УДК 54.03, 544.4.032.7, 547.828.1 DOI: 10.15372/KhUR2022429 EDN: TGDPKB

Получение самозаживляющихся полимеров методом радикальной контролируемой полимеризации

С. А. ЧЕРКАСОВ^{1,2}, М. В. ЕДЕЛЕВА², С. Р. А. МАРК^{2,3}, Е. Г. БАГРЯНСКАЯ²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)

E-mail: scher@nioch.nsc.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (Россия)

³Университет Экс-Марсель, Марсель (Франция)

Аннотация

Методом ЯМР-спектроскопии исследовано и показано образование комплекса магния и алкоксиамина 4-этилтерпиридил-(N-*mpem*-бутил-N-(1-диэтилфосфон-2,2-диметилпропил))-нитроксида (SG₁-tpy), установлена стехиометрия комплекса методом построения диаграммы Джоба. Методом ЭПР-спектроскопии определена константа скорости гомолиза используемого алкоксиамина, произведена оценка энергии активации. Методом радикальной контролируемой полимеризации получен полистирол, его молекулярно-массовые характеристики исследованы методом гель-проникающей хроматографии. При добавлении трифторацетата магния к раствору полимера происходит увеличение молекулярной массы полимера, что свидетельствует об образовании комплекса. Осуществлен синтез полистирола с использованием комплексной формы инициатора. Показано, что все полученные полимеры узкодисперсные, полидисперсность менее 1.5.

Ключевые слова: радикальная контролируемая полимеризация, самозаживляющиеся полимеры, комплексообразование, алкоксиамины, ЭПР, ЯМР

введение

Самозаживляющиеся полимеры – новый класс материалов, способных восстанавливать свою структуру и свойства после механических или иных повреждений [1, 2]. Самозаживление может происходить автономно, т. е. без внешнего воздействия, или неавтономно, например при воздействия, или неавтономно, например при воздействии ультрафиолетового излучения или приложении магнитного поля. На молекулярном уровне самозаживление в полимерах реализуется посредством введения функциональных групп, способных к обратимым взаимодействиям. Существует несколько механизмов самозаживления, основанных на восстановлении конкретных взаимодействий между молекулами и атомами полимера:

– восстановление ковалентных взаимодействий, например посредством инициирования реакций циклоприсоединения [3–7], реакций конденсации между карбонильными и аминогруппами в молекулах [8], или обмен цепями с дисульфидными, тритиокарбонатными или силоксановыми мостиками [9–13];

 восстановление водородных связей между гидрофильными функциональными группами в молекулах [14–19];

 координирование донорных атомов в молекулах полимера к атомам металла [20-22];



Схема 1. Объекты исследования.

 реализация стэкинг-взаимодействия посредством введения в материал коротких молекул, содержащих ароматические фрагменты [23-25].

Данные механизмы самозаживления успешно опробованы в ряде работ. Однако в большинстве случаев используется только один из вышеперечисленных механизмов самозаживления. Интерес представляет комбинация нескольких механизмов, реализованных в одном соединении. Для этого можно синтезировать сополимер, различные блоки которого будут обусловливать самозаживление по различным механизмам. Наиболее перспективным методом получения блоксополимеров на данный момент является радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов [26-30]. В качестве инициаторов для этого типа полимеризации в последнее время используются алкоксиамины, обратимо разлагающиеся при нагревании по реакции гомолиза С-ON-связи на стабильный нитроксильный радикал и инициирующий процесс полимеризации алкильный радикал. Оптимальное равновесие алкоксиаминрадикалы приводит к образованию узкодисперсных полимеров. Для определения оптимальной температуры полимеризации необходимо знать константу скорости гомолиза алкоксиамина, используемого в качестве инициатора [31]. Объекты исследования представлены на схеме 1.

В данной работе приведены результаты по синтезу первого блока сополимера, проявляющего свойства самозаживления по механизму взаимодействий металл-лиганд, поскольку выбранный метод полимеризации позволяет получать полимерные молекулы, содержащие функциональные концевые группы. Для реализации данного механизма в качестве донора электронов использованы терпиридильный и диэтилфосфитный фрагменты алкоксиамина 4-этилтерпиридил-(N-*mpem*-бутил-N-(1-диэтилфосфон-2,2диметилпропил))-нитроксида (SG₁-tpy), выбранного в качестве инициатора полимеризации.



