

**К. Р. Сафиуллин, Е. Д. Ли, Р. С. Давлетбаев,  
О. О. Сазонов, И. М. Давлетбаева**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОПОРИСТЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

*Ключевые слова:* блок-сополимеры, модификация, наноразмерные органозамещённые кремнезёмы, сорбционная ёмкость, аналитические тест-системы.

Ключевую роль в определении ионов металлов в их водных растворах выполняют сенсорные мембранные материалы. Структура и морфология ионообменных мембран напрямую влияют на скорость и эффективность процесса ионного обмена на границе раздела с раствором. Перспективным классом материалов для создания таких мембран являются блок-сополимеры. Их ключевой особенностью является способность к микрофазовому разделению, что позволяет формировать структуру как в твердом состоянии, так и в растворе. Стремление к разделению и к самоорганизации приводит к формированию микроскопических областей, обогащенных конкретным типом блоков. В некоторых случаях в таких полимерах могут возникать пустоты, внутренняя поверхность которых может сорбировать на себя аналитические реагенты. Благодаря существованию свободного пространства в формируемых пустотах могут протекать реакции комплексообразования, обуславливающие аналитические реакции на ионы определяемых металлов. В настоящей работе на основе терминируемого гидроксильными и калий-алкоголятными группами поллоксамера (блок-сополимера оксидов пропилена и этилена) и не симметричного ароматического диизоцианата (2,4-толуилдиизоцианата) проведён синтез микропористых блок-сополимеров. В качестве модификаторов были использованы не слипающиеся наноразмерные органозамещённые кремнезёмы ASiP-Cu-0.5. Полученные полимеры наносились на полиэтилентерефталатную плёнку, используемую в качестве подложки. В результате была изготовлена и исследована сенсорная тест-система с использованием 1-(2-пиридилazo)-2-нафтола в качестве аналитического реагента на ионы Cu(II) и PHENAZO для определения ионов магния(II). Реагент PHENAZO отличается высокой селективностью и чувствительностью в спектрофотометрическом анализе ионов магния. Реакция Mg(II) с реагентом приводит к образованию сине-фиолетового соединения, что позволяет проводить точное и эффективное определение концентрации магния. Реагент обладает малиновым цветом. Максимум поглощения света реагентом и его комплекса с магнием наблюдается при длинах волн 490 и 560 нанометров соответственно. В результате проведённых исследований было установлено, что аналитические реагенты иммобилизованные на модифицированные микропористые блок-сополимеры проявляют высокую чувствительность при определении ионов Mg(II) и Cu(II) в их водных растворах, что делает их высокоэффективными подложками для практического применения в аналитической химии.

**К. R. Safiullin, E. D. Li, R. S. Davletbaev,  
O. O. Sazonov, I. M. Davletbaeva**

## **INVESTIGATION OF ANALYTICAL TEST SYSTEMS OBTAINED USING MICROPOROUS BLOCK COPOLYMERS**

*Keywords:* block copolymers, modification, nanosized organosubstituted silicas, sorption capacity, analytical test systems.

Sensor membrane materials play a key role in determining metal ions in their aqueous solutions. The performance of ion exchange membranes, particularly their speed and effectiveness, is directly linked to their internal structure and physical form. Block copolymers, frequently considered promising materials for sensor membranes, exhibit a remarkable characteristic known as microphase separation. This phenomenon, occurring both in solid and dissolved states, plays a crucial role in influencing the membrane's ion exchange capabilities. The desire for separation and self-organization leads to the formation of microscopic areas enriched with a specific type of blocks. In some cases, voids may appear in such polymers, the inner surface of which can absorb analytical reagents. Due to the existence of free space in the voids formed, complexation reactions can occur, causing analytical reactions to the ions of the metals being determined. This study explores the synthesis of microporous block copolymers. The research utilizes poloxamer, a block copolymer composed of propylene and ethylene oxides, modified with hydroxyl and potassium alcoholate functionalities. This modified poloxamer is subsequently reacted with an asymmetric aromatic diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, to create the desired microporous structure. Non-sticky nanosized organo-substituted silicas ASiP-Cu-0.5 were used as modifiers. The obtained polymers were applied to polyethylene terephthalate film used as a substrate. As a result, a sensor test system was manufactured and investigated using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as an analytical reagent for Cu(II) ions and PHENAZO for determining magnesium(II) ions. PHENAZO is a highly sensitive and selective reagent for spectrophotometric analysis of magnesium ions. Its unique ability to form a distinctive blue-violet complex with magnesium enables accurate detection. The reagent itself is crimson in color, but its complex with magnesium exhibits maximum light absorption at 560 nanometers, compared to the reagent's peak absorption at 490 nanometers. This sensitivity is further amplified by immobilizing PHENAZO on modified microporous block copolymers. This innovative approach creates highly effective substrates for determining magnesium and copper ions in aqueous solutions, making them valuable tools for practical applications in analytical chemistry.

