

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛФЕОФОРБИДА «а» В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

О.И. Николаева, Т.С. Усачева, Т.А. Агеева, О.И. Койфман

Ольга Ивановна Николаева*, Тамара Сергеевна Усачёва, Татьяна Арсеньевна Агеева, Оскар Иосифович Койфман

НИИ химии макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: onik@isuct.ru*, u-tamara@isuct.ru, tageeva@isuct.ru, koifman@isuct.ru

Изучение реологических свойств полимеров, а также установление количественных зависимостей, наряду с проблемой взаимосвязи молекулярных характеристик с условиями синтеза, является важной научной и практической задачей, позволяющей прогнозировать поведение полимеров, разрабатывать и находить оптимальные режимы и параметры получения материалов с заранее заданными свойствами. В целях исследования химического взаимодействия между макромолекулами в растворах изучена реология разбавленных растворов сополимеров глицидилметакрилата и метилфеофорбида «а» в диметилформамиде. Исследование разбавленных растворов соответствующих сополимеров проводилось вискозиметрическим методом в интервале температур 20-35 °С. Сопolíмеры глицидилметакрилата и метилфеофорбида «а» различного состава были получены методом радикальной сополимеризации в растворе. Синтезированные сополимеры охарактеризованы молекулярно-массовыми характеристиками, определенными методом гелепроникающей хроматографии. Установлено, что растворы сополимеров отвечают системам с нижней критической температурой растворения. Принадлежность исследованных растворов к системам с нижней критической температурой растворения подтверждено зависимостью константы Хаггинса от температуры. Из полученных результатов следует, что клубок макромолекулы с ростом температуры сжимается. Показано влияние температуры раствора, молекулярной массы и состава сополимеров на их взаимодействие с растворителем, выражающееся количественно через параметры характеристической вязкости, константы Хаггинса, среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярных цепей. Среднеквадратичное расстояние между концами цепей полимера в растворе оценивали по уравнению Флори - Фокса. Показано, что для исследованных сополимеров удельный показатель с ростом температуры снижается. Установлено, что введение порфиринового фрагмента в структуру макромолекулы полимера сохраняет характер взаимодействия макромолекулярного клубка с растворителем.

Ключевые слова: сополимеры, растворы сополимеров, реологические характеристики, глицидилметакрилат, метилфеофорбид «а»

PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF COPOLYMERS OF GLYCIDYLMETHACRYLATE AND METHYLPHEOPHORBIDE «a» IN DIMETHYLFORMAMIDE

O.I. Nikolaeva, T.S. Usacheva, T.A. Ageeva, O.I. Koifman

Olga I. Nikolaeva*, Tamara S. Usacheva, Tatiana A. Ageeva, Oscar I. Koifman

Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: onik@isuct.ru*, u-tamara@isuct.ru, tageeva@isuct.ru, koifman@isuct.ru

The study of the rheological properties of polymers, and also the establishment of quantitative dependencies, along with the problem of the relationship of molecular characteristics with the synthesis conditions, is an important scientific and practical task. The solution of this problem gives to predict the behavior of polymers, to develop and find the optimal modes and parameters of obtaining materials with predetermined properties. For a research of chemical interaction between macromolecules in solutions, the dilute solutions rheology of copolymers of glycidylmethacrylate

and methylphaeophorbide "a" in dimethylformamide was studied. The study of dilute solutions of the corresponding copolymers was carried out by viscometric method in the temperature range of 20-35 °C. Copolymers of glycidylmethacrylate and methylphaeophorbide "a" of different composition were obtained by radical copolymerization in solution. The synthesized copolymers are characterized by molecular-weight characteristics determined by gel-permeation chromatography. It is established that the solutions of the copolymers correspond to the systems with the lower critical temperature of dissolution. The belonging of the studied solutions to the systems with the lower critical dissolution temperature is confirmed by the dependence of the Huggins constant on the temperature. From the obtained results it follows that the ball of the macromolecule shrinks with increasing temperature. The influence of solution temperature, molecular weight and composition of copolymers on their interaction with the solvent, expressed quantitatively through the parameters of the characteristic viscosity, the Huggins constant, the mean-square distance between the ends of macromolecular chains, is shown. The mean-square distance between the ends of the chains of polymer in the solution was estimated by the equation of Flory-Fox. It is shown that for the studied copolymers the specific index decreases with increasing temperature. It was determined that the introduction of the porphyrin fragment into the structure of the polymer macromolecule retains the character of the interaction of the macromolecular tangle with the solvent.

