

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНАЗИНА КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРА

© 2024 г. О. С. Лизякина<sup>а, \*</sup>, Л. Б. Ваганова<sup>а</sup>, Д. Ф. Гришин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

\*e-mail: oksana.94.02@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 03.05.2024 г.

Принята к публикации 06.06.2024 г.

Изучены особенности радикальной полимеризации метилметакрилата с участием феназина как фотокатализатора при облучении светом УФ-диапазона. Установлено, что композиции на основе феназина позволяют не только инициировать процесс полимеризации метилметакрилата, но и в ряде случаев проводить его в контролируемом режиме. Показано, что варьируя состав каталитической системы феназин + броморганическое соединение + третичный амин, можно синтезировать полиметилметакрилат в достаточно широком диапазоне молекулярных масс, при этом полученный полимер обладает способностью к дальнейшей модификации путем блок-сополимеризации. Отличительной особенностью предложенных каталитических композиций является возможность проведения синтеза полимеров до высоких конверсий с использованием низких концентраций катализатора и без предварительной дегазации реакционной смеси.

DOI: 10.31857/S2308113924030018, EDN: LVSKRI

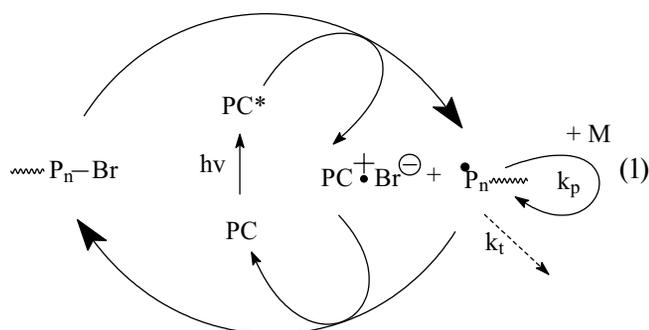
### ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация с обратимой деактивацией растущей цепи или контролируемая радикальная полимеризация за несколько десятилетий зарекомендовала себя как один из наиболее эффективных способов получения высокомолекулярных соединений с целевыми характеристиками [1–3]. Благодаря применению стабильных радикалов и их источников, комплексов переходных металлов в сочетании с галогенорганическими соединениями, а также агентов обратной передачи цепи, с использованием данной методологии возможно осуществление синтеза гомо- и сополимеров с заданными молекулярной массой, полидисперсностью, составом, архитектурой и функциональностью для широкого круга мономеров [4–7].

Несмотря на накопленный объем экспериментальных данных, интерес к указанному направлению не ослабевает и в настоящее время. При этом внимание исследователей в значительной степени сосредоточено на повышении энергоэффективности известных методик, в том числе в рамках концепции “зеленой” химии [8–10]. В этой связи особый интерес представляет замена

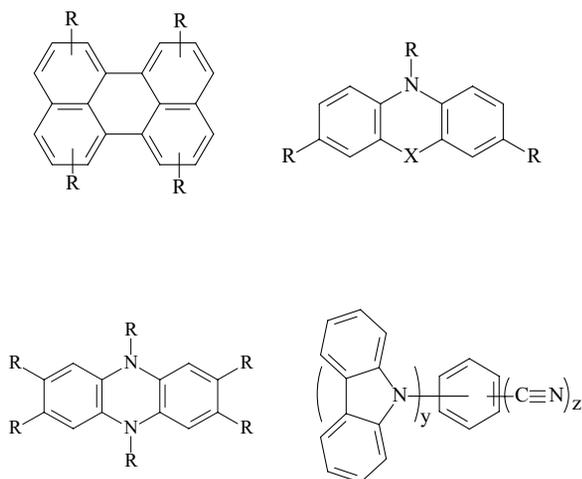
термического инициирования на инициирование светом УФ- или видимой области спектра [11, 12], а также сохранение активности каталитических систем в присутствии кислорода воздуха [13]. Неслучайно успешно реализуемая в органическом синтезе концепция фотоорганокатализа [14, 15], которая предлагает замену металлокомплексных катализаторов на органические аналоги, оказалась весьма востребованной и в рамках контролируемой радикальной полимеризации. Указанное направление в русскоязычной транскрипции получило название *безметаллической* полимеризации с переносом атома, а в англоязычной – Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization или Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (o-ATRP) [16–19].

С точки зрения механизма протекающих реакций в процессах o-ATRP стадия образования инициирующего радикала и соответственно растущего макрорадикала рассматривается с двух позиций. Первый тип (окислительный) подразумевает редокс-катализ – обратимый перенос электрона между находящимся в возбужденном состоянии фотокатализатором (и атомом галогена инициатора).



где PC – фотокатализатор,  $\sim P_n-Br$  – “спящая” цепь.

Катализаторами данного типа в процессах o-ATRP служат ароматические и гетероциклические структуры, имеющие высокие коэффициенты молярной экстинкции в области УФ-диапазона и видимого света [16–19]:

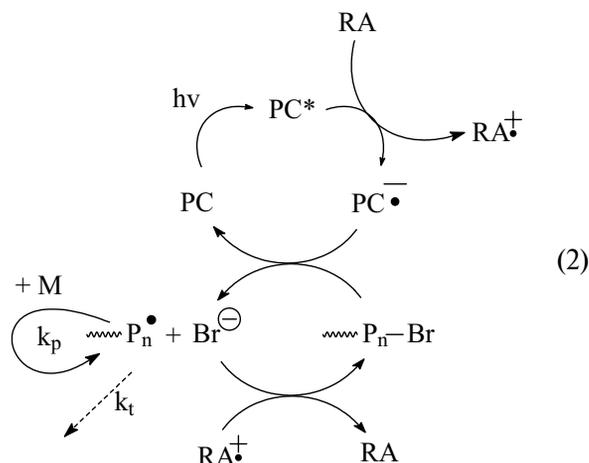


Здесь X – S, Se, Te, O; R – алкильные, арильные и другие заместители;  $y, z = 2-4$ .

Первые фотокатализаторы использовались в достаточно высоких сопоставимых с инициатором концентрациях ( $\sim 0.5-1.0$  мол. %). Последующая модификация каталитических систем путем введения донорных заместителей или расширения ароматической  $\pi$ -системы позволила сохранять эффективность катализа даже при их применении в концентрациях на уровне нескольких миллионных долей. Так, фотокатализаторы, содержащие нафтильные, дифенильные или карбазольные фрагменты, позволяют синтезировать полимеры с весьма низкой дисперсностью  $D \sim 1.1-1.3$ , однако синтезируемые полимеры характеризуются невысокой молекулярной массой – на уровне  $(10-20) \times 10^3$  [16–19].

В упрощенном виде схема второго механизма реализации o-ATRP (восстановительного)

включает последовательный перенос электронов между донором электронов и фотокатализатором, а также фотокатализатором и атомом брома инициатора, анионом брома и катион-радикалом донора электронов.

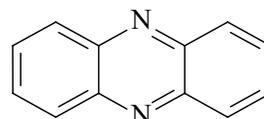


где PC – фотокатализатор,  $\sim P_n-Br$  – “спящая” цепь, RA – донор электронов.

В данном случае в качестве фотокатализаторов применяют ксантеновые красители или фотоинициаторы второго рода [16–20] в сочетании с третичными аминами. Отличительной особенностью некоторых каталитических систем такого типа, например, содержащих флуоресцеин и его производные (эозин, эритрозин и т.д.), является *толерантность к наличию кислорода* в реакционной системе.

Следует отметить, что выступать в роли фотокатализатора в условиях o-ATRP способны и другие красители [21–24]. Так, нейтральный красный и сафранин при облучении светом видимой области спектра в присутствии аминов позволяют инициировать полимеризацию метакриловых мономеров. При этом в ряде случаев наблюдать линейный рост среднечисленной молекулярной массы  $M_n$  полимеров с конверсией, сопровождающийся снижением  $D$ , удается даже без предварительной дегазации реакционной среды [24]. В результате проведенных исследований установлено, что активной формой нейтрального красного как фотокатализатора в процессах такого типа является его депротонированная форма – 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин.