### Введение

Сенсорные мембранные материалы играют ключевую роль в определении катионов и анионов. Именно структура и морфология мембраны определяют скорость и эффективность ионного обмена на границе раздела с раствором [1-4]. Блок-сополимеры (БС) представляют собой перспективные материалы для создания сенсорных мембран. Ключевым отличием БС является их способность к микрофазовому разделению, происходящему как в твердом состоянии, так и в растворе. Такое поведение приводит к образованию микроскопических областей, обогащенных определенным типом блоков, поскольку блоки стремятся к сегрегации. Ключевой особенностью блок-сополимеров является их самоорганизующаяся природа, которая позволяет им формировать различные упорядоченные наноструктуры. Благодаря этому свойству, БС представляют собой многообещающие материалы для различных областей, таких как: создание наноструктурных материалов, разработка лекарственных средств и биомедицинские приложения [5-7]. Формирование, размеры и пространственное расположение этих надмолекулярных структур зависят от химического состава их составляющих молекул, их молекулярной массы, межмолекулярных взаимодействий и условий реакции. То есть, основным фактором, оказывающим воздействие на морфологию и степень дальнего порядка БС, является их макромолекулярная архитектура. Несмотря на то, что синтез БС является устойчивой областью, их контролируемый синтез позволяет получать широкий спектр новых архитектур, обладающих интересным поведением при самосборке [8-12]. Достижения в области синтеза, функционализации, обработки и определения характеристик полимеров создают перспективы разработки и исследования широкого спектра БС с разнообразным и сложным потенциалом самосборки в объемных и тонкопленочных материалах. Нанопористые БС представляют собой перспективный материал для создания оптически прозрачных подложек для проведения тестов, направленных на определение различных веществ [13-14].

Синтезированы и исследованы нанопористые оптически прозрачные блок-сополимеры (ОБС), полученные на основе блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена (ППЭГ) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) [15-16]. Определены условия реакции, приводящие к образованию компланарных О-полиизоцианатных блоков в структуре ОБС (рис. 1).

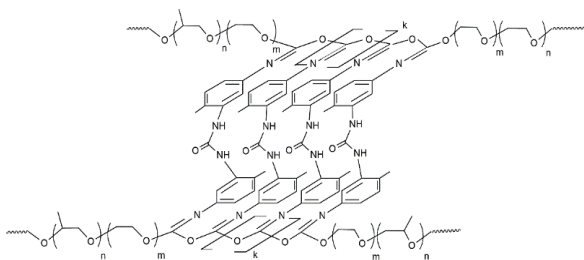


Рис. 1 – Структура ОБС

Fig. 1 – Structure of the optically transparent block copolymers (OBCs)

В исследовании [16] для улучшения микрофазового разделения в полимерных материалах использовались кремнезёмы с полиоксиэтиленовыми ответвлениями (ASiP), устойчивые к самоконденсации. Для синтеза ASiP применяли тетраэтоксисилан (ТЭОС), полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ) и хлорид меди ( $\text{CuCl}_2$ ). Было установлено, что  $\text{CuCl}_2$  при низком его содержании катализирует образование ASiP (ASiP-Cu-0.01) с кремнезёмным ядром кубической топологии. С увеличением  $\text{CuCl}_2$  кремнезёмы в составе ASiP являются линейными (ASiP-Cu-0.1), по мере повышения содержания  $\text{CuCl}_2$  ионы  $\text{Cu(II)}$  вступают в комплексообразующее взаимодействие с полиоксиэтиленовыми ответвлениями с образованием ASiP-Cu-0.5 (рис. 2).

