

УДК 541(64+515):547(39+298)

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДАК/FeCl<sub>3</sub>/N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД<sup>1</sup>

© 2011 г. С. А. Булгакова\*, Е. С. Тумакова\*, А. В. Жижикина\*, С. Д. Зайцев\*\*,  
Л. В. Курушина\*\*, Ю. Д. Семчиков\*\*

\* Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

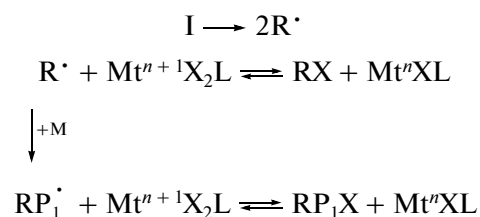
Принята в печать 01.09.2010 г.

Исследована контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата, 2-этоксиэтилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата методом псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии каталитической системы ДАК/FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O/N, N-диметилформамид. Для всех изученных систем скорость реакции по концентрации мономера имеет первый порядок, среднечисловая ММ полимеров линейно растет с увеличением конверсии, а значения коэффициента полидисперсности ниже 1.6. Скорость полимеризации понижается в ряду 2-этоксиэтилметакрилат > метилметакрилат > *трет*-бутилметакрилат. Наличие ω-концевых атомов хлора в макромолекулах полимеров подтверждено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и блок-сополимеризацией метилметакрилата с макроинициатором на основе полиэтоксиэтилметакрилата.

### ВВЕДЕНИЕ

Псевдоживая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) является одним из наиболее доступных и удобных методов получения узкодисперсных полимеров. Обнаруженная возможность проведения этого процесса в отсутствие лиганда упрощает рецептуру традиционной каталитической системы [1], открывая широкие перспективы ее практического применения. В классическом варианте полимеризации с переносом атома инициирующая система включает органический галоид (например, хлортриметилсилан [2], фенилэтилбромид [3–5], метил-2-бромпропионат [3], этил-2-бромизобутират [6], CCl<sub>4</sub> [7, 8]), переходный металл в низшей степени окисления Mt<sup>n</sup> (Cu(I) [5, 9–12], Fe(II) [4, 8, 13], Ni(II) [14], Rh(I) [7], Ru(II) [15]) и лиганд (трифенилфосфин [8, 16], 2,2'-бипиридин (БП) [3, 17], N,N,N',N',N''-пентаметилдиэтилентетрамин [18]). В 1995 г. в работе [19] был предложен альтернативный метод

проведения полимеризации с переносом атома (Reverse ATRP), в котором вместо органического галоида и металла с пониженной валентностью предлагалось использовать классический радикальный инициатор ДАК (I), CuCl<sub>2</sub> (Mt<sup>n+1</sup>X<sub>2</sub>) и лиганд (L) – БП. В этом случае органический галоид и металл в низшей степени окисления генерируются *in situ*:



Этот процесс подробно изучен на примере таких каталитических систем, как пероксид бензоила/CuBr<sub>2</sub>/4,4'-ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин [10], ДАК/FeBr<sub>3</sub>/ониевые соли [6], ДАК/FeCl<sub>3</sub>/изофталевая кислота [20], 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этандиол/FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> [21], ДАК/FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> [13, 22] и т.п.

В данной работе исследована возможность осуществления контролируемого синтеза полиметакрилатов различного строения с использованием каталитической системы ДАК/FeCl<sub>3</sub> в среде апротонного растворителя ДМФА, выполняющей функцию лиганда.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-97048 р\_Поволжье\_а) и аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала Высшей школы (2009–2010)” (РНП 2.1.1/1473).

E-mail: sbulg@ichem.unn.ru (Булгакова Светлана Александровна).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА сушили над  $\text{CaH}_2$  и очищали переконденсацией в вакууме, 2-этоксиэтилметакрилат (ЭЭМА) и *трет*-бутилметакрилат (ТБМА) фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки. Стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и гидридом кальция и перегоняли под вакуумом, инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта. Хлорид железа(III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки "ч." и 2,2'-БП использовали без дополнительной очистки. Хлорид меди(I) синтезировали из медного купороса и хлорида натрия восстановлением сульфитом натрия в водном растворе. Метанол, этанол, ацетон, ТГФ, ДМФА очищали по стандартным методикам [23].