Рис. 1. Иллюстрация принципа самозаживления по механизму образования координационных связей между катионами магния и терминальными функциональными группами полистирола.

В качестве хелатирующего металла выбран катион магния. В качестве модельного мономера в настоящей работе использован стирол. На рис. 1 представлена концепция самозаживления, являющаяся основополагающей моделью настоящего исследования: катионы магния, содержащиеся в растворе, пропитывающем область повреждения, координируют находящиеся на поверхности концевые функциональные группы полимерных молекул, сшивая их в комплекс и таким образом частично устраняя дефект.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использованы следующие коммерчески доступные реагенты: ацетон (Sigma Aldrich, 99.5 %), дейтероацетон (Sigma Aldrich, 99.9 %), дейтерохлороформ (SOLVEX-D, 99.8 %), стирол (Sigma Aldrich, 99 %), дигидрат фторида тетрабутиламмония (Sigma Aldrich, 98 %). Трифторацетат магния (Mg(tfa)₂) предоставлен лабораторией изучения нуклеофильных и ионрадикальных реакций НИОХ СО РАН (Новосибирск).

Методы исследования

Образование комплекса алкоксиамина SG_1 -tpy с ионом магния подтверждено методом ЯМРспектроскопии. Для приготовления 500 мкл раствора алкоксиамина в дейтероацетоне концентрацией 10 мМ взяли навеску 2.8 мг (5 мкмоль) SG_1 -tpy, навеску $Mg(tfa)_2$ 1.6 мг (5 мкмоль) растворили в 50 мкл дейтероацетона. Раствор магния частями приливали к раствору алкоксиамина (по 5, 10, 15, 25, 35 и 50 мкл) и наблюдали постепенное уменьшение сигнала алкоксиамина и увеличение сигнала комплекса. Все ЯМР-спектры регистрировали с использованием спектрометра Bruker DRX500 (Германия, 500 МГц).

Для построения диаграммы Джоба с целью определения стехиометрии комплекса были приготовлены растворы алкоксиамина SG₁-tpy и Mg(tfa)₂ с общей концентрацией компонентов 10 мМ и объемом 1000 мкл. Для этого растворы алкоксиамина и трифторацетата магния с концентрациями 40 мМ каждый смешивали в различных соотношениях так, чтобы молярная доля алкоксиамина в них изменялась от 0.1 до 0.9. Раствор алкоксиамина приготовлен путем растворения навески 22.2 мг в 1 мл дейтероацетона, раствор трифторацетата магния готовили растворением 12.9 мг вещества также в дейтероацетоне. После смешивания растворов до нужного объема (500 мкл) доводили добавлением дейтероацетона.

Магниевый комплекс алкоксиамина SG₁-tpy получен смешиванием 1 мл ацетонового раствора 29 мг (90 мкмоль) трифторацетата магния и 1 мл ацетонового раствора 100 мг (180 мкмоль) алкоксиамина. После упаривания раствора выпал белый осадок, который был несколько раз промыт хлороформом для удаления избытка лиганда. В спектре ³¹Р ЯМР раствора промытого осадка наблюдается только один сигнал, соответствующий комплексу, что позволяет говорить о количественном выходе. Для регистрации ³¹Р ЯМР (внутренний стандарт Н₃РО₄) использовалась стандартная одномерная импульсная последовательность с полным подавлением сигналов протонов. Для записи спектров ¹Н ЯМР (дейтероацетон, $\delta_{_{\rm H}}$ 2.3 м. д.) применялась стандартная одномерная импульсная последовательность. Результаты элементного анализа для комплекса Mg₃C₇₂H₈₄N₈O₂₀P₂F₁₈ с соотношением магний/алкоксиамин = 3 : 2, мас. %: рассчитано С 46.48, Н 4.66, N 6.02; найдено С 46.40, H 4.65, N 6.52.