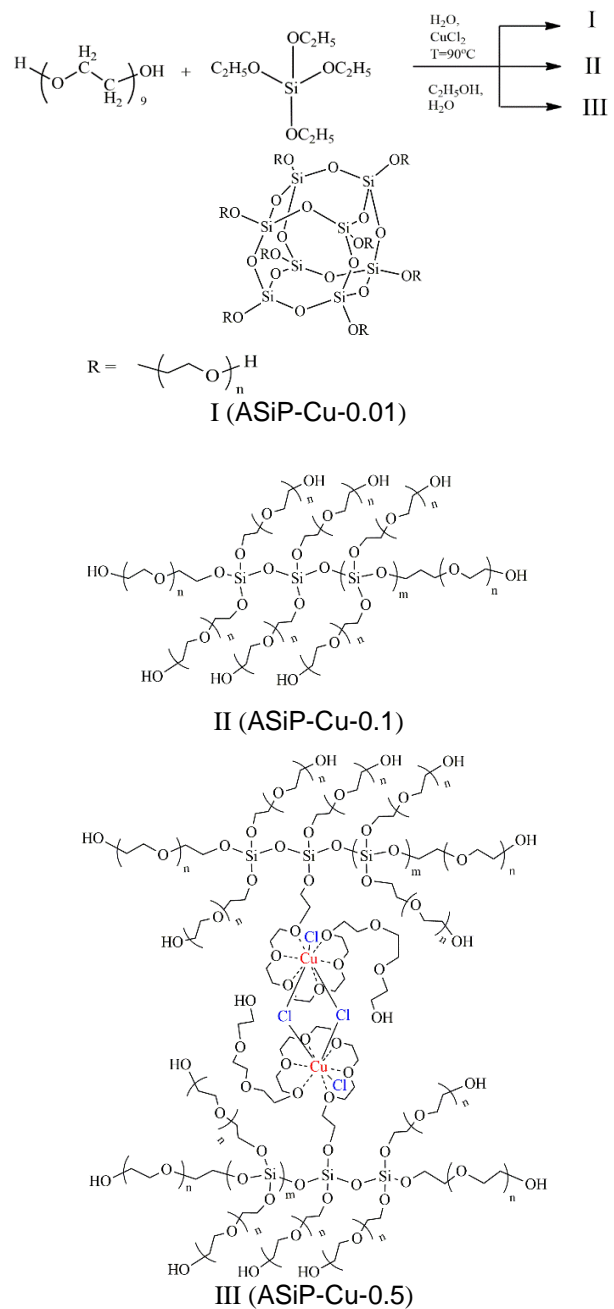


Рис. 2 – Структура не слипающихся наноразмерных органоамещённых кремнезёмов

Fig. 2 – Structure of non-sticky nanoscale organo-substituted silica

В настоящее время публикуется всё больше работ, направленных на поверхностную модификацию частиц диоксидов кремния олигомерами. Наиболее перспективным представляется синтез наночастиц диоксида кремния с использованием алкоксисиланов и последующая модификация их поверхностей полиоксиэтиленгликолями [17-18]. Получение кремнезёмов из алкоксисиланов с помощью метода золь-гель синтеза, включающего стадии гидролиза и последующей конденсации силанольных групп, представляет собой широко распространённый подход. Однако ключевой проблемой при синтезе органозамещённых наночастиц диоксида кремния является их склонность к самоконденсации, что затрудняет получение стабильных частиц. В связи с этим решение проблемы получения органозамещённого кремнезёма с использованием в качестве центрального реагента алкоксисиланов основывается на подборе подходящих катализаторов.

В связи с полученными ранее результатами в настоящей работе на основе терминированного гидроксильными и калий-алкоголятными группами блоксополимера (блок-сополимера оксидов пропилена и этилена, ППЭГ) и не симметричного ароматического диизоцианата (2,4-толуилендиизоцианата) проведён синтез микропористых блок-сополимеров. В качестве модификаторов были использованы не слипающиеся наноразмерные органозамещённые кремнезёмы ASiP-Cu-0,5. Полученные полимеры наносились на полиэтилентерефталатную плёнку (ПЭТФ), используемую в качестве подложки, а результирующая тест-система обозначена как РОБС. В ходе исследования была разработана и проверена РОБС для определения ионов меди(II) и магния(II). В качестве аналитического реагента для обнаружения ионов меди(II) был использован 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, а для определения ионов магния – PHENAZO.