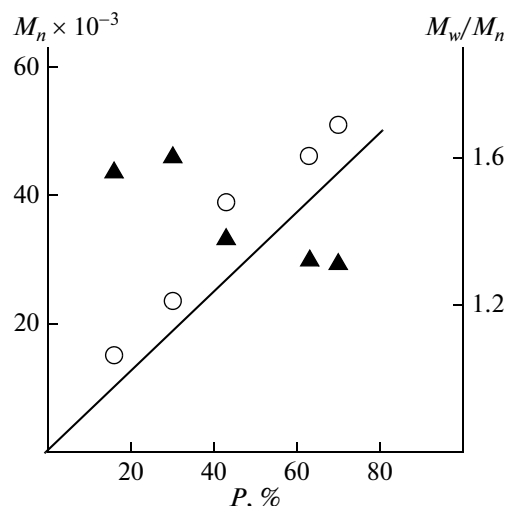
(Со)полимеризацию всех мономеров проводили в дегазированных на вакуумной установке и затем запаянных ампулах-дилатометрах. Для оценки параметров идеальной реакционной способности ЭЭМА осуществляли его радикальную сополимеризацию со стиролом в массе в присутствии  $2 \times 10^{-3}$  моль/л ДАК при  $70^\circ\text{C}$  до начальной конверсии 5%. Состав сополимеров стирола с ЭЭМА определяли методом ИК-спектроскопии по калибровочным смесям полистирол–ПЭЭМА на ИК-Фурье спектрометре "Инфралюм ФТ-801" с программным обеспечением Expert Pro 801. Относительные активности мономеров рассчитывали из кривых состава модифицированным методом прямого поиска Хука–Дживса [24, 25].

Образцы ПММА и ПЭЭМА очищали от остаточного мономера и каталитической системы трехкратным переосаждением из ацетона в смесь метанол–вода (1 : 1), ПТБМА – из ацетона в смесь этанол–вода (1 : 1), сополимеров стирол–ЭЭМА – из метанола в хлороформ и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу. Конверсию мономера оценивали гравиметрически.

Синтез блок-сополимера ПЭЭМА–блок-ПММА осуществляли в растворе ДМФА в присутствии  $[\text{ПЭЭМА}] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{CuCl}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{БП}]_0 = 1.5 \times 10^{-2}$  моль/л в течение 27 ч при  $70^\circ\text{C}$ ; конверсия 37%.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ при  $40^\circ\text{C}$  по стандартам ПММА на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP "Shimadzu", оборудованном двумя колонками, наполненными стирогелем с размером пор  $10^6$  и  $10^5 \text{ \AA}$ , и дифференциальным рефрактометром.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на приборе "Bruker" DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц в раство-



**Рис. 1.** Зависимость экспериментальных (светлые точки) и теоретических значений  $M_n$  (прямая), а также и коэффициента полидисперсности  $M_w/M_n$  (темные точки) ПММА от конверсии  $P$  при полимеризации ММА.  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1.1 \times 10^{-2}$  и  $[\text{ММА}]_0 = 7.02$  моль/л. Здесь и на рис. 2–8  $[\text{ДАК}] : [\text{FeCl}_3] : [\text{ДМФА}] = 1 : 2 : 286$ .

ре дейтерохлороформа с тетраметилсиланом в качестве внутреннего эталона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [1], что полимеризация ММА при  $70^\circ\text{C}$  в присутствии каталитической системы ДАК/ $\text{FeCl}_3$  в среде ДМФА протекает по псевдоживому механизму без дополнительно введенного лиганда. При этом оказалось, что скорость полимеризации ММА возрастает с увеличением соотношения ДМФА : мономер. Проведенные исследования позволили оптимизировать состав каталитической системы ДАК/ $\text{FeCl}_3$ /ДМФА, при котором наблюдалась наиболее высокая скорость и образовывался полимер с узким ММР. Как видно на рис. 1, экспериментальные значения  $M_n$  полимера линейно возрастают с конверсией и незначительно отличаются от теоретических величин (прямая на рис. 1), рассчитанных по формуле

$$M_{n(\text{теор})} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{ДАК}]_0} M_M P, \quad (1)$$

где  $P$  – конверсия,  $[\text{M}]_0$  и  $[\text{ДАК}]_0$  – исходная концентрация мономера и инициатора,  $M_M$  – молекулярная масса мономера. Линейный рост  $M_n$  и понижение значения коэффициента полидисперсности ПММА с увеличением конверсии (рис. 1) доказывают псевдоживой механизм полимеризации. Об этом же свидетельствуют и данные спектра ЯМР  $^1\text{H}$  полиметилметакрилата,