Key words: (co)polymers, solutions of (co)polymers, the rheological characteristics, glycidylmethacrylate, methylphaeophorbide «a»

Для цитирования:

Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. Свойства разбавленных растворов сополимеров глицидилметакрилата и метилфеофорбида «а» в диметилформамиде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 58–64

For citation:

Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I. Properties of dilute solutions of copolymers of glycidylmethacrylate and methylpheophorbide «a» in dimethylformamide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 58–64

ВВЕДЕНИЕ

Исследования взаимодействия макрогетероциклического соединения (МГЦС) с различными активными группами синтетических и природных полимеров позволяют внести вклад в создание научных основ прогнозирования свойств новых функциональных материалов. В роли МГЦС могут выступать синтетические порфирины, имеющие на периферии макрогетероцикла amino-, гидроксид- и карбоксид- группы и их природные аналоги с винильной группой [1-4]. В качестве полимеров, способных образовывать с МГЦС ковалентно связанные порфиринполимерные системы, используют сополимеры стирола с аллиловым спиртом, акриловой кислотой, с метилакрилатом, с метилметакрилатом, сополимеры с винилпиридинами, винилпирролидоном, глицидилметакрилатом и другими [5-21]. Получение порфиринполимеров наиболее эффективно протекает в растворах, свойства которых определяют не только степень превращения функциональных групп, но и дальнейшее применение синтезированных продуктов. В работах [1-3, 22-23] убедительно показано значение таких систем для ряда отраслей науки, техники, медицины.

Одно из необходимых условий контроля свойств отдельных макромолекул – удаление их

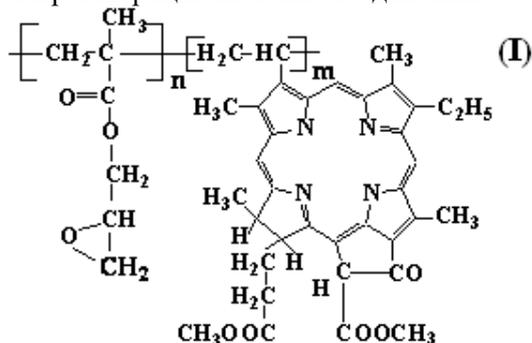
друг от друга на определенные расстояния путем растворения полимера в низкомолекулярных растворителях. Для изучения характеристик индивидуальных макромолекул: молекулярной массы, размеров клубка, конформаций, гибкости цепи используют разбавленные растворы полимеров [24]. Кроме того, реологические исследования разбавленных растворов и моделирование поведения макромолекул в них позволяют оценить химические взаимодействия между макромолекулами в растворах. Наиболее широко распространенным, достаточно быстрым и простым в экспериментальном оформлении методом оценки выше отмеченных величин является вискозиметрия в сочетании с традиционными методами, позволяющими определять молекулярную массу полимера. Это выделяет вискозиметрию из ряда методов физико-химических исследований полимеров и делает ее весьма важным инструментом физико-химического анализа полимеров.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований поведения новых синтезированных порфиринполимеров в растворе и определения основных характеристик полимеров в разбавленных растворах: характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса

(K_x) и среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы полимера в растворе $\langle h^2 \rangle^{1/2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы образцы сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и метилфеофорбида «а» (МФФ) (I), полученные ранее методом сополимеризации в растворе тетрагидрофурана [21]. В качестве растворителя сополимеров выбран диметилформамид (ДМФА), наиболее часто также используемый в качестве среды для иммобилизации макрогетероциклических соединений.



С учетом основ реологии, приведенных в монографии [25], и молекулярных характеристик синтезированных сополимеров для определения характеристической вязкости $[\eta]$ их растворов предложена методика разбавления раствора в вискозиметре Уббелодде. Навеску сополимера $0,1 \pm 0,0002$ г помещали в калиброванный пикнометр на 10 мл, и растворяли в ДМФА при комнатной температуре. Полученный раствор заливали в вискозиметр Уббелодде, помещенный в термостат, и выдерживали его

15 мин при определенной температуре, °С (20, 25, 30, 35). После каждого разбавления определяли время истечения раствора полимера τ_i . На основе экспериментальных данных определяли:

– относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_i}{\tau_0}$$

где τ_i – время истечения раствора при соответствующем разбавлении; τ_0 – время истечения чистого растворителя.