### Экспериментальная часть

Блок-сополимер оксидов пропилена и этилена (ППЭГ) формулой  $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{K}$ , где  $n \approx 4$  и  $m \approx 48$ , молекулярная масса 4200 г/моль, содержащий 30 мас.% периферийных полиоксиэтиленовых блоков, где содержание алкоголятнокалиевых групп составляет 10,9 % от общего количества функциональных групп, и полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=400) закуплен в ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Россия). ППЭГ дополнительно сушили при 85 °С и 0,07 кПа в течение 2 ч до содержания влаги 0,01 мас.%. 2,4-толуилендиизоцианат  $\geq 98$  мас.% (ТДИ) был приобретен у Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). Тетраэтоксисилан (ТЭОС) был приобретен в ЗАО «Вектон» (Санкт-Петербург, Россия). Толуол и  $\text{CuCl}_2$  получены от ООО «Компонент-реактив» (Москва, Россия). PHENAZO и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN) были приобретены у Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США) и использовались в том виде, в каком они были получены.  $\text{CuCl}_2$  сушили при 120 °С в печи в течение 2 часов до коричневого цвета.

Для получения РОБС в качестве подложки использовался полиэтилентерефталат (ПЭТФ) Novattro, Россия, Москва. Толщина листа 0,3 мм, плотность 1,33 кг/см<sup>2</sup>, диапазон рабочих температур -40°С – +60°С, водопоглощение 0,1–0,3 мас.% коэффициент светопропускания 88%.

Синтез ОБС, получение тест-систем РОБС, и рабочих растворов приведены в работе [19].

Методика измерений электронных спектров приведена в работе [17].

### Обсуждение результатов

Аналитические тест-системы были изготовлены на основе ОБС. Применение модификаторов ASiP-Cu существенно повышает сорбционную емкость ОБС. Эффективность модификации зависит от способа получения ASiP-Cu и его концентрации в составе ОБС. Исследования показали, что наиболее заметное увеличение сорбционной емкости наблюдается при использовании ASiP-Cu-0,5.

Первоначально на основе ОБС и ОБС, модифицированной ASiP-Cu-0,5 была получена тест-система путём иммобилизации на полимер аналитического реагента 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN). Особенность проведения аналитической реакции на полимерной мембране заключается в предварительной иммобилизации органического реагента (ОР). Время иммобилизации ОР определяется по выходу на постоянство интенсивности электронного спектра ОР. Затем, во избежание десорбции ОР и захвата им аналита непосредственно в растворе, полимер с иммобилизованным на него ОР предварительно выдерживается в течение суток в воде. В данной работе в качестве ОР был использован PAN в качестве аналитического реагента на ионы  $\text{Cu}(\text{II})$  и PHENAZO для определения ионов магния(II).

На рисунке 3 представлены электронные спектры PAN и комплексов PAN с  $\text{CuSO}_4$ , иммобилизованных на ОБС и ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5. Оказалось, что в случае использования не модифицированного ОБС интенсивность спектра PAN падает, но появляется малоинтенсивная полоса в области 580 нм. При использовании в качестве полимерной мембраны ОБС, полученного с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5 наблюдается значительное изменение формы спектра и повышение интенсивности спектра в области 580 нм (рис. 3).

Для создания тонких плёнок равномерной толщины как правило используется технология нанесения селективного слоя на специально подобранную подложку. В данной работе в качестве подложки была использована плёнка полиэтилентерефталата. ОБС, нанесённый на ПЭТФ подложку, был получен с использованием 0,5 мас.% ASiP-Cu-0,5. Толщина ОБС на поверхности подложки составила 10 мкм. Подложка с селективным слоем ОБС (РОБС) затем погружалась в раствор PAN, который сорбировался как на ОБС, так и на ПЭТФ подложку. Затем полученная полимерная композиция выдерживалась в течение 24 час. в воде. При этом PAN полностью десорбировался из ПЭТФ подложки РОБС, но оставался в микропористой структуре селективного слоя

РОБС. Полученная таким образом РОБС далее была использована для определения ионов  $\text{Cu(II)}$ .

