АК в присутствии ПБАТК относится к блок-сополимеру БА–АК (рис. 4). Наблюдаемая на рис. 4 низкомолекулярная мода, по-видимому, принадлежит гомополимеру ПАК, но она проявляется не во всех экспериментах (рис. 8). Возможность ее устранения скорее всего связана с подбором оптимального соотношения между инициатором и ПБАТК, которая будет изучена в дальнейшем.

Рассмотрим вероятность протекания основных конкурирующих реакций (Va) и (Vб). При сополимеризации ПБА с АК скорость реакции описывается уравнением  $v_{12} = k_{12} \times [\text{ПБА}^*] \times [\text{АК}]$ . Для этой пары мономеров из значений относительных активностей следует [24], что макрорадикал ПБА одинаково активен как к своему мономеру, так и к АК. Это позволяет в расчетах использовать вместо  $k_{12}$  константу скорости реакции роста цепи БА в его гомополимеризации ( $k_{11}$ ), которая равна  $2.8 \times 10^4$  л/моль с [24]. Минимальная использованная нами концентрация АК составляет 0.38 моль/л; стационарная концентрация ПБА  $\sim 10^{-8}$  моль/л [25]. В результате расчетов получаем  $v_{12} \sim 1.1 \times 10^{-4}$  моль/л с.

Известно активирующее влияние воды на полимеризацию АК [26]. В связи с этим для определения константы роста цепи по литературным данным были выбраны условия, максимально приближенные к условиям полимеризации в нашем исследовании. На основании данных работы [27], посвященной иницируемой  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при  $50^\circ\text{C}$  полимеризации АК в смеси метанола с водой разного состава, константу роста цепи  $k_p$  можно оценить как  $4 \times 10^4$  л/моль с. В соответствии с работой [28]  $k_p$  для БА при  $50^\circ\text{C}$  имеет тот же порядок ( $2.8 \times 10^4$  л/моль с). Известно также [24], что передача цепи  $S_n$  для (мет)акрилатов на низшие спирты не больше  $10^{-3}$ . Тогда скорость взаимодействия макрорадикалов ПБА и ПАК с молекулами ИПС не должна превышать  $10^{-5}$  моль/л с.

Таким образом, скорость взаимодействия макрорадикалов ПБА с мономером АК существенно выше скорости передачи цепи макрорадикалов ПБА на растворитель ИПС (приблизительно на порядок). Соответственно это приводит к тому, что основным продуктом реакции полимеризации АК в присутствии ПБАТК в среде ИПС–вода является диблок-сополимер БА–АК.

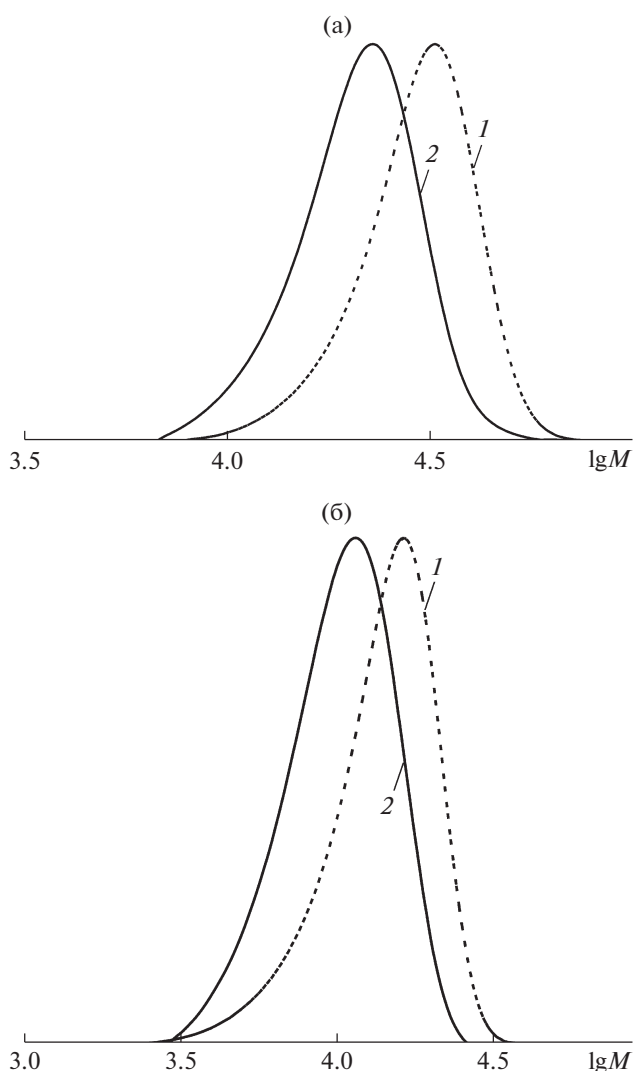
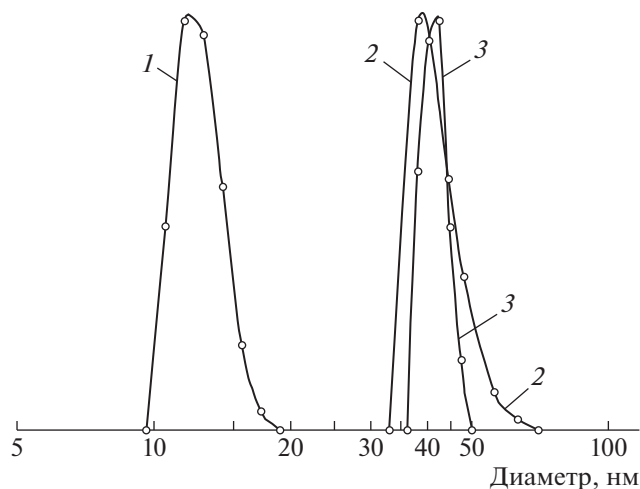


