

УДК 541.64:543.422.27

ПОВЕДЕНИЕ СПИНОВОГО ЗОНДА ТЕМПО В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. Т. С. Янкова^{а, *}, Н. А. Чумакова^{а, б}, П. М. Недорезова^б, О. М. Палазник^б, А. И. Кокорин^{б, с, д}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
11999 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^сРоссийский экономический университет им. Г.В. Плеханова
115054 Москва, Стремянный пер., 36, Россия

^дНаучно-образовательный центр инфохимии Университета ИТМО
191002 Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, Россия

*e-mail: Yankovats@my.msu.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 23.04.2024 г.

Принята в печать 07.05.2024 г.

Изучена подвижность спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в нанокompозитах на основе изотактического полипропилена с одностенными углеродными нанотрубками, а также молекулярная подвижность полимера вблизи них. Содержание нанотрубок в композите варьировалось от 1.2 до 38.5 мас. %. Образцы полипропилена без добавки одностенных углеродных нанотрубок и со степенями допирования до 8% продемонстрировали одинаковую вращательную подвижность зондов в исследованном интервале температуры от 105 до 405 К, что свидетельствует о локализации зондов в основной массе полимерных цепей, непосредственно не контактирующих с носителем. Для образца с максимальной степенью допирования 38.5% выявлена агломерация зондов и снижение их подвижности, что, видимо, связано с большим объемным вкладом межфазных областей полимеров вблизи нанотрубок, т.е. подвижность полимера вблизи нанотрубок значительно снижена.

DOI: 10.31857/S2308112024010081 EDN: NKTOQY

ВВЕДЕНИЕ

Введение в полимерную матрицу различных наполнителей считается одним из наиболее эффективных способов модификации свойств материала. Большое внимание здесь уделяется созданию полимерных нанокompозитов с применением функциональных нанонаполнителей и полиолефинов [1–3], что позволяет повысить термостойкость материала, усилить его электрофизические, механические, барьерные характеристики и т.д. Особый интерес представляют наночастицы с анизотропной структурой, например углеродные нанотрубки. Такие частицы обладают высокой электро- и теплопроводностью, механической прочностью, способны существенно улучшить свойства композиционных материалов на их основе [4–6].

Одним из наиболее эффективных путей создания новых полимерных композиций является их получение полимеризацией *in situ* с применением эффективных катализаторов полимеризации олефинов [7–9]. Метод получения композиций путем закрепления катализатора на поверхности наполнителя способствует невалентным взаимодействиям между растущими молекулами полимера и наполнителем. Это может влиять на структуру межфазного слоя полимера, признаки которого отличаются от свойств полимера в объеме, что должно отражаться и на характеристиках синтезированных композиций [10]. Особенно заметным может быть влияние межфазного слоя для материалов, отличающихся высоким содержанием наполнителя.

В работе [6] предложен способ получения композиций полипропилена с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) полимеризацией

in situ и изучены свойства синтезируемых материалов. Показано, что при повышении концентрации ОУНТ в композитах наблюдается некоторое снижение эффективности наполнителя как ингибитора термоокисления. Было сделано предположение, что возможными причинами является как увеличение агломерации частиц наполнителя, так и снижение молекулярной подвижности полипропилена (ПП) вблизи поверхности ОУНТ. Вероятно, у поверхности нанотрубок в таких композитах образуется межфазный слой из полимерных цепей, затрудняющий доступ радикалов к наполнителю [11]. Ранее такое предположение было выдвинуто в работе [12] при исследовании термоокисления ПП в композициях с графеновыми нанопластинами.

Для изучения природы слоя полимера на поверхности носителя необходимо исследовать свойства материала на молекулярном уровне. Одним из методов может быть спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда. Метод спинового зонда для изучения полимеров и материалов на их основе широко используется в наше время [13–22]. Этот высокочувствительный метод позволяет характеризовать локальные свойства диамагнитного материала вблизи спинового зонда, его полярность, микровязкость и др.

В настоящей работе приведены результаты изучения методом спинового зонда нанокompозитов на основе изотактического полипропилена с одностенными углеродными нанотрубками, полученными полимеризацией *in situ*, в широком интервале их концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ОУНТ “Tuball™” фирмы “OCSiAl” (Люксембург) с величиной удельной поверхности 395 м²/г, диаметром 1.4 ± 0.1 нм, длиной более 5 мкм и чистотой более 90 мас. %.