Цель настоящей работы – изучение возможностей применения *незамещенного* феназина



в качестве фотокатализатора процессов о-ATRP, протекающих по механизмам окислительного и восстановительного типа, как при дегазации реакционной смеси, так и в присутствии кислорода воздуха. Исследования проводились на примере полимеризации ММА как модельного мономера при облучении светом УФ-области спектра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ММА и бензилметакрилат (БЗМА), инициаторы этил-2-бромизобутират (ЕВиб) и *трет*-бутил бромид (*t*-BuBr), а также трибутиламин ( $\text{Bu}_3\text{N}$ ) и используемые растворители очищали общепринятыми способами [25–27]. Четырехбромистый углерод ( $\text{CBr}_4$ ) и феназин – коммерческие продукты квалификации ч.д.а., использовали без дополнительной очистки. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

Для приготовления растворов при проведении полимеризации расчетные количества феназина, инициатора и амина растворяли в смеси ММА–ДМСО в объемном соотношении 1 : 1, затем помещали в стеклянные ампулы. Для освобождения от кислорода ампулу трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. После дегазации ампулу перепайвали. При исследовании полимеризации в присутствии кислорода воздуха дегазацию реакционной смеси не проводили, ампулу перекрывали резиновой септой.

В качестве источника света использованы две УФ-лампы Actinic BL TL-K 40W/10R, длина волны максимума испускания ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) ~ 365 нм. Лампы располагались параллельно друг другу на расстоянии 20 см. Ампулы с раствором помещали между лампами фотореактора на равноудаленном от них расстоянии на строго установленный период времени.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Для очистки образцов от непрореагировавших мономера, инициатора, амина и катализатора образцы многократно переосаждали из раствора в хлористом метиле в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом. После декантации осадителя полимер высушивали при пониженном давлении до постоянной массы.

Растворы для реиницирования полимеризации готовили следующим образом. Навеску полимера, полученного при фотополимеризации ММА в присутствии композиции феназин +  $\text{CBr}_4$  или феназин +  $\text{CBr}_4$  +  $\text{Bu}_3\text{N}$ , помещали в ампулу, добавляли расчетное количество феназина и амина, а также соответствующий мономер

и ДМСО. После гомогенизации раствора ампулу закрывали резиновой септой и помещали в фотореактор. Концентрация полимера составляла 50 мг/мл.

Спектры поглощения феназина и продуктов его взаимодействия с *t*-BuBr и  $\text{Bu}_3\text{N}$  фиксировали с помощью спектрофотометра “Shimadzu UVmini-1240”. Фотокатализатор растворяли в предварительно перегнанном ДМСО или этилацетате, концентрация составляла 0.017 мг/мл. Далее последовательно добавляли броморганический инициатор или амин в соотношениях, используемых в процессах полимеризации, и облучали раствор.

Анализ молекулярно-массовых характеристик гомо- и сополимеров проводили методом ГПХ [28] на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок ( $10^2$ – $10^3$ – $10^5$  Å, “Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр (“К-2301”) и УФ-детектор (“К-2501”). Элюентом служил ТГФ ( $T = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА (для дифференциального рефрактометра) и ПС (для УФ-детектора).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Фотополимеризация метилметакрилата с участием феназина и различных броморганических соединений: влияние природы инициатора*

В табл. 1 представлены результаты фотополимеризации ММА с участием феназина и ряда броморганических соединений различного состава. Процесс проводили в среде ДМСО. Установлено, что автополимеризация ММА при облучении светом УФ-диапазона характеризуется получением следовых количеств ПММА с высокой молекулярной массой. При проведении автополимеризации ММА в присутствии кислорода воздуха за 2.5 ч полимер получить не удалось (табл. 1, образцы 1 и 2).

Природа броморганического инициатора существенным образом влияет как на кинетические закономерности фотополимеризации ММА, так и на молекулярно-массовые характеристики ПММА. Так, ЕВиб практически не изменяет выход полимера по сравнению с процессами автополимеризации ММА: в отсутствие кислорода воздуха за 2.5 ч конверсия не превышает 5%. Численные значения молекулярной массы составляют несколько сотен кДа, а  $\bar{M}$  образцов ПММА остаются на уровне ~ 3. В присутствии кислорода воздуха конверсия мономера за 2.5 ч близка к нулю (табл. 1, образцы 3 и 4). В присутствии *t*-BuBr

**Таблица 1.** Полимеризация ММА с участием системы феназин–инициатор при облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм (объемное соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1)

Образец, №	Инициатор	Дегазация	Соотношение ММА : инициатор : феназин	Время, ч	Выход, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
1	–	+	100 : 0 : 0	2.5	3	1082	2.57
2		–	100 : 0 : 0	2.5	0	–	–
3	ЕViВ	+	100 : 1 : 0	2.5	5	367	2.70
4		–	100 : 1 : 0	2.5	0	–	–
5	<i>t</i> -BuBr	+	100 : 1 : 0	2.5	2	1290	3.10
6		–	100 : 1 : 0	5.0	3	385	3.50
7	СBr <sub>4</sub>	+	100 : 1 : 0	2.5	65	17	2.41
8		–	100 : 1 : 0	2.0	63	16	1.79
9	ЕViВ	+	100 : 1 : 0.01	3.0	33	75	1.76
10		–	100 : 1 : 0.01	3.5	4	72	1.97
11		+	100 : 1 : 0.1	5.0	3	18	3.04*
12		–	100 : 1 : 0.1	5.0	3	70	2.55*
13	<i>t</i> -BuBr	+	100 : 1 : 0.01	4.0	35	74	1.78
14		–	100 : 1 : 0.01	4.0	28	101	2.05
15	СBr <sub>4</sub>	+	100 : 1 : 0.01	4.0	89	38	1.63
16		–	100 : 1 : 0.01	4.0	72	47	1.67

Примечание. Плюс – полимеризация в условиях дегазации, минус – полимеризация без дегазации. \* Две моды.

в аналогичных концентрациях как в анаэробных, так и аэробных условиях полимер образуется лишь в следовых количествах (табл. 1, образцы 5 и 6).

В отличие от ЕViВ и *t*-BuBr четырехбромистый углерод способен *инициировать* фотополимеризацию ММА как при дегазации реакционной среды, так и без нее (табл. 1, образцы 7 и 8). Ранее способность СBr<sub>4</sub> к иницированию полимеризации ММА при использовании для облучения белого света была показана в работе [22].

Использование композиций на основе феназина как катализатора и указанных выше бромсодержащих соединений как источников углеродцентрированных радикалов (инициаторов) дает возможность значительно активизировать процесс полимеризации и приводит к увеличению выхода полимера (табл. 1). Так, ЕViВ в сочетании с феназином позволяет инициировать фотополимеризацию ММА в анаэробных условиях: за 3 ч конверсия достигает ~ 33%. При этом увеличение выхода ПММА сопровождается значительным снижением его ММ, что косвенно подтверждает иницирование

полимеризации именно каталитической системой феназин + ЕViВ (схема (1)). Присутствие кислорода способствует снижению выхода ПММА (табл. 1, образцы 9, 10). Значения  $\bar{D}$  образцов ПММА, полученных при использовании каталитической композиции феназин–ЕViВ, ниже, чем в случае полимеризации в отсутствие феназина.

Интересно, что увеличение концентрации феназина до 0.1 мол. % способствует снижению выхода полимера и получению образцов ПММА с бимодальным ММР (табл. 1, образцы 11, 12). Аналогичное влияние количества катализатора на кинетические закономерности процесса и характеристики полимера в условиях фотополимеризации с окислительным типом о-АТРР было показано на примере антрацена [29]. Таким образом, при повышении концентрации феназина он, или продукты его взаимодействия с броморганическими соединениями, могут принимать участие не только в стадии иницирования полимеризации, но и в различных побочных реакциях [29, 30].

Каталитические композиции феназин + *t*-BuBr или феназин + СBr<sub>4</sub> также достаточно активно

инициируют полимеризацию ММА (табл. 1, образцы 13, 14 и 15, 16). Следует отметить, что при использовании феназина в сочетании с *t*-BuVg, как и в случае описанной выше системы феназин + EBiV, и при дегазации реакционной среды, и без нее наряду с ростом выхода полимера за заданный промежуток времени наблюдается снижение численных значений его молекулярной массы. При использовании для инициирования композиции феназин + СВг<sub>4</sub> таких особенностей не обнаружено. Вне зависимости от наличия кислорода в полимеризационной системе на начальном этапе полимеризации введение феназина способствует сужению кривых ММР образцов ПММА и соответственно снижению значений  $\bar{D}$  при использовании как *t*-BuVg, так и СВг<sub>4</sub>.