– удельную вязкость:

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Далее рассчитывали отношение $\eta_{\text{уд}}/c$, выражая при этом концентрацию в г/100 мл растворителя. Из зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$, обработанной по методу наименьших квадратов, получили значение характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_x :

$$K_x = \frac{\text{tg} \alpha}{[\eta]^2},$$

где $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$.

Представленные значения $[\eta]$ и K_x являются усредненными, по крайней мере, трех параллельных определений. Ошибка определений не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные молекулярно-массовые и реологические характеристики сополимеров глицидилметакрилата и метилфеофорбида «а», синтезированных в растворе, представлены в таблице.

Таблица

Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов сополимеров метилфеофорбида «а» и глицидилметакрилата (МФФ:ГМА) в ДМФА
 Table. Effect of temperature on rheological characteristics of dilute solutions of copolymers of methylpheophorbide «a» and glycidylmethacrylate (MFF:GMA) in DMFA

№ образца	Исходное массовое соотношение МФФ:ГМА	Молекулярная масса, а.е.м.	Содержание МФФ в сополимере, масс. %	Температура, °С	$[\eta]$, дл/г	K_x	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$, дм	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$, $10^{-11}/M$
1	1:31	275000	6,1	20	0,197	0,911	$3,187 \cdot 10^{-6}$	1,159
				25	0,138	35,939	$2,458 \cdot 10^{-6}$	0,894
				30	0,094	70,887	$2,164 \cdot 10^{-6}$	0,787
				35	0,061	169,760	$1,875 \cdot 10^{-6}$	0,682
2	1:61	275000	2,2	20	0,302	0,931	$3,520 \cdot 10^{-6}$	1,280
				25	0,248	3,917	$3,002 \cdot 10^{-6}$	1,092
				30	0,128	17,851	$2,408 \cdot 10^{-6}$	0,876
				35	0,031	333,817	$1,908 \cdot 10^{-6}$	0,694
3	1:122	310000	1,5	20	0,321	4,751	$3,045 \cdot 10^{-6}$	0,982
				25	0,261	5,054	$2,936 \cdot 10^{-6}$	0,947
				30	0,146	18,529	$2,422 \cdot 10^{-6}$	0,781
				35	0,109	31,586	$2,189 \cdot 10^{-6}$	0,706

С ростом температуры раствора значения $[\eta]$ для всех сополимеров уменьшаются (рис.1). Все исследованные сополимеры глицидилметакрилата и метилфеофорбида «а» в ДМФА образуют системы с нижней критической температурой растворения (НКТР), при этом клубок макромолекулы с ростом температуры уменьшается, гидродинамическое сопротивление потоку падает [26]. Как и все системы с НКТР, исследованные растворы расслаиваются при нагревании выше температуры 20 °С. Существует две причины появления НКТР. Первая причина – разрушение при нагревании водородных или донорно-акцепторных связей, способствовавших первоначальному образованию раствора, что ухудшает совместимость компонентов, вторая – различие в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя.

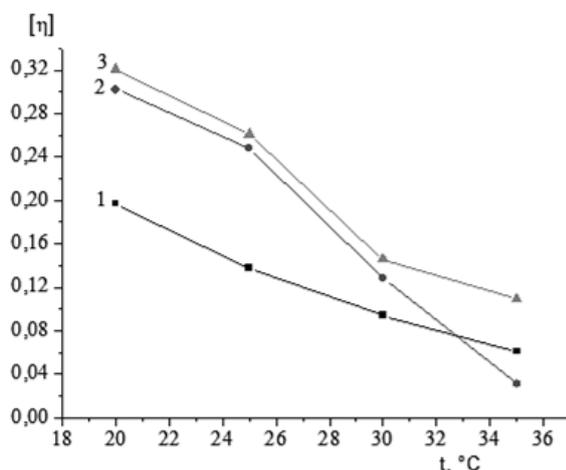


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры (t) для растворов сополимеров в ДМФА: 1 - образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3