Для определения константы скорости гомолиза алкоксиамина SG1-tpy были приготовлены 15 растворов концентрацией 2.5 · 10⁻⁴ М и объемом 100 мкл каждый. Ампулы с растворами нагревали в термостате при 110 °C, доставали по очереди через различные промежутки времени и регистрировали спектры ЭПР. Определение константы скорости гомолиза магниевого комплекса алкоксиамина SG₁-tpy также осуществлено методом ЭПР-спектроскопии. Раствор $2.5 \cdot 10^{-4}$ М комплекса и 10^{-3} М нитроксильного радикала ТЕМРО объемом 100 мкл дегазировали, затем записывали спектры ЭПР в термостатируемом датчике спектрометра Adani Spinscan (Белоруссия). Параметры регистрации ЭПР-спектров: мощность СВЧ 200 мВт, амплитуда модуляции 1 Гс, ширина развертки 120 Гс, частота 9.3 ГГц.

Полимеризацию стирола проводили при температуре 115 °С, соотношение инициатор/мономер = 1 : 400. Масса навески алкоксиамина составила 14 мг (25 мкмоль), объем стирола 1.1 мл (10 ммоль). В случае полимеризации с использованием магниевого комплекса алкоксиамина в качестве инициатора его навеска составила 47 мг (25 мкмоль). Конверсию мономера определяли как соотношение ЯМР-сигналов стирола и по-

683

листирола в пробе, в качестве растворителя использован CDCl₃ (500 мкл растворителя на объем пробы около 50 мкл). Молекулярную массу и полидисперсность определяли методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) с помощью хроматографа Agilent LC 1200 (США) с рефрактометрическим детектором. Для анализа полимеров применялась колонка PL-gel Mixed C (Polymer Laboratories), калиброванная стандартными образцами полистирола (Polymer Laboratories). Тетрагидрофуран использовался в качестве элюэнта с потоком 1 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка возможности комплексообразования магния с алкоксиамином SG₁-tpy

Образование магниевого комплекса с алкоксиамином SG₁-tpy подтверждено методами ³¹P и ¹H ЯМР-спектроскопии. На спектрах ³¹P ЯМР (рис. 2) видно, что при добавлении раствора магния к исследуемому алкоксиамину интенсивность сигнала свободного алкоксиамина уменьшается, в то время как сигнал комплекса увеличивается. Образование координационной связи иона магния с электрон-донорными функциональными группами алкоксиамина в дальнейшем будет выступать в качестве механизма самозаживления полимера. На спектрах ¹H ЯМР (рис. 3 и 4) видно, что свое положение изменяют не только химические сдвиги протонов терпиридильной группы, но также протоны диэтилфосфитной группы. Это может свидетельствовать о сложной структуре комплекса, в котором катионы магния образуют координационные связи с обеими функциональными группами.

Оценка стехиометрии получаемого комплекса методом построения диаграммы Джоба

Оценка стехиометрии комплекса осуществлена методом ³¹Р ЯМР-титрования с последующим построением диаграммы Джоба [32, 33] (рис. 5).



Рис. 2. Образование комплекса магния с алкоксиамином SG1-tpy, проиллюстрированное спектроскопией $^{31}\mathrm{P}$ ЯМР.



Рис. 3. Смещение сигналов протонов терпиридильной группы в спектрах ¹Н ЯМР при добавлении раствора магния к алкоксиамину SG₁-tpy (*a*); структура предполагаемого фрагмента комплекса (б).



Рис. 4. Смещение сигналов протонов диэтилфосфитной группы в спектрах ¹Н ЯМР при добавлении раствора магния к алкоксиамину SG,-tpy (*a*); структура предполагаемого фрагмента комплекса (б).



Рис. 5. Диаграмма Джоба комплексообразования магния с алкоксиамином SG,-tpy.

График отражает зависимость молярной доли комплекса от молярной доли алкоксиамина. Молярная доля алкоксиамина – это количество молей алкоксиамина в исходной смеси, отнесенное к общему количеству молей алкоксиамина и магния. Молярную долю образующегося комплекса рассчитывали как отношение интеграла его сигнала в спектрах ³¹Р ЯМР к суммарному интегралу сигналов комплекса и свободного алкоксиамина. Для построения данной диаграммы общая концентрация алкоксиамина и магния во всех образцах была постоянной. В таких условиях, очевидно, максимум концентрации комплекса будет наблюдаться при стехиометрическом соотношении реагентов. На графике этому максимуму соответствует молярная доля алкоксиамина 0.4, что указывает на стехиометрическое соотношение магния и алкоксиамина 3 : 2. Таким образом, данный результат свидетельствует о потенциальном осуществлении самозаживления полимеров, терминально функционализированных теми же электрон-донорными группами, по механизму координирования металл-лиганд.