Таким образом, в результате первичного скрининга процессов фотополимеризации ММА с участием феназина установлено, что совместное использование феназина и галогенсодержащих инициаторов в условиях облучения светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм позволяет инициировать полимеризацию ММА. Однако, как следует из полученных данных (табл. 1), эффективность каталитических систем феназин + броморганический инициатор в плане получения узкодисперсных полимеров по схеме с окислительным циклом о-ATRP (схема (1)) в целом невысока.

С целью разработки более эффективных каталитических систем на основе феназина данный катализатор был апробирован нами в условиях проведения полимеризации по восстановительному циклу о-ATRP (схема (2)). В качестве электронодонорной добавки использовали  $\text{Bu}_3\text{N}$ .

На рис. 1а представлены зависимости выхода ПММА от времени при синтезе полимеров с использованием каталитических композиций феназин + EBiV и феназин + EBiV +  $\text{Bu}_3\text{N}$  в полупологарифмических координатах. Установлено, что в условиях дегазации реакционной среды при инициировании полимеризации системой феназин + EBiV наблюдается индукционный период (рис. 1а, кривая 1), однако по его истечении процесс протекает до высокой конверсии (> 95%). В отсутствие дегазации реакционной смеси и период индукции, и время достижения глубоких степеней превращения увеличиваются (рис. 1а, кривая 2). При использовании для инициирования полимеризации тройной композиции феназин + EBiV +  $\text{Bu}_3\text{N}$  на начальном этапе наблюдается увеличение выхода ПММА относительно процесса без амина вне зависимости от наличия или отсутствия кислорода в реакционной среде (рис. 1а, кривые 3, 4). Период индукции при этом практически исчезает.

Введение  $\text{Bu}_3\text{N}$  оказывает заметное влияние не только на кинетические закономерности фотополимеризации, но и молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА (рис. 1б). Так, при предварительной дегазации реакционной среды значения  $M_n$  полимеров, синтезированных при использовании бинарной системы феназин + EBiV, в полученном диапазоне конверсий линейно возрастают (рис. 1б, кривая 1), что типично для полимеризации, протекающей в режиме с обратимой дезактивацией растущей цепи [3–7]. Однако значения  $\bar{D}$  образцов ПММА на протяжении всего процесса остаются относительно высокими для контролируемых процессов ( $\sim 1.8$ ). Причем численные значения молекулярной массы образцов, полученных с использованием только феназин + EBiV, в присутствии кислорода оказываются выше, чем без него (рис. 1б, кривая 2). При этом  $M_n$  с конверсией ММА увеличивается нелинейно, а значения  $\bar{D}$  также возрастают с течением времени с  $\sim 1.8$  до  $\sim 2.5$ .

Установлено, что в условиях предварительной дегазации реакционной среды введение  $\text{Bu}_3\text{N}$  способствует не только повышению общей скорости фотополимеризации ММА, иницируемой системой феназин + EBiV (рис. 1а), но и снижению численных значений ММ образцов ПММА (рис. 1б). График зависимости  $M_n$  от конверсии мономера при синтезе с использованием феназин + EBiV +  $\text{Bu}_3\text{N}$  характеризуется наличием двух участков с разным темпом увеличения молекулярной массы. Значения  $\bar{D}$ , однако, по ходу процесса остаются на уровне  $\sim 1.8$ – $1.9$ .

При инициировании полимеризации композицией [феназин + EBiV +  $\text{Bu}_3\text{N}$ ] в присутствии кислорода воздуха, как и при синтезе полимера на бинарной системе [феназин + EBiV], значения ММ оказываются выше, чем в анаэробных условиях. При этом в полученном диапазоне конверсий  $M_n$  линейно возрастает по ходу полимеризации, а значения  $\bar{D}$  не превышают 1.6.

Таким образом, система феназин + EBiV в присутствии третичного амина и без него при облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм способна инициировать полимеризацию ММА. В ряде случаев, в том числе при наличии кислорода в реакционной среде, наблюдается линейный рост  $M_n$  с конверсией мономера, являющийся одним из признаков прохождения полимеризации в контролируемом режиме [1–7]. Однако в используемых условиях, как и в целом в процессах фото-ATRP, катализируемых органическими катализаторами [16–19], активность EBiV как инициатора остается невысокой. Об этом свидетельствует наличие периода индукции (рис. 1а, кривая 1), а также существенное повышение численных значений молекулярной массы полученных образцов над значениями,

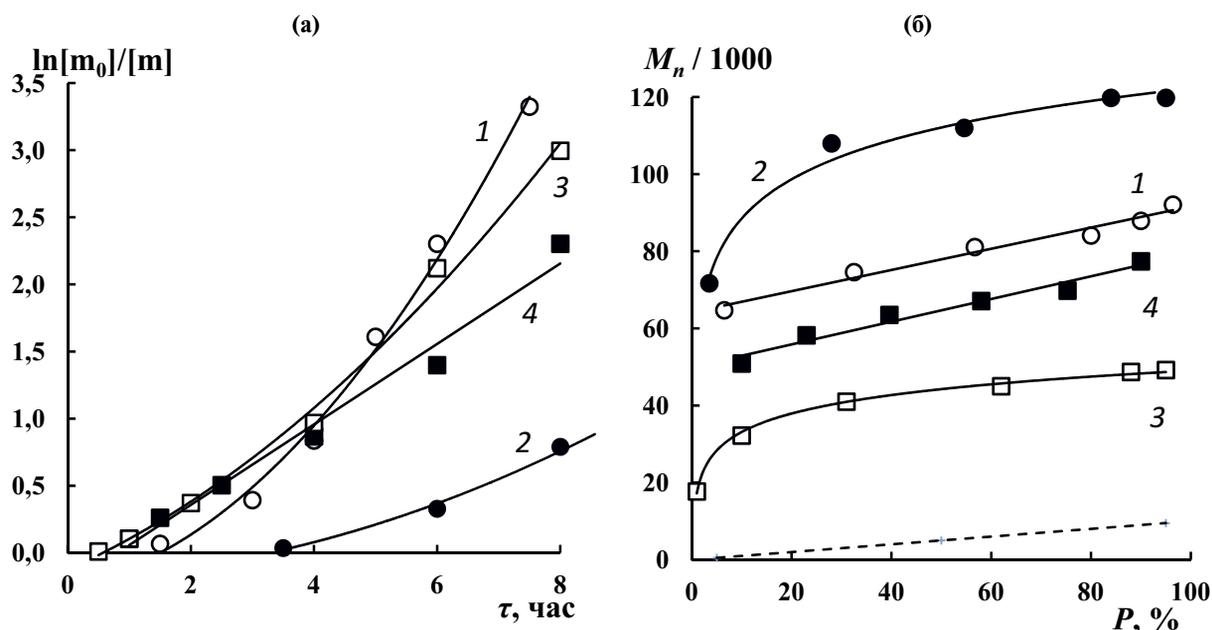


Рис. 1. Зависимость  $\ln(m_0/m)$  MMA от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА (б) от конверсии мономера. Облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм. Объемное соотношение MMA : ДМСО = 1 : 1; мольное соотношение MMA : EBiB : феназин :  $\text{Bu}_3\text{N} = 100 : 1 : 0.01 : 0$  (1, 2),  $100 : 1 : 0.01 : 0.5$  (3, 4); дегазация: 1–3 – есть; 2–4 – нет. Штриховая линия – теоретически рассчитанная  $M_n$  при концентрации EBiB 1 мол. %.

рассчитанными теоретически исходя из используемой концентрации инициатора (рис. 1б, пунктирная линия).

Как уже указывалось ранее (табл. 1), при облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм  $\text{CBr}_4$  инициирует полимеризацию MMA. Кинетические кривые полимеризации в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха практически совпадают, а конверсия за 4 ч достигает  $\sim 70\%$  (рис. 2, кривая 3). Применение *t*-BuBr также способствует инициированию процесса полимеризации MMA при УФ-облучении, однако время достижения степеней превращения на уровне 70% и выше составляет  $\sim 15\text{--}20$  ч (рис. 2, кривая 6).

Совместное использование феназина и  $\text{CBr}_4$  при облучении MMA в анаэробных условиях сокращает время достижения высоких конверсий. При этом график зависимости выхода полимера от времени облучения в полулогарифмических координатах приобретает линейный вид (рис. 2, кривая 2). Введение  $\text{Bu}_3\text{N}$  способствует дальнейшему увеличению общей скорости процесса (рис. 2, кривая 1). Конверсия MMA за 3–4 ч превышает 90% как в случае использования бинарной композиции феназин +  $\text{CBr}_4$ , так и тройной композиции феназин +  $\text{CBr}_4$  +  $\text{Bu}_3\text{N}$ . Наличие кислорода на начальном этапе приводит к некоторому снижению общей скорости фотополимеризации вне зависимости от наличия или отсутствия амина в реакционной системе (рис. 2).