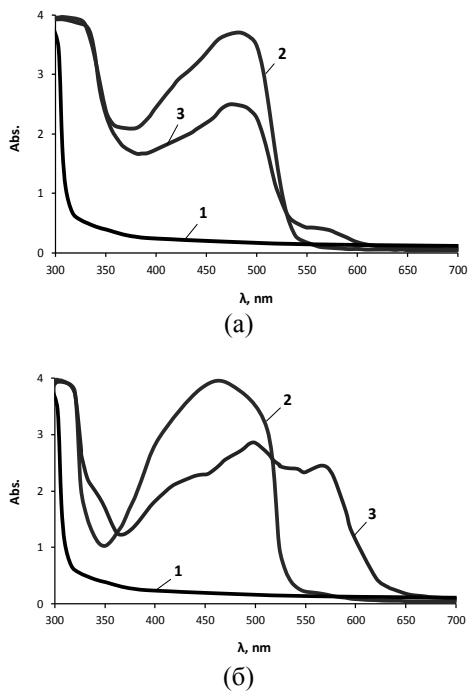


Рис. 3 – Электронные спектры PAN (1) и продуктов взаимодействия PAN с  $\text{CuSO}_4$  (2), иммобилизованных на PAN (а) и на ОБС, полученного с использованием 0,5 мас. %  $\text{ASiP-Cu-0,5}$  (б).  $[\text{CuSO}_4] = 0,1 \text{ г/дм}^3$ .  $\text{pH}=7$

Fig. 3 – Electronic spectra of PAN (1) and products of interaction between PAN and  $\text{CuSO}_4$  (2) immobilised on PAN (a) and on OBC obtained using 0.5 wt.%  $\text{ASiP-Cu-0.5}$  (b).  $[\text{CuSO}_4] = 0.1 \text{ g/dm}^3$ .  $\text{pH}=7$

Спектры поглощения PAN и его комплексов с  $\text{CuSO}_4$ , иммобилизованных на ОБС и РОБС, демонстрируют существенные различия. Комплексы PAN с  $\text{CuSO}_4$ , полученные на РОБС (рис. 4), отличаются более выраженным изменением формы спектров по сравнению с комплексами, полученными на ОБС (рис. 3). Важным с точки зрения практического приложения является хорошо выраженный электронный спектр для иммобилизованных на РОБС комплексов PAN с  $\text{CuSO}_4$ , полученных при содержании  $\text{CuSO}_4$   $0,001 \text{ г/дм}^3$  в анализируемом растворе.

Плёнки ОБС, полученные путём их отливания в чашки Петри достигают толщины 100 мкм, а для плёнок, отлитых на ПЭТФ подложку достигается толщина в 10 раз меньшая. Такое значительное уменьшение толщины плёнок обусловлено тем, что ОБС имеет низкую смачиваемость на стекле, но высокую смачиваемость на ПЭТФ плёнке. Благодаря этому становится возможным достижение таких малых толщин. В тонких реакционных слоях на химические процессы изоцианатов заметный вклад оказывает влага, содержащаяся в окружающем воздухе. При использовании в качестве модификатора  $\text{ASiP-Cu-0,5}$  в структуре ОБС наблюдается наибольшее содержание мочевины и наименьшее содержание карбонильных групп. В результате ста-

новится возможным наиболее высокая полнота превращения ТДИ в О-полиизоцианатные блоки и их стабильность в составе ОБС.

Наблюдаемый модифицирующий эффект  $\text{ASiP-Cu-0,5}$  на свойства селективного слоя РОБС можно объяснить взаимодействием компонентов  $\text{ASiP-Cu-0,5}$ . Линейные кремнезёмы в его составе взаимодействуют с полиоксиэтиленовыми ответвлениями  $\text{ASiP}$ , образуя координационные связи с ионами  $\text{Cu(II)}$ . Взаимодействие между компонентами, вероятно, оказывает двойственное влияние: модифицирует свойства селективного слоя и катализирует реакцию образования мочевины с участием изоцианатных групп в орто-положении при формировании О-полиизоцианатных блоков. Наличие ионов  $\text{Cu(II)}$ , координированных с  $\text{ASiP-Cu-0,5}$ , дополнительно ускоряет эту реакцию (рис. 1).