Рис. 8. Кривые ГПХ исходного ПБАТК (1) и сополимера БА–АК (2).  $M_n = 28280$  (1),  $20510$  (2) (а) и  $13110$  (б).

Предложенным методом гомофазной сополимеризации АК с ПБАТК в смешанном растворителе ИПС– $\text{H}_2\text{O}$  были синтезированы прозрачные растворы с содержанием блок-сополимера БА–АК от 10 до 35%. Полученные концентрированные растворы разбавляли смешанным растворителем необходимого состава до концентрации 2% и исследовали методом динамического светорассеяния. Было обнаружено, что растворы содержат наночастицы. На рис. 9 приведена зависимость размера частиц в 2%-ных коллоидных растворах диблок-сополимера БА–АК от содержания воды в исследуемом бинарном растворителе. Сополимер с  $M_n = 17.3 \times 10^3$  получен при полимеризации АК в присутствии ПБАТК ( $M_n = 21.2 \times 10^3$ ,  $D = 1.12$ ). Начальная концентрация компонентов,



**Рис. 9.** Распределение частиц по диаметру в коллоидном растворе сополимера БА–АК в смешанном растворителе ИПС–вода (осадитель). Содержание воды 13.4 (1), 33 (2) и 50% (3); концентрация сополимера БА–АК 2 мас. %;  $M_n = 17.3 \times 10^3$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ .

моль/л: [АК] = 3.3, [ПБАТК] = 0.0064, [H<sub>2</sub>O] = 4.59, [ИПС] = 9, [ПСА] = 0.005.

Как следует из рис. 9, при повышении содержания воды (осадителя для ПБА) в смешанном растворителе от 13.4 до 50% диаметр частиц увеличивается от 11.7 до 42.6 нм. Это свидетельствует о том, что размер частиц в коллоидном растворе блок-сополимера БА–АК зависит от растворимости ядрообразующих блоков ПБА. Данные рис. 9 также показывают, что коллоидные растворы содержат один тип наночастиц с узким распределением по размеру. Чтобы убедиться в том, что обнаруженные частицы не образованы макромолекулами ПАК, были исследованы растворы ПАК с  $M = 2.8 \times 10^3$  в смешанном растворителе ИПС–вода с разным содержанием воды. Было обнаружено, что растворы ПАК при концентрации воды меньше 35%, содержали частицы, размер которых не превышал 1–5 нм, т.е. размер отдельных макромолекул. При содержании воды в смешанном растворителе 35% и выше наблюдались частицы размером 300–400 нм. В коллоидных растворах блок-сополимера БА–АК частицы указанного размера обнаружены не были.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование при синтезе блок-сополимера БА–АК из ПБАТК и АК смешанного растворителя (2-пропанол–вода), термодинамическое качество которого к одному из блоков сополимера ухудшается от хорошего растворителя во время синтеза до осадителя при нормальных условиях (вблизи предела растворимости), дает возможность получать коллоидные