Композиция феназин + *t*-BuBr также способна инициировать полимеризацию MMA в условиях УФ-облучения и при дегазации реакционной среды, и без нее (рис. 2). В присутствии фотокатализатора скорость полимеризации по сравнению с процессом с участием одного *t*-BuBr значительно увеличивается (рис. 2, кривая 5). Введение  $\text{Bu}_3\text{N}$ , как и в случае применения системы феназин +  $\text{CBr}_4$ , позволяет существенно сократить время достижения предельных степеней превращения MMA (рис. 2, кривая 4). Наличие кислорода на начальном этапе практически не оказывает влияния на кинетические закономерности фотополимеризации с участием композиции феназин + *t*-BuBr вне зависимости от наличия амина в системе.

Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА, синтезированных в условиях фотополимеризации с использованием *t*-BuBr и  $\text{CBr}_4$ , в присутствии феназина и без него резко отличаются (рис. 3–5).

Так, при проведении процесса полимеризации MMA в присутствии  $\text{CBr}_4$  или *t*-BuBr без фотокатализатора вне зависимости от дегазации реакционной среды на начальном этапе с ростом конверсии мономера наблюдается *снижение* значений  $M_n$  (рис. 3, кривые 1, 3). Численные значения молекулярной массы образцов ПММА, полученных при полимеризации в присутствии  $\text{CBr}_4$ , снижаются в течение всего процесса как в анаэробных (рис. 3, кривая 1), так и в аэробных условиях. В случае

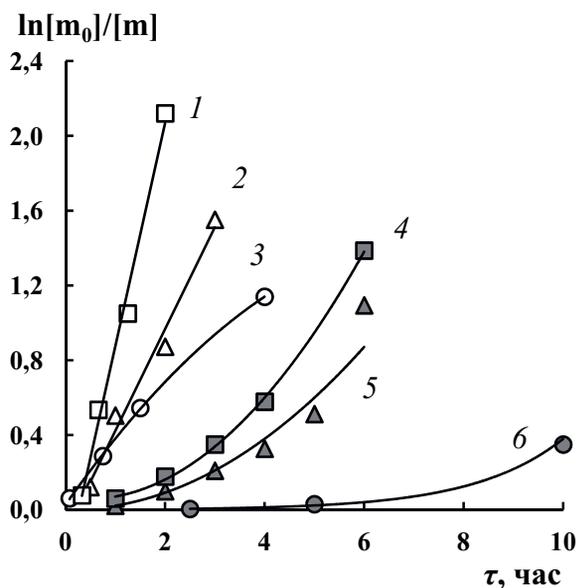


Рис. 2. Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени облучения. Облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм; объемное соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1; инициатор СВг<sub>4</sub> (1–3) и *t*-BuVg (4–6); мольное соотношение ММА : инициатор : феназин : Вu<sub>3</sub>N = 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (1–4), 100 : 1 : 0.01 : 0 (2, 5), 100 : 1 : 0.01 : 0; дегазация: 1–3 – есть; 4–6 – нет.

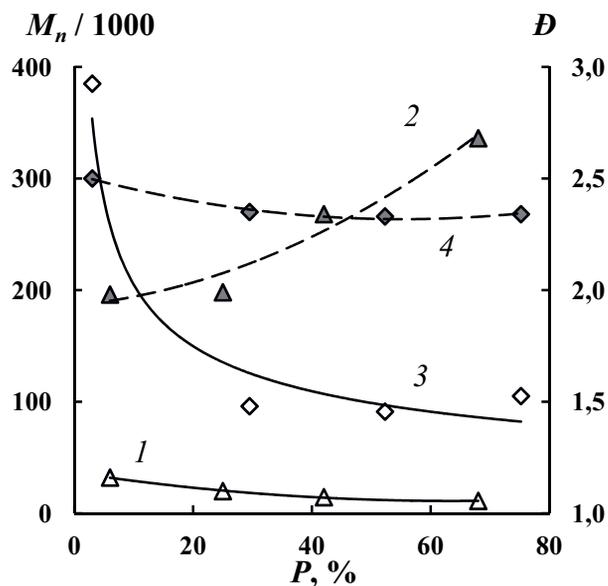


Рис. 3. Зависимости  $M_n$  (1, 3) и  $D$  (2, 4) образцов ПММА от конверсии мономера. Облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм; объемное соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1; инициатор 1 мол. % СВг<sub>4</sub> (1, 2) и *t*-BuVg (3, 4); дегазация: 1, 2 – есть, 3, 4 – нет.

применения *t*-BuVg снижение молекулярной массы наблюдается до конверсии  $\sim 40\%$ , затем значения  $M_n$  практически не изменяются ни при дегазации реакционной системы, ни в присутствии кислорода воздуха (рис. 3, кривая 3). Значения  $D$  в случае СВг<sub>4</sub> с ростом конверсии мономера увеличиваются в интервале от  $\sim 2.0$  до  $\sim 2.7$ , а при использовании *t*-BuVg остаются на уровне 2.4–2.5 (рис. 3, кривые 2, 4).

Такое изменение молекулярно-массовых характеристик, очевидно, связано с участием броморганических соединений не только в стадии иницирования полимеризации, но и в реакциях передачи цепи. Действительно, снижение  $M_n$  является следствием смещения кривых ММР в область меньших значений молекулярных масс за счет повышения вклада низкомолекулярных фракций (рис. 4). Образцы ПММА, полученные при фотополимеризации в присутствии *t*-BuVg и СВг<sub>4</sub>, унимодалы, однако закономерно характеризуются широким ММР.

Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА, полученных с использованием в качестве инициатора *t*-BuVg и СВг<sub>4</sub>, в присутствии феназина или композиции фотокатализатора с Вu<sub>3</sub>N значительно отличаются (рис. 5).

При протекании фотополимеризации ММА с участием системы феназин + *t*-BuVg в условиях

дегазации реакционной среды наблюдается линейный рост  $M_n$  образцов ПММА с конверсией мономера (рис. 5а, кривая 1). Значения  $D$  увеличиваются по ходу процесса с  $\sim 1.5$  до  $\sim 1.9$ . Причем, если синтез ПММА на указанной системе происходит в присутствии кислорода воздуха, то зависимость  $M_n$  от конверсии имеет два участка с разным темпом увеличения молекулярной массы (рис. 5а, кривая 2), а дисперсность образцов увеличивается в интервале  $\sim 1.6$ –2.4.

В случае иницирования полимеризации ММА тройной композицией феназин + *t*-BuVg + Вu<sub>3</sub>N наблюдается некоторое снижение молекулярной массы образцов по сравнению с полимерами, полученными с использованием системы феназин + *t*-BuVg. Графики зависимости  $M_n$  от конверсии для образцов ПММА, синтезированных при предварительной дегазации реакционной среды и без нее, совпадают (рис. 5а, кривые 3–4). Зависимости  $M_n$  полимеров от степени превращения мономера также имеют два участка с разными темпами увеличения молекулярной массы, однако различие между ними сглажено. Значения  $D$  вне зависимости от наличия или отсутствия кислорода на начальном этапе снижаются с ростом конверсии с  $\sim 2.0$  до  $\sim 1.5$ .

При использовании каталитических композиций феназин + СВг<sub>4</sub> и феназин + СВг<sub>4</sub> + Вu<sub>3</sub>N

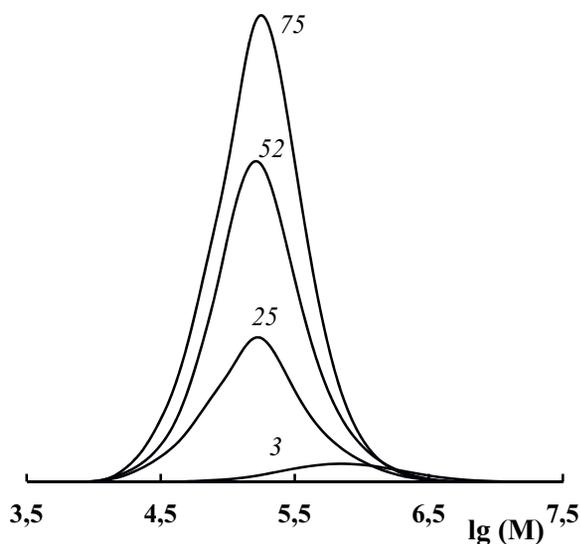


Рис. 4. Кривые ММР образцов ПММА с нормировкой на конверсию (цифры у кривых). Концентрация *t*-BuBr 1 мол.%; дегазации нет; объемное соотношение MMA : ДМСО = 1 : 1; облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм.