Fig. 1. The dependence of characteristic viscosity $[\eta]$ on temperature (t) for copolymer solutions in DMF: 1 - sample 1, 2 - sample 2, 3 - sample 3

Отнесение исследованных растворов к системам с НКТР подтверждается и зависимостью K_x от температуры раствора. Известно [27], что для подобных систем K_x с ростом температуры увеличивается (таблица). Очевидно, что K_x в нашем случае связана с взаимодействием в растворе сегментов макромолекулы. Макромолекулярные клубки в разбавленном растворе с одной стороны не взаимодействуют друг с другом, а с другой стороны рост температуры ведет к сжатию клубка, следовательно, его отдельные сегменты будут сближаться друг с другом. Это увеличение взаимодействия сегментов в макромолекулярном клубке в среде растворителя и фиксирует K_x .

Информативным количественным показателем свойств разбавленных растворов сополимеров является размер макромолекулярного клубка, оцененный по среднеквадратичному расстоянию между концами цепи $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, зависящий от температуры, состава сополимера и молекулярной массы. Зависимость $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ от температуры (рис. 2) полностью коррелирует с изменением $[\eta]$ и согласуется с представлениями, изложенными выше (таблица).

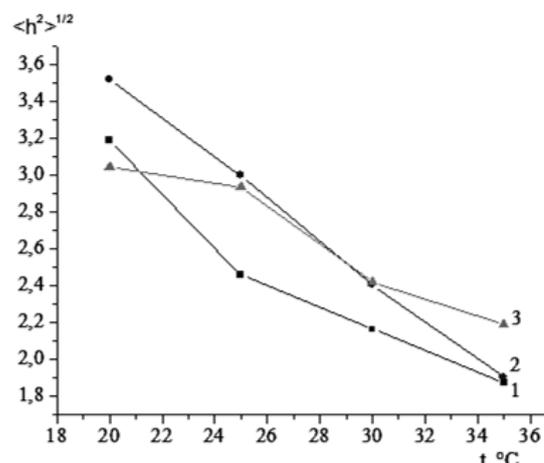


Рис. 2. Зависимость $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ от температуры (t) для растворов сополимеров в ДМФА: 20 °С (1). 25 °С (2). 30 °С (3)

Fig. 2. The dependence of $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ on the temperature (t) for solutions of the copolymers in DMF: 20 °С (1). 25 °С (2). 30 °С (3)

Для того, чтобы выяснить, какой фактор: состав сополимера или его молекулярная масса вносят больший вклад в параметр $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ целесообразно представить удельный показатель, учитывающий молекулярную массу полимера, т.е.

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} / M,$$

где M – молекулярная масса полимера, как функция состава сополимера. Полученные данные (таблица) показывают, что состав сополимера вносит существенный вклад в величину среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярных цепей. С ростом количества введенного порфиринового фрагмента в состав сополимера наблюдается уменьшение размера макромолекулярного клубка. Данный факт иллюстрируют значения характеристической вязкости (рис. 3), с увеличением содержания порфиринового фрагмента значение $[\eta]$ падает при всех температурах. Подобную зависимость показывает и удельный показатель $\langle h^2 \rangle^{1/2} / M$ как функция состава сополимера (рис. 4).

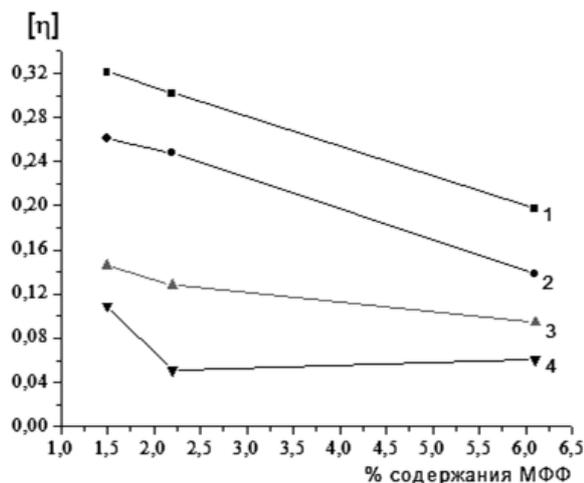


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от содержания МФФ в сополимере: 20 °C (1). 25 °C (2). 30 °C (3). 35 °C (4)