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилен по методу, описанному в работах [23, 24]. Применяли металлоценовый катализатор *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂, обладающий высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена и обеспечивающий получение изотактического ПП с высокой молекулярной массой [25]. Полимеризацию пропилена осуществляли при температуре 60°С и давлении около 2.5 МПа в стальном реакторе объемом 200 см³, снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об./мин). Суспензию порошка ОУНТ в толуоле обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, добавляли нужное количество метилалюмоксана и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Далее

суспензию вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали катализатор. После окончания полимеризации порошок композиционного материала выгружали из реактора, отмывали от остатков компонентов каталитической системы и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°С.

ИК-спектры образцов изотактического ПП и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных горячим прессованием, регистрировали на спектрометре “Tensor 27 FT-IR” фирмы “Bruker”. Стереорегулярность изотактического ПП (макротактичность) определяли по соотношению значений оптической плотности полос поглощения при 973 и 998 см⁻¹, характеризующему долю пропиленовых звеньев в изотактических последовательностях длиной более 11–13 мономерных единиц [26].

Теплофизические характеристики (температура и энтальпии плавления и кристаллизации) нанокompозитов устанавливали по методу дифференциальной сканирующей калориметрии. ДСК-термограммы снимали на калориметре ДСК-204 F1 фирмы “Netzsch” (Германия) в диапазоне температуры 30–190°С при скорости нагревания–охлаждения 10°С/мин в атмосфере аргона. Степень кристалличности *K* (%) находили по формуле $K = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100$. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% принимали равной $\Delta H_0 = 165 \pm 18$ Дж/г [27].

Рентгеновскую дифракцию образцов полимеров и композитов исследовали на дифрактометре “Дрон-2” (CuK_α-излучение). Степень кристалличности определяли как соотношение интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности спектра.

Характеристики полученных композитов ПП–ОУНТ представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что все образцы обладают высокой температурой плавления $T_{пл}$ полипропиленовой матрицы (158–162°С) и высоким значением макротактичности (88–90%), что указывает на достаточно высокую стереорегулярность ПП в композитах. Степень кристалличности полипропилена по ДСК, и определенная методом РСА, составила 54–58% и 63–64%, соответственно. Увеличение концентрации наполнителя способствует уменьшению $T_{пл}$ и увеличению температуры кристалличности $T_{кр}$ полимерной матрицы. Это свидетельствует о том, что наполнитель оказывает нуклеирующее действие на полимер, приводя к уменьшению размера и степени совершенства кристаллитов ПП.

В работе использовали спиновый зонд 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) производства “Sigma Aldrich”. Этот небольшой компактный

радикал имеет форму, близкую к сферической, и, как ожидается, легко проникнет и будет локализован во всех областях полимерной матрицы, в том числе в слоях, прилегающих к нанотрубкам. Зонды вводили в композитный материал диффузией из газовой фазы. Навеску материала выдерживали в закрытом сосуде с избытком ТЕМПО в течение нескольких суток. Некоторые образцы затем оставляли на воздухе для уменьшения количества зонда, которое, как и равномерность распределения зондов в материале, контролировали по спектрам ЭПР. Спектры ЭПР при 295 К периодически регистрировали для каждого образца в течение 1-3-х недель до постоянства формы спектра и ширины линий.

Спектры регистрировали в кварцевых ампулах с внешним диаметром 5 мм на ЭПР-спектрометре X-диапазона “EMXplus-10/12 PX” фирмы “Bruker” (Германия), оснащенный температурным контроллером продувочного типа. Мощность поля СВЧ составляла 0.5–1.0 мВт, амплитуда модуляции магнитного поля 0.05–0.10 мТл. Массу образцов для ЭПР-измерений уменьшали с ростом содержания нанотрубок в композите (табл. 2) ввиду снижения добротности резонатора из-за большого количества проводящего компонента в таких образцах.

Число спинов N на образец в этом ряду несколько увеличивали для достижения оптимального соотношения сигнал–шум в спектре ЭПР.

Моделирование спектров ЭПР, зарегистрированных при 105 К, осуществляли с помощью

пакета программ, разработанного проф. А.Х. Воробьевым [28]. Подробное описание программы приведено в работе [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектры изучаемых образцов, зарегистрированные при 105 К, в отсутствие подвижности молекул зондов.