зависимости  $M_n$  полимерных образцов от конверсии мономера имеют линейный вид (рис. 5б, кривые 1, 3). Введение  $\text{Bu}_3\text{N}$  способствует не только увеличению скорости полимеризации, но и снижению молекулярной массы получаемого ПММА. Для процессов фотополимеризации, протекающих в присутствии кислорода воздуха, значения ММ синтезированных образцов оказываются выше как в присутствии амина, так и без

него. При этом линейный рост  $M_n$  с увеличением конверсии сохраняется (рис. 5б, кривые 2, 4).

Кривые ММР образцов ПММА, полученных с использованием систем феназин +  $\text{CBr}_4$  и феназин +  $\text{CBr}_4$  +  $\text{Bu}_3\text{N}$  как в условиях дегазации, так и без нее, унимодальны и смещаются по ходу процесса в область *бóльших* значений молекулярных масс. Параметр  $D$  при этом снижается с  $\sim 2.6$  до 1.5–1.6.

Таким образом, феназин в сочетании с броморганическими соединениями как в присутствии, так и в отсутствии третичного амина позволяет инициировать фотополимеризацию MMA. Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик полимера по ходу процесса зависят от природы инициатора и наличия кислорода в реакционной среде.

#### Постполимеризация и блок-сополимеризация с участием феназина

Способность полимера, выделенного на любой степени превращения, к реиницированию процесса является отличительной особенностью полимеризации в режиме с обратимой дезактивацией растущей цепи [1–3, 16–19]. В этой связи нами были исследованы процессы фотополимеризации MMA и бензилметакрилата, инициируемые образцами ПММА, полученными с участием каталитической системы феназин +  $\text{CBr}_4$  в присутствии и в отсутствие амина.

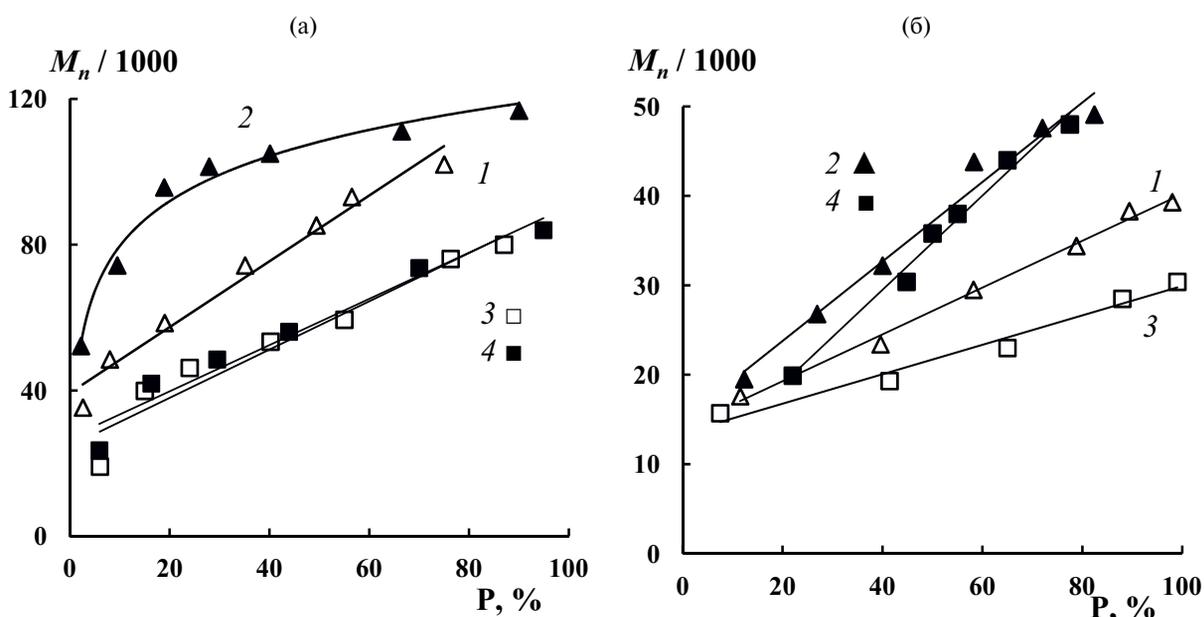


Рис. 5. Зависимости  $M_n$  (а) и  $D$  (б) образцов ПММА от конверсии мономера. Облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм; объемное соотношение MMA : ДМСО = 1 : 1; инициатор *t*-BuBr (а) и  $\text{CBr}_4$  (б); соотношение MMA : инициатор : феназин :  $\text{Bu}_3\text{N}$  = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1, 2) и 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3, 4); дегазация: 1, 3 – есть, 2, 4 – нет.

Таблица 2. Результаты постполимеризации и блок-сополимеризации.

Образец, №	Характеристики ПММА-инициатора*				Характеристики продуктов**				
	ММА : СВr <sub>4</sub> : феназин : Вu <sub>3</sub> N	P <sub>ММА</sub> , мас. %	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	D	Мономер 2	Мономер 2 : феназин : Вu <sub>3</sub> N	P <sub>M2</sub> ***, мас. %	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	D
1	100 : 1 : 0.01 : 0	58	32	2.1	ММА	100 : 0.01 : 0	10	47	2.2
2	100 : 1 : 0.01 : 0	58	32	2.1	ММА	100 : 0.01 : 0.5	30	49	1.7
3	100 : 1 : 0.01 : 0	58	32	2.1	БЗМА	100 : 0.01 : 0	7	36	2.1
4	100 : 1 : 0.01 : 0.5	85	27	1.9	ММА	100 : 0.01 : 0	11	50	1.7
5	100 : 1 : 0.01 : 0.5	85	27	1.9	ММА	100 : 0.01 : 0.5	30	56	1.6
6	100 : 1 : 0.01 : 0.5	85	27	1.9	БЗМА	100 : 0.01 : 0	4	35	2.0

Примечание.\* В анаэробных условиях, облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм в течение 2 ч и \*\* 2.5 ч. \*\*\* Конверсия добавленного мономера 2.

Установлено, что синтезированные с использованием композиций феназин + СВr<sub>4</sub> и феназин + СВr<sub>4</sub> + Вu<sub>3</sub>N образцы ПММА при добавлении новой порции мономера и облучении в присутствии фотокатализатора способны выступать в качестве макроинициаторов (табл. 2, рис. 6). Как и при фотополимеризации ММА с применением броморганических соединений, использование феназина позволяет проводить постполимеризацию ММА и его блок-сополимеризацию с БЗМА даже при отсутствии дегазации реакционной среды (табл. 2, образцы 1 и 3, 4 и 6).

Совместное использование феназина с Вu<sub>3</sub>N на стадии реиницирования способствует увеличению выхода полимерного продукта и снижению его D по сравнению с процессами с участием феназина без добавок амина (табл. 2, образцы 2 и 5). Вне зависимости от природы вводимого мономера (ММА или БЗМА), молекулярная масса продуктов реакции выше, чем молекулярная масса образцов исходного ПММА-инициатора (табл. 2).

Кривые ММР продуктов реиницированной фотополимеризации унимодальны (рис. 6). Унимодальность кривых ММР и смещение моды продуктов постполимеризации (рис. 6, кривая 4) и блок-сополимеризации (рис. 6, кривые 2–3) в область больших значений молекулярной массы свидетельствует о линейном удлинении макромолекул ПММА за счет прививки звеньев ММА или БЗМА соответственно.

Присутствие звеньев БЗМА в составе продукта блок-сополимеризации однозначно подтверждено методом гель-проникающей хроматографии с использованием УФ-детектора. Так, максимумы кривых ММР продуктов сополимеризации, полученных с применением рефрактометрического

(рис. 6, кривая 2) и УФ-детектора (рис. 6, кривая 3), совпадают. Это указывает на линейное удлинение макромолекул изначального ПММА-инициатора за счет прививки БЗМА и получение сополимера ПММА–блок–ПБЗМА.