Определение константы скорости гомолиза и энергии активации исследуемого алкоксиамина и магниевого комплекса

Константа скорости гомолиза (k_d) инициатора по связи С-О определена методом ЭПРспектроскопии (рис. 6), измеренное значение составило $(2.0\pm0.1)\cdot10^{-3}$ с⁻¹ при 110 °С. На основании полученной константы произведена оценка энергии активации (E_a) гомолиза с использованием среднего предэкспоненциального множителя $(A = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1})$ [34], значение E_a составило 125 кДж/моль.

Также константа скорости гомолиза $k_{\rm d}$ определена для магниевого комплекса исследуемого алкоксиамина (см. рис. 6), которая составила $(2.3\pm0.1)\cdot10^{-3}~{\rm c}^{-1}$ при 90 °С. Рассчитанная энергия активации – 118 кДж/моль. Разность значе-

ний $E_{\rm a}$ для свободного алкоксиамина SG₁-tpy и его комплексной формы составила 7 кДж/моль, что является типичным для подобных экспериментов и подтверждает комплексообразование [35].

Полимеризация стирола. Проверка свойств самозаживления

Полимеризацию стирола с использованием в качестве инициатора алкоксиамина SG_1 -tpy проводили при 115 °C, соотношение мономер/инициатор выбрано 400:1. Наблюдался линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией, что является одним из основных критериев успешного проведения радикальной контролируемой полимеризации. Индекс полидисперсности оставался в пределах 1.2–1.4 (рис. 7). Линейный характер зависимости $\ln(C_{\rm M}/C_{\rm M0})$ от времени, где $C_{\rm M}$ – концентрация мономера, указывает на незначительный вклад реакций необратимого обрыва цепи путем рекомбинирования растущих радикалов с образованием нереакционноспособных цепей.

На следующем этапе осуществлено титрование полученного полимера раствором магния (рис. 8). На хроматограммах, полученных методом ГПХ, видно, что при введении в систему



Рис. 6. Кинетика реакции гомолиза алкоксиамина ${\rm SG_1-tpy}$ в свободной и закомплексованной формах. C, C_0 – концентрации алкоксиамина.

катионов магния пик, соответствующий массе полимерного комплекса, увеличивается, а плечо пика свободного полистирола исчезает, что свидетельствует об образовании комплекса и являет собой эффект самозаживления.



Рис. 7. Полимеризация стирола в контролируемом режиме с использованием в качестве инициатора свободной и закомплексованной форм алкоксиамина SG₁-tpy: a – линейный рост молекулярной массы с конверсией мономера ($R^2 = 0.97$); δ – молекулярно-массовое распределение в зависимости от степени конверсии; a – линейная зависимость $\ln(C_{_{\rm M}}/C_{_{\rm M}0})$ от времени ($R^2 = 0.98$), где $C_{_{\rm M}}$, $C_{_{\rm M}0}$ – концентрации мономера.



Рис. 8. Титрование полистирола раствором трифторацетата магния (Mg(tfa)₂): полимер, $M_{\rm n} = 1.82 \cdot 10^4$ г/моль (1); полимер + 1 экв. Mg(tfa)₂, $M_{\rm p} = 2.16 \cdot 10^4$ г/моль (2); полимер + 2 экв. Mg(tfa)₂, $M_{\rm p} = 2.23 \cdot 10^4$ г/моль (3); полимер + 10 экв. Mg(tfa)₂, $M_{\rm p} = 2.52 \cdot 10^4$ г/моль (4). $M_{\rm n}$ – молекулярная масса полимера до введения в систему катионов магния; $M_{\rm p}$ – молекулярная масса полимерного комплекса, образующегося после добавления раствора магния.