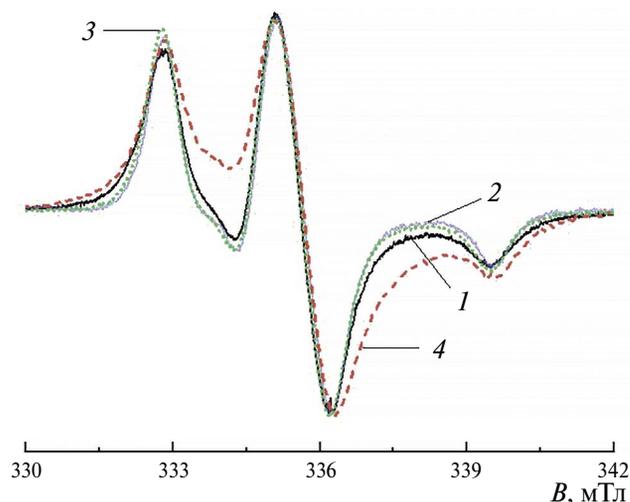


Рис. 1. ЭПР-спектры образцов, содержащих ТЕМПО, зарегистрированные при 105 К и нормированные на центральную амплитуду: 1 – чистый ПП, 2 – ПП–ОУНТ 1.2%, 3 – ПП–ОУНТ 8.0%, 4 – ПП–ОУНТ 38.5%. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Таблица 1. Свойства исследованных образцов ПП и композитов с ОУНТ

Содержание ОУНТ, мас. %	Макротаكتичность, % (D ₉₉₈ /D ₉₇₃)	T _{пл} , °С	T _{кр} , °С	Степень кристалличности, %	
				ДСК	РСА
–	90	160.9	124.0	56	58
1.2	–	162.3	131.4	58	64
2.6	88	162.5	133.1	55	63
8.0	89	160.0	134.2	54	63
38.5	–	158.4	135.1	58	–

Таблица 2. Содержание зонда ТЕМПО в образцах

Образец	Содержание ОУНТ, мас. %	Масса образца, мг	N* × 10 ⁻¹⁵ , спин/образец	N × 10 ⁻¹⁵ , спин/мг
ПП	–	13.0	2.6	0.2
ПП–ОУНТ	1.2	8.3	4.5	0.5
	2.6	7.6	3.8	0.5
	8.0	2.6	5.0	1.9
	38.5	1.0	2.9	2.9

*Точность измерения не ниже ±10%.

Во всех образцах композитов до внесения ТЕМПО сигнала ЭПР нет. Спектры образцов с добавкой ОУНТ в количестве 1.2, 2.6 и 8.0% практически совпадают в пределах погрешности измерения, спектр 1.2% на рисунке не приводится. Линии спектра индивидуального ПП имеют на 0.10–0.15 мТл большую ширину по сравнению с образцами, содержащими ОУНТ, однако они представляют собой индивидуальный спектр, что подтверждает результат моделирования спектра (рис. 2а).

Наиболее сильно уширен спектр образца композита с 38.5% ОУНТ. Моделирование показало, что такой характер сигнала нельзя объяснить только уширением линий вследствие магнитного диполь-дипольного взаимодействия спинов зондов в образце. Для удовлетворительного согласия расчетного спектра с экспериментальным необходимо учесть вклад синглетного сигнала (рис. 2б).

Магнитнорезонансные параметры расчетных спектров ЭПР-компоненты анизотропного g -фактора и анизотропной константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота ТЕМПО (параметр A) приведены в табл. 3.

Присутствие в спектре образца композита с 38.5% ОУНТ синглетного сигнала указывает на наличие в образце областей с высокой локальной концентрацией ТЕМПО. Ширина синглета (peak-to-peak, ΔB_{pp}) анизотропна, и ее среднее

значение составляет 2.1 мТл, что значительно превышает ширину обменно-суженной линии спектра монокристалла ТЕМПО [14, 30]. Таким образом, в образцах присутствуют агломераты ТЕМПО некристаллической природы. Количественная оценка концентрации локализованных спиновых зондов в данном случае не представляется возможной.

Спектры ЭПР всех приготовленных образцов были зарегистрированы в температурном интервале от 105 до 425 К с шагом 10–15 К. На рис. 3 в качестве иллюстрации приведены спектры трех образцов при шести значениях температуры.