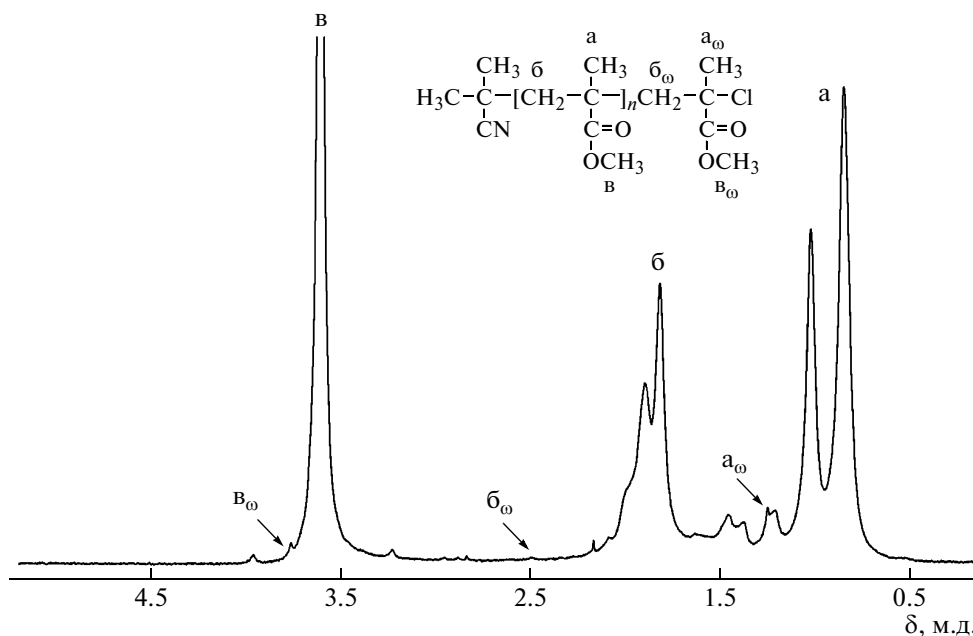


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полиметилметакрилата ( $M_n = 51200$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ ), синтезированного в присутствии системы ДАК/ $\text{FeCl}_3$ /ДМФА (1 : 2 : 286).  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $[\text{MMA}]_0 = 7.02$  моль/л. Пояснения в тексте.

представленного на рис. 2, отчетливо показывающем сдвиги протонов метильной ( $a_o$ ), метиленовой ( $b_o$ ) и метоксильной ( $v_o$ ) групп хлорсодержащего конечного звена ММА, упоминаемые М. Sawamoto [26].

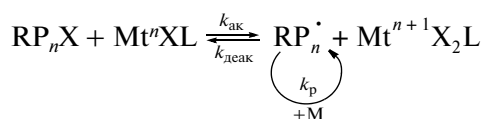
Возможности каталитической системы ДАК/ $\text{FeCl}_3$ /ДМФА в контролируемом синтезе полимеров были продемонстрированы и на примере полимеризации метакрилатов ЭЭМА и ТБМА, которые широко используются в качестве химически усиленных резистов в фотолитографии [27, 28]. При этом одной из задач создания таких резистивных материалов является получение (со)полимеров с низкой ММ и узким ММР в мягких условиях.

Для сопоставления с результатами, описанными выше, полимеризацию ЭЭМА и ТБМА осуществляли в аналогичных условиях, т.е. при мольном соотношении компонентов каталитической системы ДАК/ $\text{FeCl}_3$ /ДМФА = 1 : 2 : 286. Исследования показали, что в обоих случаях процесс протекает в гомогенных условиях и в контролируемом режиме, о чем свидетельствует линейный рост  $M_n$  полимеров с конверсией и понижение по ходу полимеризации значения коэффициента полидисперсности  $M_w/M_n$  (рис. 3).

При изучении скорости процесса установлено, что для всех систем она характеризуется первым кинетическим порядком по концентрации мономера (рис. 4): зависимость  $\ln[M]_0/[M]_t$  от времени линейна ( $[M]_0$  и  $[M]_t$  — начальная и текущая кон-

центрация мономера) и проходит через начало координат. При этом видно, что скорость полимеризации мономеров понижается в ряду ЭЭМА > ММА > ТБМА. Следует отметить, что константы скорости роста изученных метакрилатов:  $k_{p(\text{ЭЭМА})} = 700$  [29],  $k_{p(\text{ММА})} = 1050$  [30] и  $k_{p(\text{ТБМА})} = 1520$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  [31] увеличиваются в направлении, противоположном изменению общей скорости процесса.