Для проведения полимеризации также использован заранее синтезированный комплекс алкоксиамина с магнием (см. рис. 7). Соотношение мономер/инициатор для данного эксперимента осталось прежним, однако масса полученного комплекса при тех же степенях конверсии мономера увеличилась более чем вдвое, что, с одной стороны, в очередной раз подтверждает образование комплекса, а с другой – координирование минимум двух полимерных цепочек к катиону магния (см. рис. 7, *a*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом радикальной контролируемой полимеризации получен самозаживляющийся по механизму комплексообразования полимер, содержащий концевые функциональные группы - терпиридильную и диэтилфосфитную. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что комплексообразование идет как по пиридильной, так и по диэтилфосфитной группам. Оценка стехиометрии комплекса методом построения диаграммы Джоба показала значение 3: 2, что указывает на возможность координирования двух молекул алкоксиамина к одному катиону магния. Показано, что при тех же степенях конверсии мономера масса полимера, полученного с использованием магниевого комплекса алкоксиамина SG₁-tpy, более чем вдвое больше массы полимера, полученного с использованием свободного алкоксиамина в качестве инициатора полимеризации. Добавление раствора трифторацетата магния к раствору полимера увеличивает его молекулярную массу, что свидетельствует о комплексообразовании, т. е. самозаживлении по координационному механизму.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 20-33-90133. Е. Г. Багрянская выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ (грант № 14.W03.31.0034).

Авторы выражают благодарность С. И. Живетьевой за синтез и предоставление трифторацетата магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hager M. D., Greil P., Leyens C., van der Zwaag S., Schubert U. S. Self-healing materials // Adv. Mater. 2010. Vol. 22, No. 47. P. 5424–5430.
- 2 Yang Y., Urban M. W. Self-healing polymeric materials // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, No. 17. P. 7446-7467.
- 3 Stevens M. P., Jenkins A. D. Crosslinking of polystyrene *via* pendant maleimide groups // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1979. Vol. 17, No. 11. P. 3675–3685.
- 4 Chung C.-M., Roh Y.-S., Cho S.-Y., Kim J.-G. Crack healing in polymeric materials *via* photochemical [2+2] cycloaddition // Chem. Mater. 2004. Vol. 16, No. 21. P. 3982–3984.
- 5 Froimowicz P., Frey H., Landfester K. Towards the generation of self-healing materials by means of a reversible photo-induced approach // Macromol. Rapid Commun. 2011. Vol. 32, No. 5. P. 468-473.
- 6 Ling J., Rong M. Z., Zhang M. Q. Photo-stimulated selfhealing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives // Polymer. 2012. Vol. 53, No. 13. P. 2691–2698.
- 7 Zeng C., Seino H., Ren J., Hatanaka K., Yoshie N. Bio-based furan polymers with self-healing ability // Macromolecules. 2013. Vol. 46, No. 5. P. 1794–1802.
- 8 Ono T., Nobori T., Lehn J.-M. Dynamic polymer blendscomponent recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature // Chem. Commun. 2005. No. 12. P. 1522-1524.
- 9 Amamoto Y., Otsuka H., Takahara A., Matyjaszewski K. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light // Adv. Mater. 2012. Vol. 24, No. 29. P. 3975–3980.
- 10 Canadell J., Goossens H., Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links // Macromolecules. 2011. Vol. 44, No. 8. P. 2536-2541.
- 11 Kantor S. W., Grubb W. T., Osthoff R. C. The mechanism of the acid- and base-catalyzed equilibration of siloxanes // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, No. 20. P. 5190-5197.
- 12 Ma Y., Chechik V. Aging of gold nanoparticles: Ligand exchange with disulfides // Langmuir. 2011. Vol. 27, No. 23. P. 14432-14437.
- 13 Yoon J. A., Kamada J., Koynov K., Mohin J., Nicolaÿ R., Zhang Y., Balazs A. C., Kowalewski T., Matyjaszewski K. Self-healing polymer films based on thiol-disulfide exchange reactions and self-healing kinetics measured using atomic force microscopy // Macromolecules. 2012. Vol. 45, No. 1. P. 142–149.
- 14 Biyani M. V., Foster E. J., Weder C. Light-healable supramolecular nanocomposites based on modified cellulose nanocrystals // ACS Macro Letters. 2013. Vol. 2, No. 3. P. 236-240.
- 15 Cui J., del Campo A. Multivalent H-bonds for selfhealing hydrogels // Chem. Commun. 2012. Vol. 48, No. 74. P. 9302-9304.