Отметим, что спектры ЭПР для образцов ПП с добавкой ОУНТ в количестве 1.2, 2.6 и 8.0% с добавлением спинового зонда совпадают по форме линии в пределах погрешности регистрации во всем исследованном температурном диапазоне, поэтому на рис. 3 показаны только спектры для образца ПП–ОУНТ 8.0%. С помощью анализа формы линии спектров было установлено, что в образце ПП–ОУНТ 38.5% при повышении температуры вклад синглетной линии снижается. Поскольку температура стеклования исходного полипропилена составляет $T_g = 263$ К, можно заключить, что исчезновение синглета в спектре композита ПП–ОУНТ 38.5% происходит, когда полимерная матрица еще очень малоподвижна, но подвижность молекул ТЕМПО в ней уже мо-

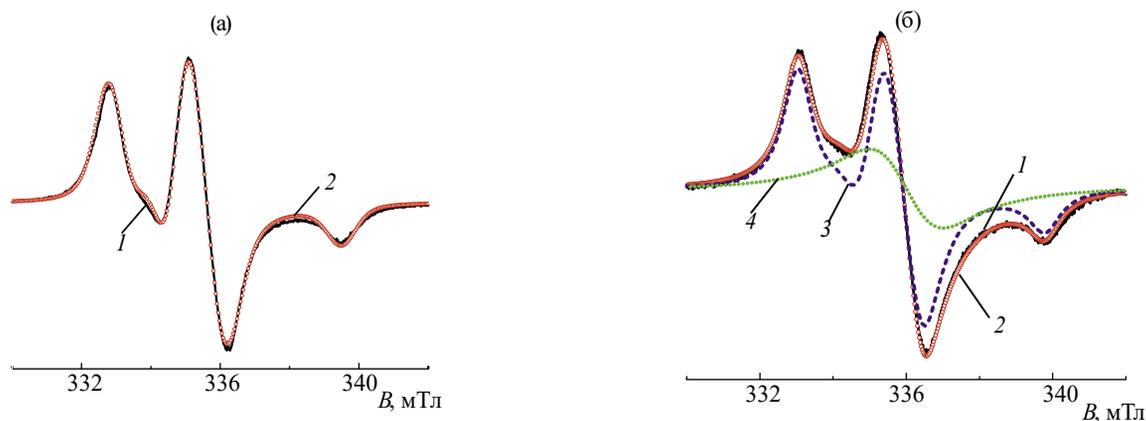


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов ПП (а) и ПП–ОУНТ 38.5% с отдельными компонентами модельного спектра (б), содержащих ТЕМПО, зарегистрированные при 105 К: 1 – эксперимент (сплошная линия), 2 – результат моделирования (кружки), 3 – триплет (пунктир), 4 – синглет (точки).

Таблица 3. Параметры, использованные при расчете ЭПР-спектров

Образец	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} , мТл	A_{yy} , мТл	A_{zz} , мТл	Доля, %
ТЕМПО–ПП	2.0093	2.0058	2.0019	0.75	0.54	3.34	100
ТЕМПО–ПП–ОУНТ 38.5% (триплет)	2.0093	2.0058	2.0019	0.75	0.54	3.34	77
ТЕМПО–ПП–ОУНТ 38.5% (синглет)	2.00386	2.00386	2.00386	–	–	–	23