Скорость процесса полимеризации с переносом атома с учетом равновесия между растущими радикалами и “спящими” макромолекулами:

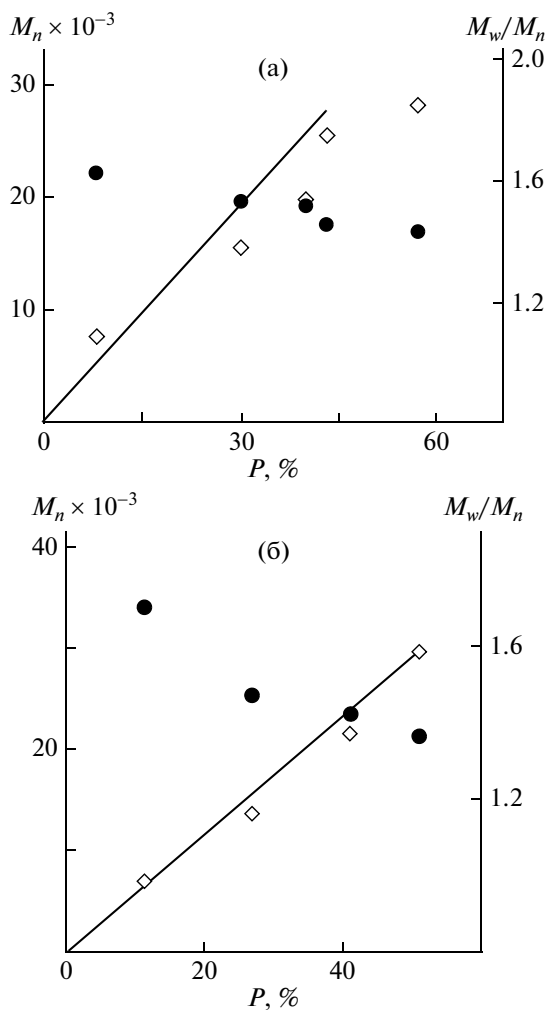


выражается уравнением (2) [32].

$$v = k_{\text{эф}}[\text{P}_n^*][\text{M}] = k_p K_{\text{рав}}[\text{I}][\text{M}] \frac{[\text{Mt}^n]}{[\text{Mt}^{n+1}]} = k_p \frac{k_{\text{ак}}}{k_{\text{деак}}} [\text{I}][\text{M}] \frac{[\text{Mt}^n]}{[\text{Mt}^{n+1}]}, \quad (2)$$

где  $k_{\text{эф}}$  — эффективная константа скорости полимеризации,  $k_p$  — константа скорости роста цепи,  $[\text{P}_n^*]$  — концентрация растущих радикалов,  $[\text{I}]$  — концентрация инициатора,  $[\text{Mt}^n]$  и  $[\text{Mt}^{n+1}]$  — концентрация соли металла в нижней и высшей степени окисления соответственно.

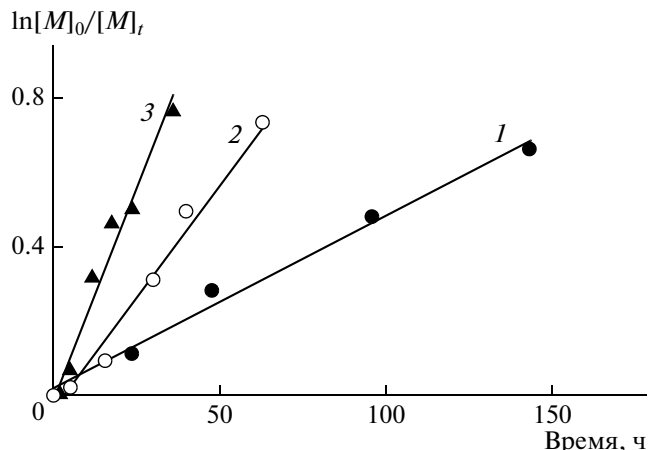
Мы полагаем, что в основе обнаруженной закономерности лежит различие в значениях кон-



**Рис. 3.** Зависимость экспериментальных (светлые точки) и теоретических значений  $M_n$  (прямая) и индекса полидисперсности  $M_w/M_n$  (темные точки) ПЭЭМА (а) и ПТБМА (б) от конверсии  $P$  при  $70^\circ\text{C}$ .  $[\text{ДАК}] = 1.1 \times 10^{-2}$ ,  $[\text{ЭЭМА}]_0 = [\text{ТБМА}]_0 = 4.6$  моль/л.