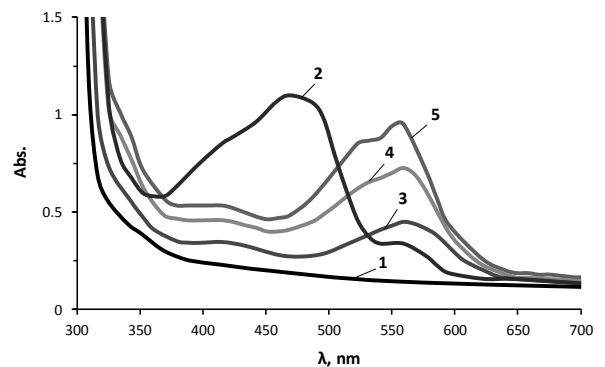


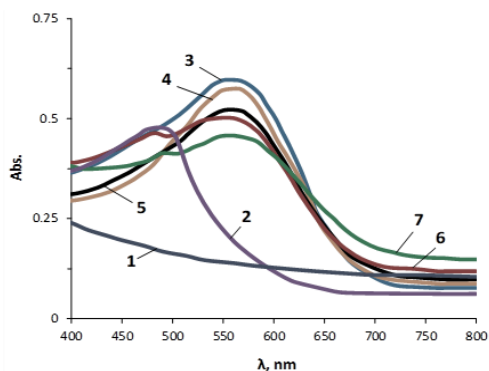
Рис. 4 – Электронные спектры РОБС (1), РОБС с иммобилизованным PAN (2), РОБС с иммобилизованными продуктами взаимодействия PAN с  $[\text{CuSO}_4] = 0,001$  (3),  $0,01$  (4), и  $0,1$  (5)  $\text{г/дм}^3$ .  $\text{pH}=7$

Fig. 4 – Electronic spectra of ROBC (1), ROBC with immobilized PAN (2), ROBC with immobilized PAN interaction products with  $[\text{CuSO}_4] = 0.001$  (3),  $0.01$  (4), and  $0.1$  (5)  $\text{g/dm}^3$ .  $\text{pH}=7$

В качестве другого примера использования ОБС, нанесённого на ПЭТФ подложку явилось определение ионов магния из водных растворов. Определение содержания магния ( $\text{Mg(II)}$ ) является распространенной задачей в аналитических лабораториях. Магний может быть обнаружен в различных материалах, как природного происхождения, так и промышленного. В большинстве случаев качественное и количественное определение  $\text{Mg(II)}$  является сложной задачей так как большинство методов отличаются низкой селективностью. При спектрофотометрическом анализе ионов  $\text{Mg(II)}$  высокой селективностью и чувствительностью обладает реагент PHENAZO, который в щелочной среде с  $\text{Mg(II)}$  образует комплексное соединение сине-фиолетового цвета, раствор самого реагента окрашен в малиновый цвет.

На рисунке 5 представлены спектры поглощения PHENAZO и его комплексов с ионами  $\text{Mg(II)}$ , адсорбированных на РОБС. Установлено, что предел чувствительности реакции комплексообразования между органическим хромофором PHENAZO и  $\text{Mg(II)}$  в данной системе составляет  $10^{-4} \text{ г/дм}^3$ . Использование PHENAZO, сорбированного на РОБС,

для определения содержания Mg(II) позволяет получить окрашенное соединение, устойчивое на протяжении длительного времени.



**Рис. 5 – Электронные спектры РОБС (1), РОБС с иммобилизованным PHENAZO (2), РОБС с иммобилизованными продуктами взаимодействия PHENAZO с  $[MgCl_2] = 1$  (3), 0.1 (4), 0.01 (5), 0.001 (6), 0.0001 (7) г/дм<sup>3</sup>. pH=9-10**

**Fig. 5 – Electronic spectra of ROBC (1), ROBC with immobilized PHENAZO (2), ROBC with immobilized products of PHENAZO interaction with  $[MgCl_2] = 1$  (3), 0.1 (4), 0.01 (5), 0.001 (6), 0.0001 (7) g/dm<sup>3</sup>. pH=9-10**

### Выводы

С целью разработки аналитических сенсоров на основе микропористых блок-сополимеров (ОБС) была создана тестовая система (РОБС). В ней селективный слой ОБС был нанесен на полиэтилентерефталатную пленку, служащую подложкой.

Анализ электронных спектров показал, что аналитический реагент PAN и его комплексы с ионами Cu(II), иммобилизованные на ОБС и РОБС, демонстрируют значительные различия в спектральных характеристиках. Особое значение для практического применения имеет четко выраженный электронный спектр комплексов PAN с иммобилизованными на РОБС ионами Cu(II), наблюдаемый при концентрации ионов Cu(II) в анализируемом растворе, составляющей 0,001 г/дм<sup>3</sup>. РОБС также успешно исследованы для определения ионов Mg(II) в водных растворах с использованием реагента PHENAZO. Чувствительность реакции комплексообразования PHENAZO с ионами Mg(II) составила 0,0001 г/дм<sup>3</sup>.