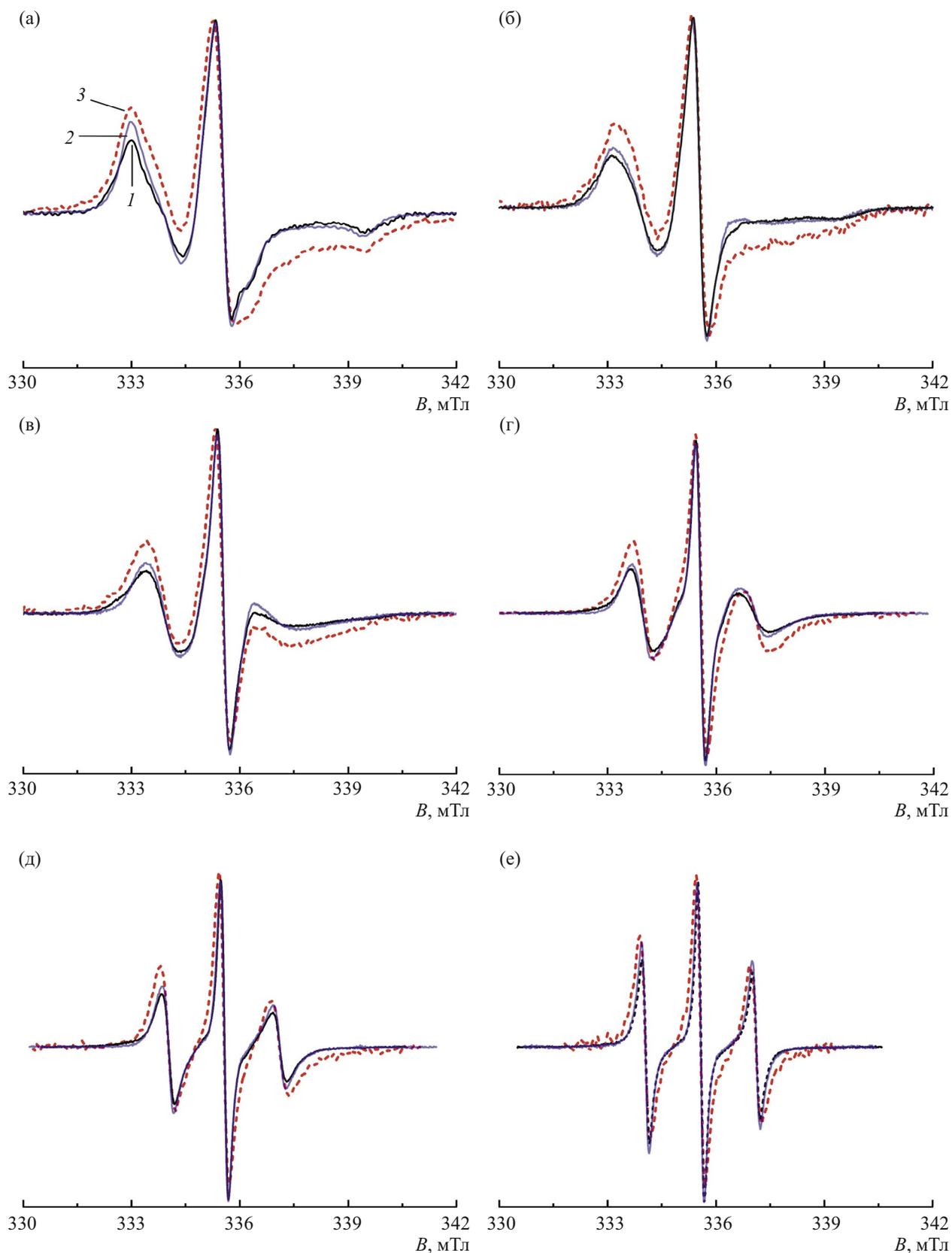


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов чистый ПП (1), ПП–ОУНТ 8.0% (2) и ПП–ОУНТ 38.5% (3), содержащих ТЕМПО, при температуре 170 (а), 198 (б), 225 (в), 295 (г), 335 (д) и 385 К (е). Спектры нормированы на амплитуду центральной компоненты.