Fig. 3. The dependence of the characteristic viscosity $[\eta]$ on the contents of the MFF in the copolymer: 20 °C (1). 25 °C (2). 30 °C (3). 35 °C (4)

Проведенные исследования реологии разбавленных растворов сополимеров ГМА и МФФ показали количественную зависимость реологических характеристик ($[\eta]$, K_x , $\langle h^2 \rangle^{1/2}$) от состава сополимера, его молекулярной массы и температуры. Установлено, что сополимеры образуют системы с НКТР. Кроме того, внедрение молекулы МФФ в состав сополимера не изменяет характер взаимодействия макромолекулярного клубка с раствори-

телем. Таким образом, знания основных параметров макромолекул в растворе позволяют использовать растворы полимеров для получения промышленно важных продуктов с заданными составом, структурой, физическими и техническими свойствами (волокна, пленки, мембраны и т.п.).

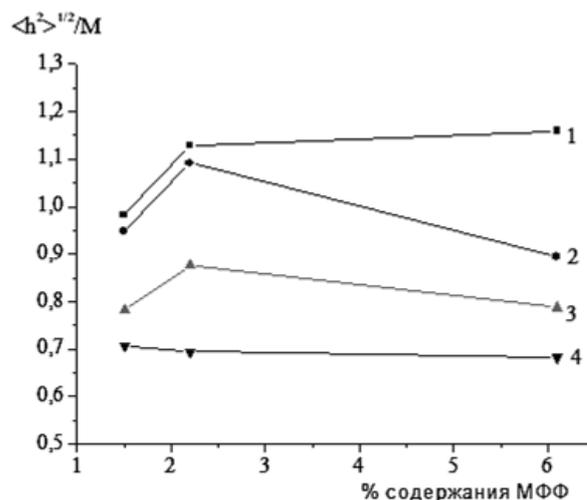


Рис. 4. Зависимость $\langle h^2 \rangle^{1/2} / M$ от содержания МФФ в сополимере: 20 °C (1). 25 °C (2). 30 °C (3). 35 °C (4)

Fig. 4. The dependence $\langle h^2 \rangle^{1/2} / M$ on the MFF content in the copolymer: 20 °C (1). 25 °C (2). 30 °C (3). 35 °C (4)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект №18-03-00986.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коифман О.И., Агеева Т.А. Синтез, свойства и применение порфиринопolyмеров. *Высокомолекулярная химия. Сер. С*. 2004. Т. 46. № 12. С. 2187-2215.
2. Николаева О.И., Агеева Т.А., Коифман О.И. Имобилизованные порфирины: Синтез и перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 91-101.
3. Коифман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры: синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД. 2018. 304 с.
4. Ageeva T.A., Syrбу S.A., Koifman O.I. Synthesis of molecular synthons for porphyrinopolymers. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P. 139-150.
5. Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Коифман О.И. Каталитическое действие кобальтовых и никелевых комплексов порфиринов и их иммобилизаторов в реакции эпексидирования стирола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 2. С. 146-149.
6. Николаева О.И., Агеева Т.А., Коифман О.И., Курек С.С. Синтез и модификация сополимеров стирола с целью получения материалов с заданным комплексом свойств. Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. В м/в сборн. научн. трудов. СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2004. С. 47-48.

REFERENCES

1. Koifman O.I., Ageeva T.A. Synthesis, properties and application of porphyrin-polymers. *Vysokomol. Soed. Ser. C*. 2004. V. 46. N 12. P. 2187-2215 (in Russian).
2. Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I. Immobilized porphyrins: Synthesis and application prospects. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 5. P. 91-101 (in Russian).
3. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrin polymers: synthesis, properties, application. M.: LENAND. 2018. 304 p. (in Russian).
4. Ageeva T.A., Syrбу S.A., Koifman O.I. Synthesis of molecular synthons for porphyrinopolymers. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P. 139-150. DOI: 10.6060/mhc2009.2.139.
5. Nikolaeva O.I., Kurek S.S., Ageeva T.A., Koifman O.I. Catalytic action of cobalt and nickel complexes of porphyrins and the ir immobilizes in the epoxidation styrene reaction. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 2. P. 146-149 (in Russian).
6. Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I., Kurek S.S. Synthesis and modification of styrene copolymers with the aim of obtaining of materials with specified complex of properties. Plastics with special properties: technologies and applications. Interuniversity Coll. of scientific works. SPb: SPbGTI (TY) Publ. 2004. P. 47-48 (in Russian).