Следует отметить, что в роли макроинициатора использованы образцы ПММА, синтезированные с участием феназин + СВr<sub>4</sub> как в отсутствие, так и в присутствии третичного амина при предварительной дегазации реакционной среды. Реиницирование полимеризации проводилось также с использованием указанных каталитических композиций в присутствии кислорода воздуха.

Таким образом, феназин при облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм выступает в качестве фотокатализатора полимеризации ММА в условиях как окислительного, так и восстановительного циклов o-ATRP.

*О схеме взаимодействия компонентов каталитической системы феназин + броморганическое соединение + трибутиламин*

Полиядерные ароматические соединения успешно зарекомендовали себя в качестве фотокатализаторов в органическом синтезе [14, 16] и сокомпонентов фотоиницирующих систем в полимеризационных процессах [16, 20, 30, 31], в том числе сопровождающихся межмолекулярным переносом электрона [20, 31–34]. За счет расширенной  $\pi$ -системы полиядерные ароматические соединения в зависимости от условий могут выступать и донорами, и акцепторами электронов. Основными факторами, определяющими заряд промежуточного иона (анион или катион), являются состав реакционной смеси и свойства

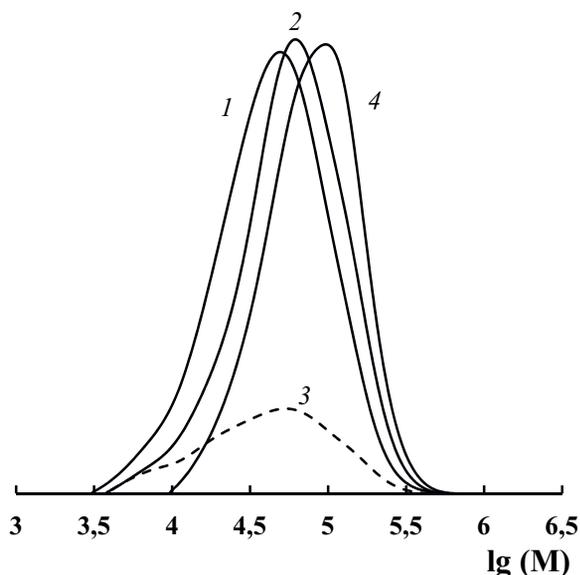


Рис. 6. Кривые ММР полиметилметакрилата (1) и продуктов его блок-сополимеризации с БЗМА (2–3; табл. 2, образец 6) и постполимеризации (4; табл. 2, образец 4). Детекторы: 1, 2, 4 – рефрактометр, 3 – УФ-детектор.

растворителя [31–33]. В процессах полимеризации сокомпоненты фотоиницирующей системы и полярность среды играют особенно важную роль, поскольку определяют природу активного центра, режим полимеризации, ее кинетические закономерности, а также некоторые свойства и характеристики синтезируемых полимеров [20, 31, 32].

Согласно полученным нами данным, при фотополимеризации ММА в исследуемых условиях феназин выступает фотокатализатором полимеризации как в присутствии третичного амина в системе, так и без него (аналогично схемам (1) и (2)). Косвенным подтверждением реализации различных окислительно-восстановительных реакций с участием феназина в присутствии одного инициатора и инициатор +  $\text{Vc}_3\text{N}$  служит изменение окраски реакционной смеси. Вне зависимости от наличия кислорода в системе растворы, содержащие феназин и используемые броморганические соединения, после облучения становились желто-оранжевыми, а в случае каталитической композиции феназин + инициатор +  $\text{Vc}_3\text{N}$  – малиновыми.

С целью исследования промежуточных редокс-состояний феназина и соответственно подтверждения его способности в используемых условиях выступать в роли и донора, и акцептора электронов, нами были изучены спектры поглощения указанного фотокатализатора с *t*-BuVg, а также с  $\text{Vc}_3\text{N}$  до и после УФ-облучения. Процесс

проводили в малополярном растворителе этилацетате как аналоге мономера и в полярном ДМСО. Полученные результаты представлены на рис. 7, 8.

В спектре поглощения феназина и в этилацетате, и в ДМСО наблюдаются два сигнала – интенсивный пик с максимумом  $\sim 240$  нм и широкая полоса с несколькими слабо разрешенными максимумами ( $\lambda \sim 340, \sim 350, \sim 365, \sim 390$  нм) в области УФ-А диапазона (рис. 7а, 7б, кривые 1). Вид спектра хорошо согласуется с известными литературными данными [35–38]. Для удобства проведения дальнейших сравнений изменений, происходящих в исследуемых системах, был выбран пик с  $\lambda \sim 365$  нм.

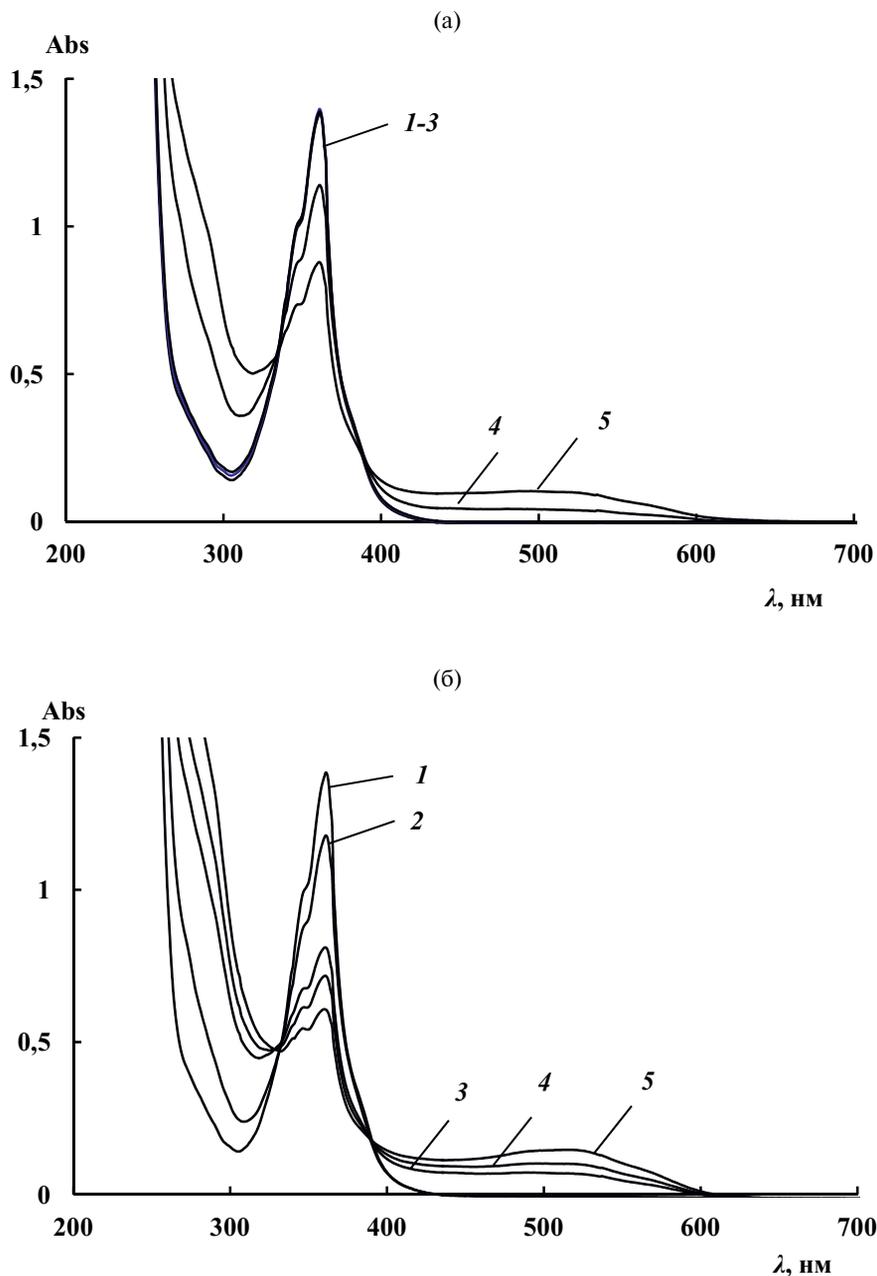
Установлено, что при облучении раствора феназина в присутствии *t*-BuVg в этилацетате в течение 0.5 ч изменения интенсивности полосы поглощения с  $\lambda \sim 365$  нм не наблюдалось (рис. 7а, кривые 1–3). Однако введение  $\text{Vc}_3\text{N}$  в раствор и дальнейшее облучение приводит к изменению вида спектра: снижению интенсивности полосы поглощения  $\lambda \sim 365$  нм, а также появлению полосы в области 280–300 нм и широкого плеча 450–520 нм (рис. 7а, кривые 3–4).