станты равновесия  $K_{\text{рав}} = \frac{k_{\text{ак}}}{k_{\text{деак}}}$ , т.е. соотношении

констант скорости процессов активации и деактивации в изученных системах. С термодинамической точки зрения возрастание константы равновесия может быть связано либо с большей стабильностью макрорадикала  $P_n^{\cdot}$  (низкая величина  $k_{\text{деак}}$ ), либо с меньшей энергией связи  $P_n\text{—Cl}$  (высокое значение  $k_{\text{ак}}$ ). Направление этих эффектов качественно можно оценить в рамках схемы “ $Q\text{—}e$ ” Алфрея—Прайса с позиции влияния заместителей. Очевидно, что первая константа ( $k_{\text{деак}}$ ), определяющаяся резонансной стабилизацией радикалов, в ряду изученных мономеров мало зависит от природы заместителя в эфирной группе ме-



**Рис. 4.** Зависимости  $\ln[M]_0/[M]_t$  от времени полимеризации ТБМА (1), ММА (2) и ЭЭМА (3) при  $70^\circ\text{C}$ .  $[\text{ТБМА}]_0 = [\text{ЭЭМА}]_0 = 4.6$ ,  $[\text{ММА}] = 7.02$  моль/л.

такрилата, в то время как вторая константа напрямую связана с полярными эффектами заместителей. Действительно, в конечном фрагменте  $\text{C—Cl}$  “спящих” макромолекул атом углерода имеет частичный положительный заряд за счет смещения электронной плотности к атому галогена. Тогда заместители с электроноакцепторными свойствами будут дополнительно увеличивать положительный заряд на этом атоме и ослаблять связь  $\text{C—Cl}$ , т.е. способствовать возрастанию константы скорости активации  $k_{\text{ак}}$ . Для сравнения полярных эффектов необходимые значения параметров  $e$  ММА и ТБМА найдены в справочной литературе:  $e_{\text{ММА}} = 0.40$ ,  $e_{\text{ТБМА}} = -0.35$  [33], а для ЭЭМА параметры идеальной реакционной способности установлены экспериментально. Для этого при сополимеризации ЭЭМА со стиролом были определены относительные активности  $r_{\text{ст}} = 0.404$  и  $r_{\text{ЭЭМА}} = 0.490$ , на основании которых с использованием справочных величин  $Q$  и  $e$  стирола [33] рассчитаны параметры  $Q$  и  $e$  ЭЭМА:  $Q = 0.89$ ,  $e = 0.48$ . Согласно полярности изученных мономеров положительный заряд на атоме углерода в конечном фрагменте  $\text{C—Cl}$  “спящих” макромолекул изменяется в ряду ЭЭМА  $>$  ММА  $>$  ТБМА. Нетрудно заметить, что он симбиотен тенденции понижения кинетической активности мономеров в полимеризации с переносом атома, т.е. скорость процесса тем выше, чем больше акцепторная способность заместителя в молекуле винилового мономера. Полученные результаты согласуются с кинетическими закономерностями традиционной радикальной полимеризации [34], полимеризации с переносом атома замещенных стиролов [32] и псевдоживой радикальной полимеризации с участием нитроксильных радикалов [35]; в соответствующих публикациях отображено, что мономеры с электронодо-