растворы с диаметром частиц блок-сополимера 10–100 нм. Коллоидный раствор блок-сополимера БА–АК, полученный гетерофазным методом в аналогичной среде с применением ОПЦ-агента на основе ПАК, содержит наночастицы диаметром более 200 нм [29]. В отличие от гетерофазного в предлагаемом способе получения коллоидного раствора реакционная среда в условиях синтеза лиофильна как к полимерному ОПЦ-агенту, так и к образующемуся второму блоку блок-сополимера. Это устраняет необходимость применения стабилизатора во время синтеза и потенциально позволяет путем предварительного подбора растворителя для блоков синтезируемого сополимера при нормальных условиях направленно задавать структуру мицеллы, заранее определяя, какие из блоков будут образовывать ядро, а какие – оболочку частицы.

Предложен механизм образования узкодисперсного диблок-сополимера бутилакрилата с акриловой кислотой, в соответствии с которым полимерный ОПЦ-агент, вступая в реакцию радикально индуцированного восстановления с растворителем 2-пропанолом, генерирует макро-радикалы полибутилакрилата, в результате взаимодействия которых с акриловой кислотой образуется узкодисперсный диблок-сополимер.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canning S.L., Smith C.N., Armes S.P.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 1985.
2. *McCormick C.L., Lowe A.B.* // *Acc. Chem Res.* 2004. V. 37. № 5. P. 312.
3. *Chaudhuri R.G., Paria S.* // *Chem. Revs.* 2012. V. 112. P. 2373.
4. *Warren N.J., Armes S.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 10174.
5. *He W.D., Sun H.L., Wan W.M., Pan C.Y.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 9. P. 3358.
6. *Pei Y., Thurairajah L., Sugita O.R., Lowe A.B.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 1. P. 236.
7. *Pei Y., Noy J.M., Roth P.J., Lowe A.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2015. V. 53. № 20. P. 2326.
8. *Derry M.J., Fielding L.A., Armes S.P.* // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 3054.
9. *Zhou H., Liu C., Gao C., Qu Y., Shi K., Zhang W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2016. V. 54. № 11. P. 1517.
10. *Gao C., Zhou H., Qu Y., Wang W., Khan H., Zhang W.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 10. P. 3789.
11. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
12. *Shushunova N.Yu., Troitskii B.B., Chesnokov S.A., Kovylyna T.A., Arsenev M.V., Konev A.N., Zakharina M.Yu., Fedyushkin I.L.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 10. P. 1667
13. *Lee Albert W.M., Chan W.H., Wong H.C.* // *Synth. Commun.* 1988. V. 18. № 13. P. 1531.

14. *Vasilyeva E.V., Kopylova N.A., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D.* // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 9–10. P. 491.
15. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
16. *Алексеев В.Ф.* // Журнал Русского химического общества. 1877. Т. 9. С. 208.
17. *Stockmayer W.H., Fixman M.* // *J. Polym. Sci.* С. 1963. № 1. P. 137.
18. *Черникова Е.В.* Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МГУ, 2010.
19. *Kuchta F.D., Herk A.M., German A.L.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 10. P. 3641.
20. *Ahmad N.M., Heatley F., Lovell P.A.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 2822.
21. *Chong J.K., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 13. P. 4446.
22. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Polym. Int.* 2011. V. 60. № 1. P. 9.
23. *Perrier S.* // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 19. P. 7433.
24. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
25. *Odian G.* // *Principles of Polymerization*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.
26. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
27. *Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Е., Лескано Брито М., Раймонт Ж., Гвоздецкий А.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
28. *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization* / Ed. by *Nicolay V. Tsarevsky, Brent S. Sumerlin*. Dallas: The Royal Society of Chemistry, 2013.
29. *Chernikova T.V., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Nasimova I.R., Kozhunova E.Yu., Bolshakova A.V., Tolkachev A.V., Serkhacheva N.S., Zaitsev S.D., Prokopov N.I., Zezin A.B.* // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 6. P. 547.