В случае облучения феназина в присутствии  $\text{Vc}_3\text{N}$  наблюдаются аналогичные закономерности: снижение интенсивности пика с  $\lambda \sim 365$  нм, которое сопровождается появлением и постепенным возрастанием интенсивности полос в области  $\sim 280$ –300 нм и  $\sim 470$ –520 нм (рис. 7б, кривые 3, 4). После добавления *t*-BuVg и облучения данные закономерности сохраняются.

При облучении феназина в присутствии *t*-BuVg в среде ДМСО в отличие от этилацетата наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения с  $\lambda \sim 365$  нм, ее уширение и постепенное смещение в длинноволновую область (рис. 8а, кривые 1, 2). После облучения в течение получаса изменение интенсивности прекращается (рис. 8а, кривые 2, 3). Введение  $\text{Vc}_3\text{N}$  в указанную выше реакционную систему и дальнейшее облучение не приводит к существенному изменению вида спектра или интенсивности полосы поглощения  $\lambda \sim 365$  нм (рис. 8а, кривые 3, 4).

В случае облучения в ДМСО феназина в присутствии  $\text{Vc}_3\text{N}$  снижение интенсивности сигнала с  $\lambda \sim 365$  нм прекращается уже через 10 мин (рис. 8б, кривые 1, 2). Однако добавление к этой смеси *t*-BuVg и последующее облучение способствуют и дальнейшему снижению интенсивности пика, и появлению новых полос в области 300–320 нм и плеча в области 400–480 нм (рис. 8б, кривые 3, 4).

Появление сигналов  $\sim 450$  и  $\sim 520$  нм в спектрах поглощения свидетельствует об образовании

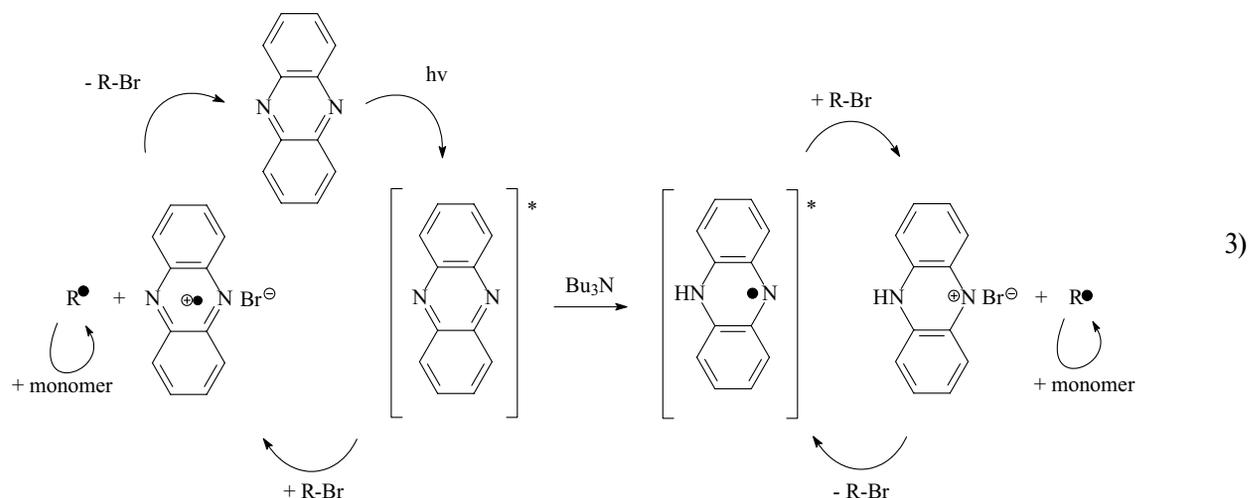


**Рис. 7.** Спектры поглощения растворов феназина в этилацетате. Облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм; концентрация феназина в этилацетате 0.017 мг/мл; мольное соотношение феназин : *t*-BuBr :  $\text{Bu}_3\text{N} = 1 : 100 : 50$ . 1 – до облучения; 2, 3 – после облучения в присутствии *t*-BuBr (а) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (б) в течение 10 (2) и 30 мин (3); 4, 5 – после добавления  $\text{Bu}_3\text{N}$  (а) и *t*-BuBr (б) и облучения в течение 10 (4) и 30 мин (5).

и накоплению в системе полувосстановленной и протонированной форм фотокатализатора соответственно [37, 38]. Таким образом, феназин в присутствии третичного амина при облучении как в малополярном, так и полярном растворителе восстанавливается.

Схему процесса фотополимеризации с участием феназина можно представить в следующем образом. Генерирование углеродцентрированных радикалов, инициирующих полимеризацию,

в случае применения феназина в сочетании только с броморганическими соединениями происходит по окислительной схеме о-ATRP (аналогично схеме (1)). При поглощении кванта света имеет место переход феназина в возбужденное состояние с последующей отрывом атома галогена и образованием пары катион-радикал феназина + анион брома, и углеродцентрированного иницирующего (или полимерного) радикала.



В присутствии же амина фотополимеризация проходит согласно восстановительному типу о-ATRP (аналогично схеме (2)). За отрыв атома брома в данных условиях становится “ответственной” полувосстановленная форма феназина с Н-заместителем у атома азота. Следует отметить, что галоген может содержаться как в виде пары протонированный феназин + анион брома, так и в виде 9-гидро-10-бром-*N,N*-дигидрофеназина. О появлении *N,N*-дизамещенного производного феназина свидетельствует возрастание интенсивности полосы поглощения ~320 нм при облучении смеси феназина с амином и *t*-BuBr (рис. 8б).

Деактивация радикалов обратима как в случае использования только феназина и броморганических инициаторов, так и в присутствии броморганических инициаторов и третичного амина. Об этом свидетельствуют линейное возрастание  $M_n$  и снижение  $\bar{D}$  полимерных образцов с ростом конверсии MMA, а также возможность возобновления полимеризации при добавлении к полимеру новой порции мономера и фотокатализатора или смеси фотокатализатора и амина.

Относительная толерантность к кислороду систем феназин–броморганическое соединение с использованием в качестве инициаторов *t*-BuBr и  $\text{CBr}_4$  может быть связана с нейтрализацией влияния кислорода избытком третичного амина [39]. При этом снижение скорости полимеризации, появление периода индукции и увеличение численных значений молекулярной массы образцов ПММА, полученных в отсутствие предварительной дегазации реакционной среды, подтверждают радикальный характер процесса.