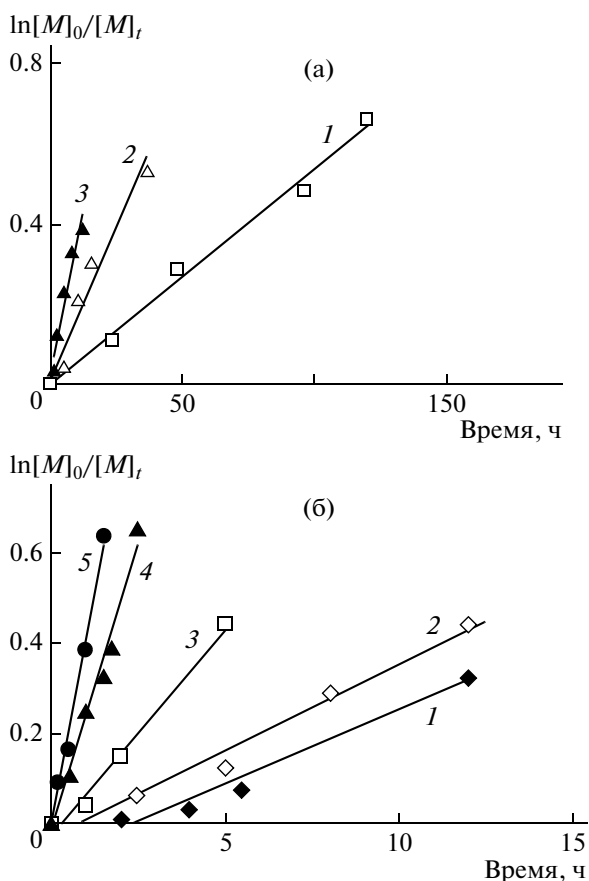


Рис. 5. Зависимость  $\ln[M]_0/[M]_t$  от времени полимеризации ТБМА (а) и ЭЭМА (б) при 70 (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4) и 110°C (5).  $[ТБМА]_0 = [ЭЭМА]_0 = 4.6$  моль/л.

норными заместителями полимеризуются с меньшей скоростью по сравнению с мономерами, имеющими электроакцепторные заместители.

В поисках оптимальных условий, обеспечивающих наилучший контроль процесса полимеризации с переносом атома, важно исследовать влияние температуры синтеза. В предыдущей работе [1] нами было показано, что при повышении температуры скорость полимеризации ММА в присутствии каталитической системы ДАК/ $FeCl_3$ /ДМФА увеличивается и сохраняется первый порядок скорости по концентрации мономера. Аналогичные результаты получены для ЭЭМА и ТБМА (рис. 5).

Из полученных данных рассчитаны эффективные константы скорости реакций ( $k_{эф} = -d(\ln[M])/dt$ ) и построены зависимости в аррениусовых координатах (рис. 6). По этим графикам определена величина эффективной энергии активации  $E_{ак}^{эф}$  для полимеризации ММА, ЭЭМА и ТБМА в присутствии каталитиче-

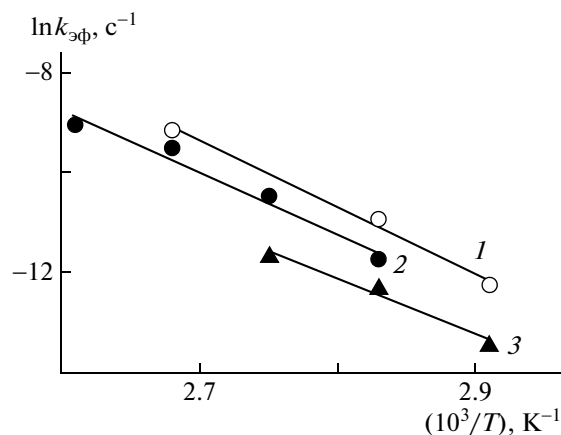


Рис. 6. Температурная зависимость эффективной константы скорости полимеризации в полулогарифмических координатах для ММА (1), ЭЭМА (2) и ТБМА (3).  $[ДАК] = 0.011$ ,  $[ТБМА]_0 = [ЭЭМА]_0 = 4.6$  и  $[ММА]_0 = 7.02$  моль/л.

ской системы ДАК/ $FeCl_3$ /ДМФА, равная 26.0, 24.5 и 22.0 ккал/моль соответственно. Незначительное различие в полученных значениях, вероятно, связано с близкой реакционной способностью мономеров одного и того же метакрилатного семейства. Аналогичный вывод был сделан в работе [32], где авторы интерпретировали весьма близкие данные по  $E_{ак}^{эф}$  в полимеризации с переносом атома замещенных стиролов, ссылаясь на то, что  $E_{ак}^{эф}$  не зависит от полярных эффектов заместителей. Полученные нами значения  $E_{ак}^{эф}$  довольно близки к имеющимся в литературе данным. В частности,  $E_{ак}^{эф} = 24$  ккал/моль при контролируемой полимеризации ММА с участием ДАК/ $FeCl_3$ /пиромеллитовая кислота в среде ДМФА [36] и 28.4 ккал/моль в присутствии  $FeBr_3$ /2-бромизобутират/2-(дифенилфосфино)пиримидин [37]. Это подтверждает, что в нашем случае ДМФА является активным компонентом каталитической системы, выполняющим функцию лиганда.