- 16 Herbst F., Seiffert S., Binder W. H. Dynamic supramolecular poly(isobutylene)s for self-healing materials // Polym. Chem. 2012. Vol. 3, No. 11. P. 3084-3092.
- 17 Montarnal D., Tournilhac F., Hidalgo M., Couturier J.-L., Leibler L. Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, No. 23. P. 7966-7967.
- 18 Tuncaboylu D. C., Sari M., Oppermann W., Okay O. Tough and self-healing hydrogels formed *via* hydrophobic interactions // Macromolecules. 2011. Vol. 44, No. 12. P. 4997-5005.
- 19 Zhang R., Yan T., Lechner B.-D., Schröter K., Liang Y., Li B., Furtado F., Sun P., Saalwächter K. Heterogeneity, segmental and hydrogen bond dynamics, and aging of supramolecular self-healing rubber // Macromolecules. 2013. Vol. 46, No. 5. P. 1841–1850.
- 20 Holten-Andersen N., Harrington M. J., Birkedal H., Lee B. P., Messersmith P. B., Lee K. Y. C., Waite J. H. pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. Vol. 108, No. 7. P. 2651–2655.
- 21 Krogsgaard M., Behrens M. A., Pedersen J. S., Birkedal H. Self-healing mussel-inspired multi-pH-responsive hydrogels // Biomacromolecules. 2013. Vol. 14, No. 2. P. 297-301.
- 22 Williams K. A., Boydston A. J., Bielawski C. W. Towards electrically conductive, self-healing materials // Journal of the Royal Society Interface. 2007. Vol. 4, No. 13. P. 359-362.
- 23 Burattini S., Colquhoun H. M., Greenland B. W., Hayes W. A novel self-healing supramolecular polymer system // Faraday Discuss. 2009. Vol. 143. P. 251–264.
- 24 Burattini S., Greenland B. W., Merino D. H., Weng W., Seppala J., Colquhoun H. M., Hayes W., Mackay M. E., Hamley I. W., Rowan S. J. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, No. 34. P. 12051–12058.

- 25 Xu Z., Peng J., Yan N., Yu H., Zhang S., Liu K., Fang Y. Simple design but marvelous performances: Molecular gels of superior strength and self-healing properties // Soft Matter. 2013. Vol. 9, No. 4. P. 1091–1099.
- 26 Studer A., Schulte T. Nitroxide-mediated radical processes // Chem. Rec. 2005. Vol. 5, No. 1. P. 27–35.
- 27 Гришин Д. Ф., Гришин И. Д. Контролируемая радикальная полимеризация: перспективы применения в условиях промышленного синтеза полимеров // Журн. приклад. химии. 2011. Т. 84, № 12. С. 1937–1945.
- 28 Tebben L., Studer A. Nitroxides: Applications in synthesis and in polymer chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50, No. 22. P. 5034-5068.
- 29 Gigmes D., Marque S. Nitroxide-mediated polymerization and its applications / Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials. C. Chatgilialoglu, A. Studer (Eds.). Chichester, UK: Wiley, 2012.
- 30 Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gigmes D., Charleux B. Nitroxide-mediated polymerization // Prog. Polym. Sci. 2013. Vol. 38, No. 1. P. 63-235.
- 31 Fischer H. Criteria for livingness and control in nitroxidemediated and related radical polymerizations // ACS Symposium Series. 2003. Vol. 854. P. 10–23.
- 32 Hirose K. A practical guide for the determination of binding constants // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2001. Vol. 39, No. 3. P. 193-209.
- 33 Thordarson P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, No. 3. P. 1305-1323.
- 34 Fischer H., Kramer A., Marque S. R., Nesvadba P. Steric and polar effects of the cyclic nitroxyl fragment on the C-ON bond homolysis rate constant // Macromolecules. 2005. Vol. 38, No. 24. P. 9974-9984.
- 35 Audran G., Bagryanskaya E., Bagryanskaya I., Brémond P., Edeleva M., Marque S. R., Parkhomenko D., Tretyakov E., Zhivetyeva S. C-ON bond homolysis of alkoxyamines triggered by paramagnetic copper(II) salts // Inorg. Chem. Front. 2016. Vol. 3, No. 11. P. 1464-1472.