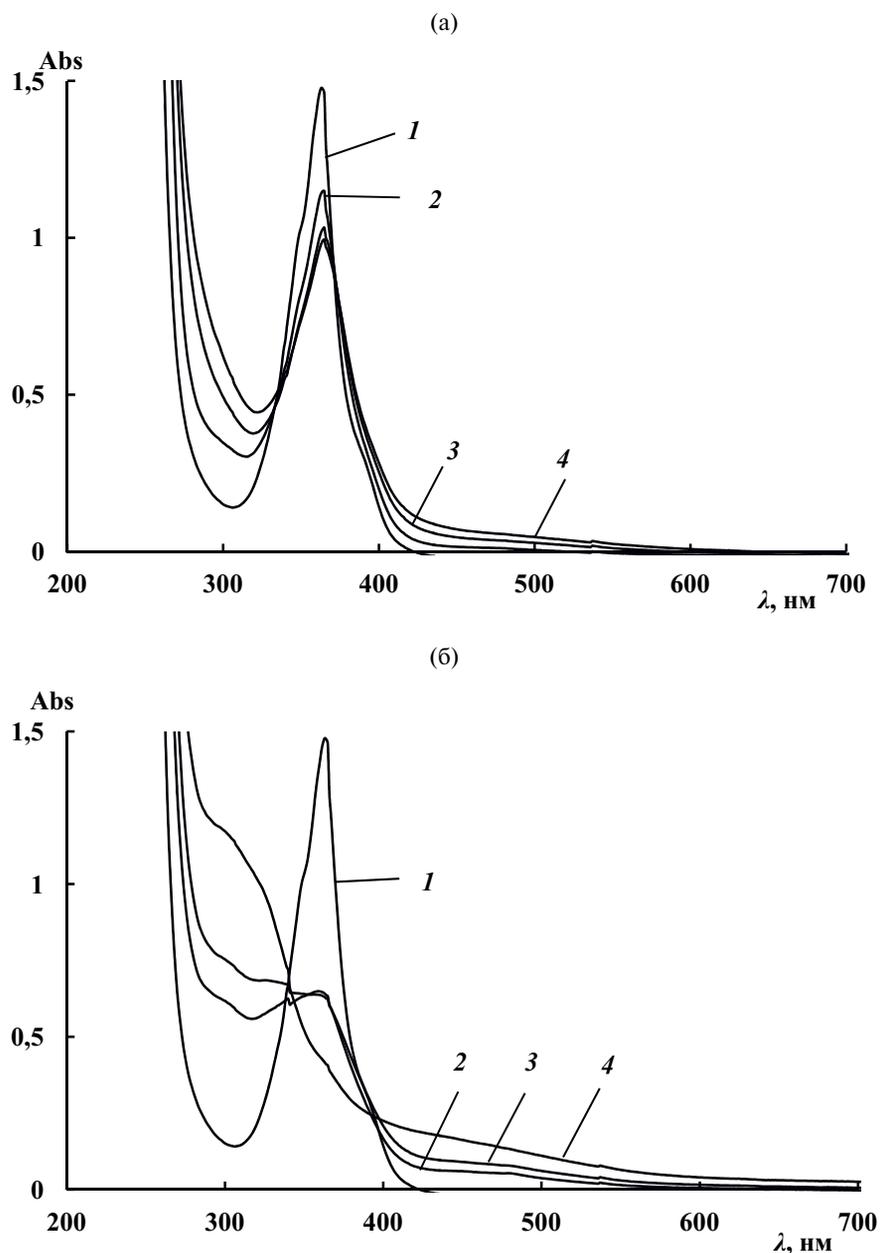
Некоторое несоответствие рассчитанных теоретически и полученных экспериментально значений  $M_n$  образцов ПММА и достаточно высокие

величины  $\bar{D}$  указывают на меньшую эффективность феназина в роли фотокатализатора о-ATRP окислительного типа по сравнению с известными полиядерными ароматическими и гетероциклическими соединениями [16–19]. Этот факт может быть следствием недостаточной мощности используемого источника света, а также протекания реакций присоединения иницирующих радикалов непосредственно к фотокатализатору, т.е. связан с побочными процессами, к которым в условиях облучения склонны даже *N,N*-замещенные дигидрофеназины [40].

В то же время феназин способен выступать в качестве фотокатализатора и в процессах о-ATRP восстановительного типа. Третичный амин позволяет сохранять способность системы феназин + броморганическое соединение к иницированию полимеризации, а также позволяет синтезировать ПММА с возрастающей пропорционально конверсии MM и снижающейся по ходу процесса полидисперсностью даже в присутствии кислорода в полимеризационной системе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что феназин в сочетании с некоторыми броморганическими соединениями и аминами при облучении светом УФ-области спектра позволяет не только эффективно иницировать полимеризацию метилметакрилата, но и в ряде случаев проводить процесс синтеза полимера в режиме “живых” цепей. Показано, что варьируя состав иницирующей системы и условия проведения полимеризации, можно получать полиметилметакрилат в достаточно широком диапазоне молекулярных масс с высокой конверсией за относительно короткий промежуток времени. При



**Рис. 8.** Спектры поглощения растворов феназина в ДМСО. Облучение светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм; концентрация феназина в ДМСО 0.017 мг/мл; мольное соотношение феназин : *t*-BuBr :  $\text{Bu}_3\text{N} = 1 : 100 : 50$ . 1 – до облучения; 2, 3 – после облучения в присутствии *t*-BuBr (а) и  $\text{Bu}_3\text{N}$  (б) в течение 10 (2) и 30 мин (3); 4, 5 – после добавления  $\text{Bu}_3\text{N}$  (а) и *t*-BuBr (б) и облучения в течение 10 мин (4).

этом полученный полимер обладает способностью к дальнейшей модификации путем сополимеризации. Отличительной особенностью некоторых из предложенных нами систем феназин + броморганическое соединение + амин является возможность проведения синтеза полимеров до глубоких конверсий без предварительной дегазации реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00130).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Yawker G., Matyjaszewski K., Boyer C.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101311.
2. *Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. №. 34. P. 15413.
3. *Grishin D.F.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 6. P. 1285.
4. *Moad G.* // *Polym. Int.* 2023. V. 72. № 10. P. 849.

5. Zhou Y.N., Li J.J., Wang T.T., Wu Y.Y., Luo Z.H. // Prog. Polym. Sci. 2022. V. 130. P. 101555.
6. Audran G., Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A., Postnikov P. // Polymers. 2020. V. 12. № 7. P. 1481.
7. Grishin D.F., Grishin I.D. // Russ. Chem. Rev. 2021. V.90. № 2. P. 231.
8. Anastas P. T., Warner J. C., Green Chemistry: Theory and Practice, New York: Oxford Univ. Press, 1998.
9. Anastas P.T., Zimmerman J.B. // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 5. P. 95.
10. Zaremsky M.Yu., Melik-Nubarov N.S. // Polymer Science. C. 2021. V. 63. № 2. P. 126.
11. Chen M., Zhong M., Johnson J.A. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 17. P. 10167.
12. Tehfe M.A., Louradour F., Lalevée J., Fouassier J.-P. // Appl. Sci. 2013. № 3. P. 490.
13. Szczepaniak G., Fu L., Jafari H., Kapil K., Matyjaszewski K. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 7. P. 1779.
14. Romero N.A., Nicewicz D.A. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 17. P. 10075.
15. Candish L., Collins K.D., Cook G.C., Douglas J.J., Gómez-Suárez A., Jolit A., Keess S. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 2. P. 2907.
16. Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6165.
17. de Avila Gonzalves S., Rodrigues P.R., Pioli Vieira R. // Macromol. Rapid. Commun. 2021. V. 42. № 15 P. 2100221.
18. Corbin D.A., Miyake G.M. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 2. P. 1830.
19. Wu C., Corrigan N., Lim C.-H., Liu W., Miyake G., Boyer C. // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 5476.
20. Len'shina N.A., Shurygina M.P., Chesnokov S.A. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 657.
21. Пат. 2794531 Россия //Бюл. ФИПС 2023. №11.
22. Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D. // Iran. Polym. J. 2021. V. 30. № 11. P. 1117.
23. Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F. // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 3. P. 270.
24. Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F. // Polymer Science. B 2023. V. 65. № 4. P. 398.
24. Ровкина Н.М., Лялков А.А. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Уч. пособие. Томск: Томский политехн. ун-т, 2008. Ч.2.
26. Gordon A.J., Ford, R.A. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York: Wiley, 1972.
27. Becker H., Domschke G., Fanghanel E. Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum, Deutscher Verl. der Wissenschaften, 1990.
28. Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis / Ed. by N.P. Cheremisinoff. Westwood: Noyes Publ., 1997.
29. Allushi A., Jockusch S., Yilmaz G., Yagci Y. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 20. P. 7785.
30. Drozdenko V., Dolidze I.A., Usacheva M.N., Dilung I.I. // Vysokomol. Soyed. A. 1984. V. 26. № 4. P. 694.
31. Fouassier J.-P., Lalevée J. Photoinitiators for Polymer Synthesis Structures, Reactivity and Applications in Polymerization. GmbH: WILEY-VCH, 2021.
32. Ciftci M., Yilmaz G., Yagci Y. / J. Photopolym. Sci. Technol. 2017. V. 30. № 4. P. 385.
33. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986, V. 86. № 2. P. 401.
34. Usacheva M.N., Dilung I.I. // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. №1. P. 106.
35. Dobrinevskii S.F., Karyov A.V., Maier G.V., Tikhomirov S.A., Tolstorozhev G.B. // J. Appl. Spectr. 1991. V. 55. № 1. P. 692.
36. Yomo T., Sawai H., Urabe I., Yamada Y., Okada H. // Eur. J. Biochem. 1989. V. 179. № 2. P. 293.
37. Chew V.S.F., Bolton J.R. // J. Phys. Chem. 1980, V. 84. № 15. P. 1903.
38. Chew V.S.F., Bolton J.R., Brown R.G., Porter G. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 15. P. 1909.
39. Sirovatka Padon K., Scranton A.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. P. 3336.
40. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., McCarthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 10. P. 4507.