Для изученных систем с повышением температуры ММ всех полимеров линейно возрастает с конверсией; это продемонстрировано на примере полимеризации ММА и ТБМА (рис. 7). Значения коэффициента полидисперсности полимеров в изученном интервале температуры практически не изменяются и составляют  $\sim 1.6$  для ПЭЭМА и 1.4–1.5 для ПММА и ПТБМА.

Самым весомым аргументом в пользу реализации механизма псевдоживой радикальной полимеризации является возможность получения блок-сополимеров. Образующиеся в исследуемых системах полимеры имеют  $\omega$ -концевые атомы галогена, аналогично ПММА (рис. 2).

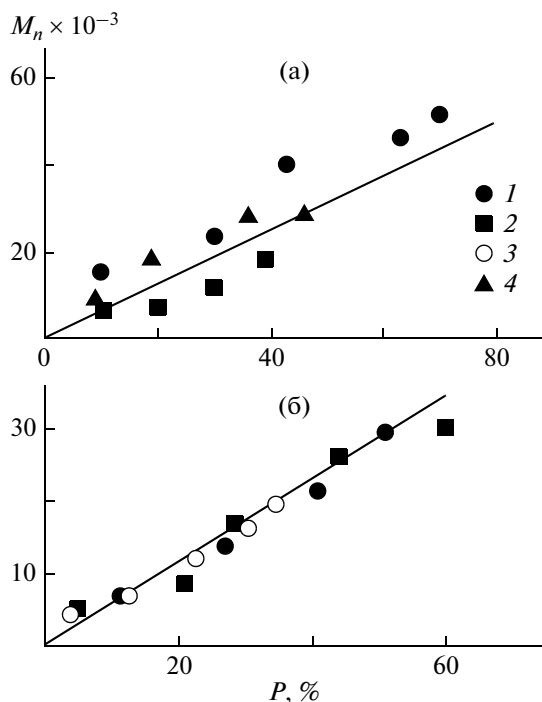


Рис. 7. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПММА (а) и ПТБМА (б) от конверсии при 70 (1), 80 (2), 100 (3) и 90°C (4); прямая – теоретические значения  $M_n$ . [ДАК] = 0.011, [ТБМА]<sub>0</sub> = 4.6, [ММА]<sub>0</sub> = 7.02 моль/л.

ПЭЭМА ( $M_n = 19800$ ,  $M_w/M_n = 1.48$ ) был использован в качестве макроинициатора при блок-сополимеризации с ММА. В результате полимеризации в присутствии каталитической системы [CuCl]/[БП] при конверсии 37% получен блок-сополимер ПЭЭМА-блок-ПММА со значениями  $M_n = 71700$  и  $M_w/M_n = 1.12$  (рис. 8). Отметим, что “выросший” полимер характеризуется унимодальным ММР и не содержит остатков исходного макроинициатора. Кроме того, обращает на себя внимание факт заметного понижения коэффициента полидисперсности блок-сополимера по сравнению с исходным ПЭЭМА.

Таким образом, при использовании предложенной нами системы ДАК/ $FeCl_3$ /ДМФА реализуется механизм псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома галогена для метакрилатов различного химического строения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата, этоксиэтилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата с переносом атома в присутствии каталитической системы [ДАК]/[ $FeCl_3$ ]/[ДМФА] в интервале температуры 70–110°C. Доказательством контролируемого характера полимеризации являются линейный рост