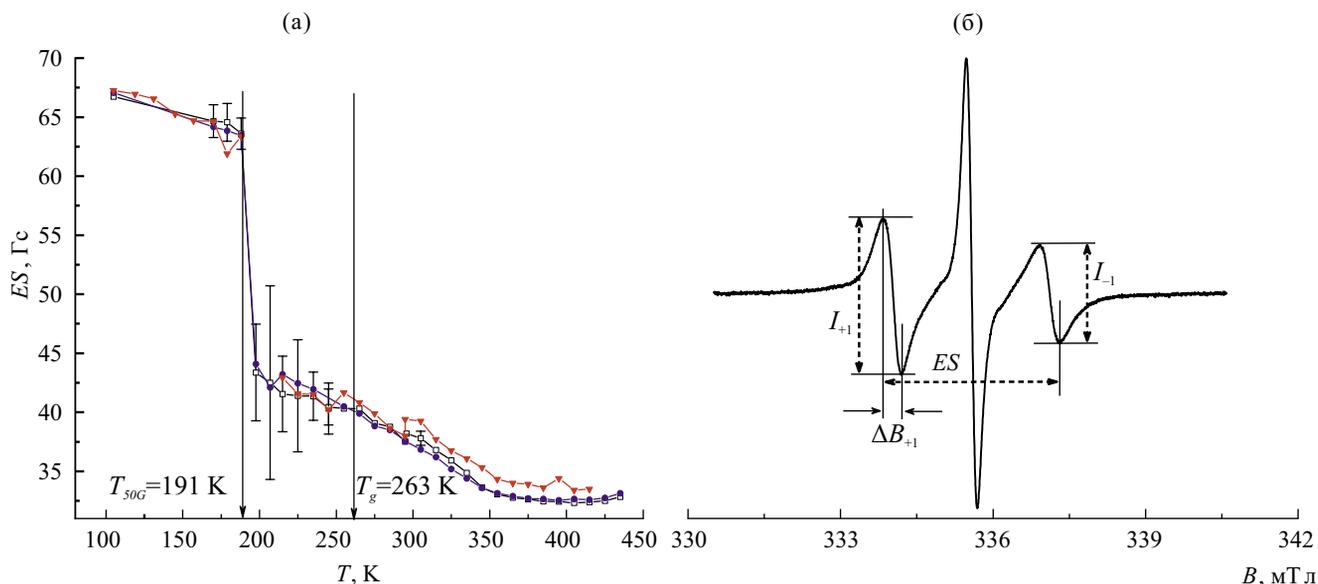


Рис. 4. а – Температурная зависимость величины ES , определенная из ЭПР-спектров образцов чистый ПП (1), ПП–ОУНТ 8.0% (2) и ПП–ОУНТ 38.5% (3), содержащих ТЕМПО; большие величины погрешностей определения ES при температуре 190–250 К связаны с пологой формой спектральных линий в данном температурном интервале, при остальных значениях температуры ES измеряется с точностью ± 0.01 мТл. б – Параметры спектра ЭПР, используемые для получения характеристик вращательной подвижности.

жет реализоваться, и агрегаты, наблюдаемые при 105 К, начинают разрушаться.

На рис. 4а продемонстрирована температурная зависимость расстояния между крайними компонентами спектров (*extrema separation* – ES или $2A_{zz}^*$; рис. 4б) для трех образцов.

Данный параметр для замороженного образца (в “жестком пределе”) соответствует величине $2A_{zz}$. ES часто используется для качественной характеристики подвижности нитроксильных спиновых зондов [17, 21–22]. Чем меньше величина ES , тем более подвижны парамагнитные молекулы, а резкий скачок величины ES вблизи $T_{5\text{мТл}}$ (температура, при которой $ES = 5$ мТл) обусловлен чувствительностью формы линии спектра нитроксила к его вращательной подвижности в данном интервале температуры. Величина $T_{5\text{мТл}}$ коррелирует с температурой стеклования полимера, однако эта корреляция нелинейна [17].

Таким образом, можно заключить, что вращательная подвижность радикалов, оцененная по величине ES , во всех изученных образцах близка. По-видимому, данный результат обусловлен равномерным распределением зондов в композитных образцах, а значит радикалы в основном “чувствуют” подвижность полимерной матрицы вдали от нанотрубок. Тем не менее видно, что в композите ПП–ОУНТ 38.5% в области температуры выше 300 К зонды несколько заторможены. Важно, что величина ES не является ис-

черпывающей характеристикой формы спектра ЭПР. Рассмотрим спектры при 295 К на рис. 3. Так, величины ES для всех трех спектров совпадают, в то время как форма линии спектра образца, содержащего 38.5% допанта, существенно отличается от формы двух других образцов. Возможно, увеличение “крыльев” спектральных компонент свидетельствует о наличии значительного распределения радикалов по вращательной подвижности в образце 38.5%. Такое распределение наблюдалось ранее для других полимеров [31], т.е. спектр ЭПР в данном случае является суммой спектров зондов, находящихся в областях полимера, отличающихся плотностью упаковки полимерных цепей.

Другая известная характеристика вращательной подвижности зондов – это время вращательной корреляции, величину которого определяют из спектров ЭПР по формуле [15, 33]

$$\tau_c = 6.65 \times 10^{-10} \Delta B_{+1} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right), \quad (1)$$

где ΔB_{+1} – ширина линии (peak-to-peak) низкочастотной компоненты (Гц), I_{+1} и I_{-1} – амплитуды низкочастотной и высокочастотной компонент спектра ЭПР соответственно. Эти характеристики спектра показаны на рис. 4б. Формула (1) дает истинное время вращательной корреляции только в диапазоне времен корреляции $5 \times 10^{-11} < \tau_c <$

$< 1 \times 10^{-9}$ с, в условиях изотропного вращения спинового зонда. В интервале $1 \times 10^{-9} < \tau_c < 5 \times 10^{-9}$ с правую часть уравнения (1) используют как эффективное время вращательной корреляции τ_c^* [32]. Величина τ_c^* не является истинным временем корреляции, однако, она в определенной степени характеризует подвижность зонда.

На рис. 5 показана температурная зависимость эффективного времени вращательной корреляции, рассчитанного по формуле (1), для образцов трех композитов в интервале температуры 335–405 К; также приведены спектры ЭПР, соответствующие крайним точкам этого температурного диапазона.