7. **Nikolaeva O., Ageeva T., Kriviyh E., Mitasova Yu., Koifman O.** The synthesis and property investigation of porphyrin immobilized on polymers. *J. Porph. Phthal.* 2006. V. 10. N 4,5. 6. P. 526.
8. **Николаева О.И., Агеева Т.А., Рашидова С.Т., Глазкова М.Е., Койфман О.И.** Синтез и исследование сополимеров метилметакрилата и метилфеофорбида "а" в растворе тетрагидрофурана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 64-69.
9. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Зайцева П.А., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Реологические исследования сополимеров стирола в цепочке синтеза порфиринопolyмеров. Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. Сб. науч. тр. СПб.: ЦОП «Профессия». 2011. С. 70-73.
10. **Nikolaeva O.I., Romanenko Y.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis and Study of Copolymers of Methyl Pheophorbide a and its CuII Complexes with Methyl Methacrylate. *Macroheterocycles.* 2012. V. 5. N 2. P. 139-145.
11. **Годлевская Н.А., Николаева О.И., Агеева Т.А.** Синтез и исследование сополимеров медных комплексов метилфеофорбида а и метилметакрилата. *Дизайн. Материалы. Технология.* 2012. Т. 25. Вып. 5. С. 24-29.
12. **Николаева О.И., Усачёва Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Влияние включения порфирина в полимерную цепь сополимера стирола и глицидилметакрилата на свойства её растворов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. № 24. С. 82-85.
13. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Исследование растворов полистирола и сополимеров стирола с аллиловым спиртом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 46-48.
14. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Использование теории разбавленных растворов полимеров для оценки структуры и свойств сополимеров стирола и акриловой кислоты. *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 1144-1148.
15. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И., Дудина Н.А.** Исследование разбавленных растворов полистирола и сополимеров стирола с акриловой кислотой. Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. Межвуз. сб. науч. тр. СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2006. С. 58-61.
16. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Сопоставительные исследование свойств разбавленных растворов сополимеров стирола и метилакрилата. *Пласт. массы.* 2011. Вып. 2. С. 19-21.
17. **Жеглова Н.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Новый подход к синтезу сополимеров стирола и аллилового спирта. Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. Сб. науч. тр. СПб.: ЦОП «Профессия». 2011. С. 67-70.
18. **Усачева Т.С., Карлюк М.В., Митасова Ю.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Реологические исследования разбавленных растворов сополимеров стирола и винилпирридинонов. *Пласт. массы.* 2011. Вып. 1. С. 22-24.
19. **Усачева Т.С., Карлюк М.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Сопоставительные исследование свойств разбавленных растворов некоторых полимеров и сополимеров и порфиринопolyмеров на их основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 76-79.
20. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Горбенко П.А., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Изменение свойств разбавленных растворов порфириносодержащих сополимеров на основе стирола. *ЖОХ.* 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1903.
7. **Nikolaeva O., Ageeva T., Kriviyh E., Mitasova Yu., Koifman O.** The synthesis and property investigation of porphyrin immobilized on polymers. *J. Porph. Phthal.* 2006. V. 10. N 4,5. 6. P. 526.
8. **Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Rashidova S.T., Glazkova M.E., Koifman O.I.** Synthesis and investigation of copolymers of methyl methacrylate and methylpheophorbide a in a tetrahydrofuran solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 12. P. 64-69 (in Russian).
9. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Zaitseva P.A., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Rheological studies of styrene copolymers in the synthesis chain of porphyrinpolymers. *Plastics with special properties: technologies and applications. Coll. of scientific works SPb.: CEP « Profession ».* 2011. P. 70-73 (in Russian).
10. **Nikolaeva O.I., Romanenko Y.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis and Study of Copolymers of Methyl Pheophorbide a and its CuII Complexes with Methyl Methacrylate. *Macroheterocycles.* 2012. V. 5. N 2. P. 139-145. DOI: 10.6060/mhc2012.120679n.
11. **Godlevskaya N.A., Nikolaeva O.I., Ageeva T.A.** Synthesis and study of copolymers of copper complexes of methylpheophorbide a and methylmethacrylate. *Dizain. Mat. Tekhnol.* 2012. V. 25. N 5. P. 24-29 (in Russian).
12. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I.** The effect of the inclusion of porphyrins in the polymer chair of a copolymer of styrene and glycidylmethacrylate on the properties of its solution. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2012. N. 24. P. 82-85 (in Russian).
13. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Research of solutions of polystyrene and styrene copolymers with allyl alcohol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V.49. N 6. P. 46-48 (in Russian).
14. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Using the theory of dilute polymer solutions to evaluate the structure and properties of copolymers of styrene and acrylic acid. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2007. V. 77. N 7. P. 1144-1148 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363207070146.
15. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I., Dudina N.A.** Study of dilute solutions of polystyrene and styrene copolymers with acrylic acid. *Plastics with special properties: technologies and applications. Interuniversity Coll. of scientific works. SPb.: SPbGTI (TY) Publ.* 2006. P. 58-61 (in Russian).
16. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Comparative studies of the properties of dilute solutions of copolymers of styrene and methylacrylate. *Plast. Massy.* 2011. N 2. P. 19-21 (in Russian).
17. **Zheglova N.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** A new approach to the synthesis of copolymers of styrene and allyl alcohol. *Plastics with special properties: technologies and applications. Coll. of scientific works. SPb.: CEP « Profession ».* 2011. P. 67-70 (in Russian).
18. **Usacheva T.S., Karlyuk M.V., Mitasova Y.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Rheological studies of dilute solutions of styrene and vinylpyridine copolymers. *Plast. Massy.* 2011. N. 1. P. 22-24 (in Russian).
19. **Usacheva T.S., Karlyuk M.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Comparative studies of the properties of dilute solutions of some polymer and copolymers and porphyrinpolymers on their bases. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 3. P. 76-79 (in Russian).
20. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Gorbenko P.A., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Changing the properties of dilute solutions of styrene-based porphyrin-containing copolymers. *Zhurn.Obshch. Khim.* 2013.V. 83. N. 11. P. 1903 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363213110236.