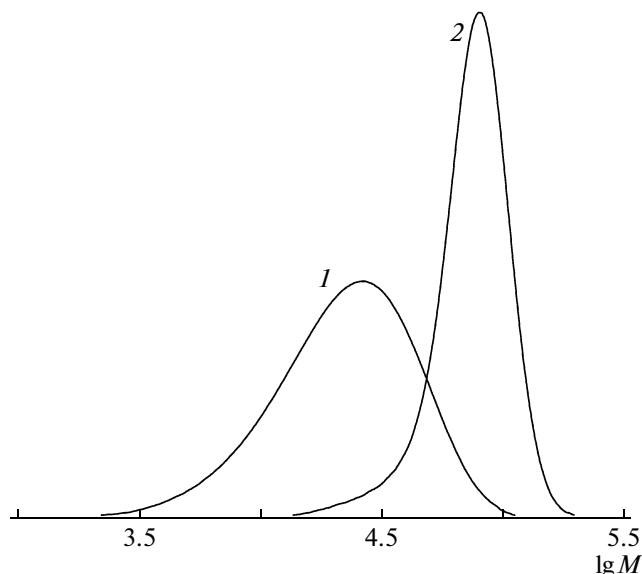


Рис. 8. Хроматограммы ПЭЭМА (1) и блок-сополимера ПЭЭМА-блок-ПММА (2), полученного полимеризацией ММА в присутствии ПЭЭМА в течение 27 ч при 70°C. [ПЭЭМА]<sub>0</sub> =  $5 \times 10^{-3}$ , [CuCl]<sub>0</sub> =  $5 \times 10^{-3}$ , [БП]<sub>0</sub> =  $1.5 \times 10^{-2}$ , [ДМФА]<sub>0</sub> = 0.23 моль/л.

$M_n$  с конверсией, низкие значения коэффициента полидисперсности полимеров (1.3–1.6), первый порядок скорости реакции по мономеру, наличие в полимере  $\omega$ -концевых атомов хлора и образование узкодисперсного ( $M_w/M_n = 1.12$ ) блок-сополимера при использовании ПЭЭМА в качестве макроинициатора в полимеризации ММА. Показано, что усиление акцепторных свойств заместителя в эфирной группе метакрилата приводит к увеличению скорости полимеризации. Эффективная энергия активации процессов контролируемой полимеризации изученных метакрилатов в отсутствие лиганда практически не зависит от химического строения мономера и находится в интервале 22–26 ккал/моль, что согласуется с известными литературными данными для полимеризации ММА с участием системы  $FeCl_3$ /ДАК/лиганд.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булгакова С.А., Тумакова Е.С., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С. 1824.
2. Li H., Chen S., Zhang X., Lu Y., Hu Y. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 12. P. 2874.
3. Xia J., Zhung X., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3531.
4. Matyjaszewski R., Wei M., Xia J., McDermott N.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8161.
5. Xia J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7692.

6. *Teodorescu M., Gaynor S.G., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2335.
7. *Moineau G., Grane C.I., Dubois Ph., Jérôme R., Teyssie P.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 542.
8. *Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 16. P. 4507.
9. *Pascual S., Coutin B., Tardi M., Polton A., Vairon J.P.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 5. P. 1432.
10. *Xia J., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5199.
11. *Matyjaszewski K., Patten T.E., Xia J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 4. P. 674.
12. *Wang J.-L., Grimaud T., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 21. P. 6507.
13. *Moineau G., Dubois Ph., Jérôme R., Senninger T.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 545.
14. *Grannel C., Dubois P., Jérôme R., Teyssié P.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 17. P. 8576.
15. *Ando T., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 3. P. 1070.
16. *Uegaki H., Katani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
17. *Percec V., Kim H.-Y., Barboiu B.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 21. P. 6702.
18. *Liu S., Mishra M.K.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 4. P. 867.
19. *Wang J.-S., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 22. P. 7572.
20. *Zhu S., Yan D., Zhang G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 6. P. 765.
21. *Chen X.-P., Qiu K.-Y.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 26. P. 8711.
22. *Chen X.-P., Qiu K.-Y.* // *Polym. Int.* 2000. V. 49. № 11. P. 1529.
23. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. А.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.*
24. *Hooke R., Jeeves T.A.* // *J. Assoc. Comp. Mach.* 1961. V. 8. № 2. P. 212.
25. *Беганцова Ю.Е., Малышев А.С., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 4. С. 560.
26. *Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6708.
27. *Булгакова С.А., Джонс М.М., Мазанова Л.М., Лопатин А.Я.* // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 3. С. 440.
28. *Kunz R.R., Allen R.D., Hinsberg W.D., Waliraff G.M.* // *Proc. SPIE*. 1993. V. 1925. P. 167.
29. *Garcia F., Garcia J.M., Rubio F., de La Pena J.L., Guzman J., Riande E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 22. P. 3987.
30. *Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russell G.T., Schweer F., van Herk A.M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 5. P. 1545.
31. *Pascal P., Winnik M.A., Napper D.H., Gilbert R.G.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. № 3. P. 213.
32. *Qiu J., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 19. P. 5643.
33. *Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* *Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.*
34. *Mayo F.R., Lewis F.M., Walling C.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. № 4. P. 1529.
35. *Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1996. V. 37. № 1. P. 485.
36. *Wang G., Zhu X., Cheng Z., Zhu J.* // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 11. P. 2161.
37. *Xue Z., He D., Noh S.K., Lyoo W.S.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 8. P. 2949.