Судя по форме спектра, в нижней части температурного интервала вращение зондов уже не является изотропным, поэтому рассчитанное значение времени корреляции следует считать эффективной величиной. Видно, что величины τ_c^* зондов в образцах с разным содержанием наполнителя совпадают в пределах погрешности определения. Только в данном случае эта харак-

теристика не так чувствительна к вращательной подвижности зондов, как *ES*.

На основании полученных результатов можно сделать следующее предположение. Константа распределения парамагнитных молекул между нанотрубками и полипропиленом значительно больше единицы и имеет сильную температурную зависимость. Значит часть зондов сорбируется на трубки или находится вблизи них, причем количество таких зондов уменьшается при повышении температуры. В образце, содержащем 38.5% ОУНТ, объемный вклад межфазных областей полимеров вблизи нанотроек значительно больше, чем в менее допированных образцах. По этой причине в данном образце наблюдается эффективное торможение радикалов. На самом деле, наблюдаемый эффект связан с изменением распределения зондов между пристеночными областями и основной массой полимера. Таким образом, можно заключить, что области полимера вблизи нанотроек значительно менее подвижны, чем основная масса полимерных цепей.

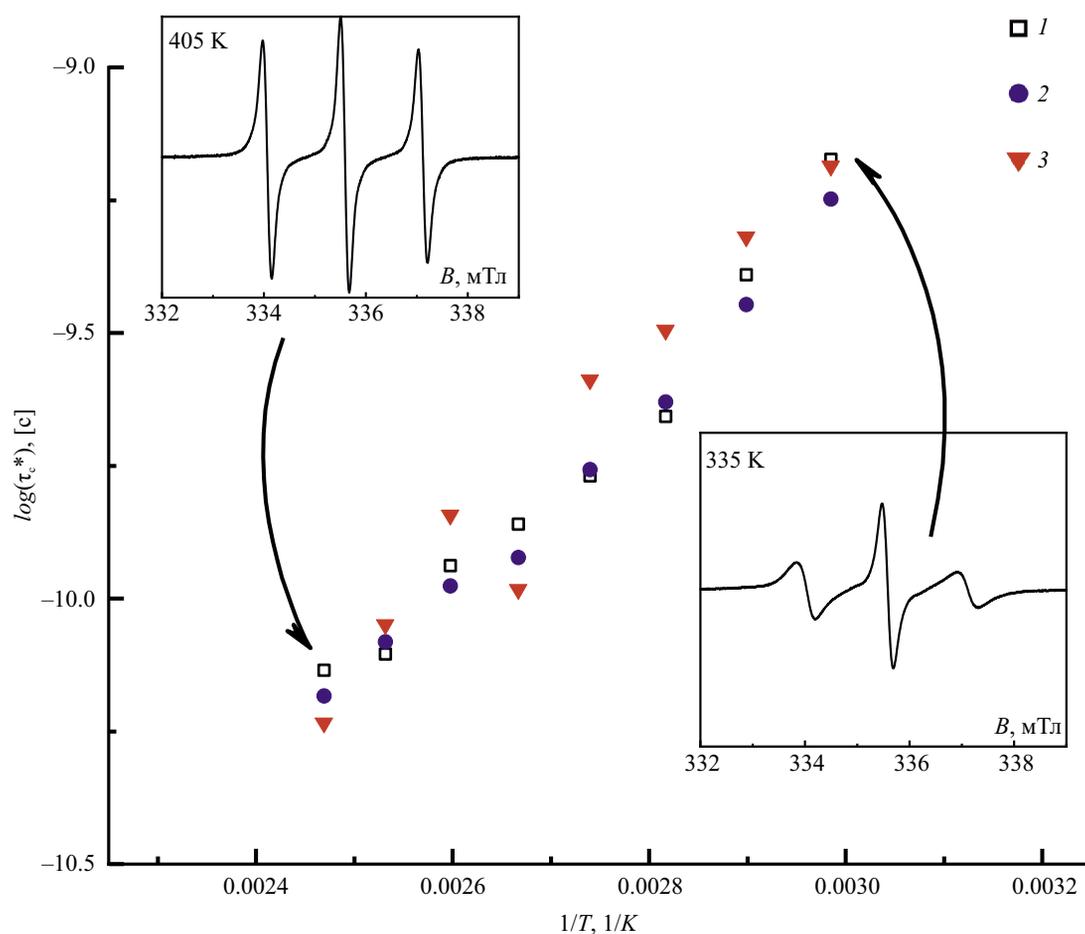


Рис. 5. Эффективные времена вращательной корреляции ТЕМПО в интервале температуры 335–405 К для образцов чистый ПП (1), ПП–ОУНТ 8.0% (2) и ПП–ОУНТ 38.5% (3). На вставках показаны ЭПР-спектры для образца ТЕМПО–ПП при разных значениях температуры; спектры нормированы на двойной интеграл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование нанокомпозитов на основе изотактического ПП с одностенными углеродными нанотрубками методом спинового зонда позволяет сделать вывод, что подвижность основной массы полимерных цепей, непосредственно не контактирующих с носителем, не отличается от подвижности чистого полипропилена в широком интервале температуры. В то же время подвижность полимера вблизи нанотрубок значительно снижена. Образование малоподвижного полимерного слоя вокруг частиц носителя, по-видимому, является причиной снижения эффективности наполнителя как ингибитора термоокисления при высоком содержании одностенных углеродных нанотрубок.

Авторы выражают благодарность В.Г. Крашенникову за ИК- и ДСК-измерения образцов композитов.

Работа выполнена при поддержке программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. ЭПР-исследования проведены в рамках Госзадания “Кинетика и механизм фотохимических, криохимических и каталитических процессов, создание новых материалов и технологий на базе молекулярно-организованных систем” (№ ААА-А-А21-121011590090-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soni S.K., Thomas B., Kar V.R.* // Mater. Today Comm. 2020. V. 25. P. 101546.
2. *Bee S.-L., Abdullah M.A.A., Bee S.-T., Sin L.T., Rahmat A.R.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 85. P. 57.
3. *Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 6515.
4. *Huang C.-L., Lou C.-W., Liu C.-F., Huang C.-H., Song X.-M., Lin J.-H.* // Appl. Sci. 2015. V. 5. P. 1196.