21. **Николаева О.И., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Синтез и исследование сополимеров ГМА и МФФ а в растворе. *РХЖ*. 2017. Т. LXI. № 2. С. 60-67.
22. **Помогайло А.Д.** Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука. 1988. 303 с.
23. **Коршак В.В., Штильман М.И.** Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука. 1984. 261 с.
24. **Шур А.М.** Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк. 1971. 520 с.
25. **Вуюцкий С.С.** Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат. 1960. 132 с.
26. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. 573 с.
27. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Баркова А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Исследование свойств растворов функциональных материалов на основе сополимеров метилметакрилата и медного комплекса метилфеофорбида «а». Сб. научн. трудов «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Нац. академия наук Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси. Минск: Беларус. наука. 2013. С. 62-69.
21. **Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis and investigation of copolymers of GMA and MFF and in solution. *Ross.Kim. Szurn.* 2017. V. LXI. N 2. P. 60-67 (in Russian).
22. **Pomogaiylo A.D.** Polymeric immobilized metallocomplexes catalysts. M.: Nauka. 1988. 303 p. (in Russian).
23. **Korshak V.V., Shtilman M.I.** Polymers in the processes of immobilization and modification of natural compounds. M.: Nauka. 1984. 261 p. (in Russian).
24. **Shur A.M.** High-molecular compounds. M.: Vyssh. shk. 1971. 520 p. (in Russian).
25. **Voyutsky S.S.** Solutions of high-molecular compounds. M.: Goskhimizdat. 1960. 132 p. (in Russian).
26. **Tager A.A.** Physical chemistry of polymers. M.: Nauchnyi mir. 2007. 573 p. (in Russian).
27. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Barkova A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Investigation of the properties of solutions of functional materials based on copolymers of methylmethacrylate and copper methylpheophorbide complex "a". Coll. of scientific works "Hemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry". NAC. Academy of Sciences of Belarus, Institute of chemistry of new materials of NAN of Belarus. Minsk: Belarus. nauka. 2013. P. 62-69 (in Russian).

*Поступила в редакцию (Received) 28.12.2018
Принята к опубликованию (Accepted) 15.03.2019*