5. *Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S.-J., Lee W. R.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21, P. 11.
6. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krasheninnikov V.G., Monakhova T.V., Arbuзов A.A.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. P. 161.
7. *D'yachkovskii F.S., Novokshonova L.A.* // Russ. Chem. Rev. 1984. V. 53. P. 117.
8. *Koval'chuk A.A., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshv A.M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 3149.
9. *Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krasheninnikov V., Shevchenko V., Arbuзов A.* // Polym. Eng. Sci. 2018. V. 58. P. 1461.
10. *Irzhak V.I.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. P. 51.
11. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Krasheninnikov V.G.* // Polymer Science A. 2023. V. 65. P. 396.
12. *Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polschikov S.V.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 156. P. 59.
13. *Вассерман А.М., Барашкова И.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. V. 19. P. 820.
14. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
15. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
16. *Yushkina T.V., Kovarskiy A.L., Kasparov V.V., Tihonov A.P.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. P. 44.
17. *Advanced ESR Methods in Polymer Research* / Ed. by S. Schlick. Hoboken: Wiley, 2006.
18. *Likhtenshtein G.I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A.I., Tamura R.* Nitroxides. Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science. Weinheim: Wiley, 2008.
19. *Likhtenshtein G.I.* Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments / Publisher Springer Cham, V. 292. 2020.
20. *Uddin M.A., Yu H., Wang L., Naveed K. ur R. Haq F., Amin B.U., Mehmood S., Nazir A., Xing Y., Shen D.* // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. P. 1924.
21. *Švajdenková H., Bartoš J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2009. V. 47. P. 1058.
22. *Švajdenková H., Šauša O., Adichtchev S.V., Surovtsev N.V., Novikov V.N., Bartoš J.* // Polymers (Basel). 2021. V. 13. P. 1.
23. *Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Schegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M.* // Polymer Science A. 2004. V. 46. P. 426.
24. *Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshv A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. P. 904.
25. *Spaleck W., Kueber F., Winter A., Rohrmann J., Bachmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
26. *Kissin Y.V.* Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. New York: Springer, 1985.
27. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982.
28. <https://www.chem.msu.ru/rus/lab/chemkin/ODF3/>
29. *Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A.* // Nitroxides – Theory, Experiment and Applications / Ed. by A.I. Kokorin. In Tech, 2012. P. 58.
30. *Лебедев Я.С., Муромцев В.И.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972.
31. *Chernova D.A., Vorobiev A.Kh.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. P. 102.
32. *Kuznetsov A.N., Wasserman A.M., Volkov A.U., Korst N.N.* // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 12. P. 103.