*Благодарность: Грант в форме субсидий программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 года № 729 «О мерах по реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».*

### Литература

1. M.A. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi, *Sensors and Actuators B-chemical*, **138**, 251-256 (2009).
2. X. Xie, E Bakker, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, 3899-3910 (2015).

3. M. Sadia, R. Naz, J. Khan, R. Khan, *Journal of Fluorescence*, **28**, 1281-1294. (2018).
4. M.D. López-Guerrero, M.D. Granado-Castro, M. Díaz-de-Alba, J. Lande-Durán, Casanueva-Marengo, *Microchemical Journal*, **157**, 104980 (2020).
5. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063. (2019).
6. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063 (2019).
7. J. Puguán, H. Kim, *Advanced Materials Research*. 622-623. (2012).
8. N.L. Filho, *Mikrochimica Acta*, **130**, 233-240 (1999).
9. G. Coullerez, P.H. Seeberger, M. Textor, *Macromolecular bioscience*, **6**(8), 634-647. (2006).
10. M. Algi, R. Sarigöl, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **202**. 114419 (2024).
11. K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014*. (2015).
12. P. Liu, J. Song, *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry*, **54** (9), 1268-1277 (2016).
13. K. Matyjaszewski, *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization* (2012).
14. I.M. Davletbaeva, A.I. Mazil'nikov, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov, V.V. Parfenov, *Polym. Sci. Ser. B*, **60**, 34-40 (2018).
15. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
16. Ли Е.Д., Файзулина З.З., Давлетбаева А.Р., Сафиуллин К.Р., Сазонов О.О., Давлетбаев Р.С., *Вестник технологического университета*, **27** (6), 60-64 (2024).
17. З Файзулина З.З., Ли Е.Д., Сафиуллин К.Р., Сазонов О.О., Низамов А.А., Давлетбаева И.М., *Вестник технологического университета*, **27** (4), 92-96 (2024).
18. З.З. Файзулина, М.И.Сидорова, Н.А. Архипов, В.В. Парфенов, И.М. Давлетбаева, *Вестник технологического университета*, **25** (1), 22-27 (2022).
19. Е. Д. Ли, К. Р. Сафиуллин, Р. С. Давлетбаев, О. О. Сазонов, А. В. Архипов, И. М. Давлетбаева, *Вестник технологического университета*, **27** (8), 51-56 (2024).

### References

1. M.A. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi, *Sensors and Actuators B-chemical*, **138**, 251-256 (2009).
2. X. Xie, E Bakker, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, 3899-3910 (2015).
3. M Sadia, R Naz, J Khan, R Khan, *Journal of Fluorescence*, **28**, 1281-1294. (2018).
4. M. D. López-Guerrero, M. D. Granado-Castro, M. Díaz-de-Alba, J. Lande-Durán, Casanueva-Marengo, *Microchemical Journal*, **157**, 104980 (2020).
5. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063. (2019).
6. V.V. Tolmacheva, D.I. Yarykin, M.V. Gorbunova, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov, *Journal of Analytical Chemistry*, **74**, 1057-1063 (2019).
7. J. Puguán, H. Kim, *Advanced Materials Research*. 622-623. (2012).
8. N. L. Filho, *Mikrochimica Acta*, **130**, 233-240 (1999).
9. G. Coullerez, P.H. Seeberger, M. Textor, *Macromolecular bioscience*, **6**(8), 634-647. (2006).
10. M. Algi, R. Sarigöl, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **202**. 114419 (2024).
11. K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerisation: State-of-the-Art in 2014*. (2015).

12. P. Liu, J. Song, *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry*, **54** (9), 1268-1277 (2016).
13. K. Matyjaszewski, *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerisation* (2012).
14. I.M. Davletbaeva, A.I. Mazil'nikov, I.I. Zaripov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov, V.V. Parfenov, *Polym. Sci. Ser. B*, **60**, 34-40 (2018).
15. I.M. Davletbaeva, A.Y. Alentiev, Z.Z. Faizulina, I.I. Zaripov, R.Y. Nikiforov, V.V. Parfenov, A.V. Arkhipov, *Polymers*, **13**, 3579 (2021).
16. E.D. Li, Z.Z. Faizulina, A.R. Davletbaeva, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, R.S. Davletbaev, *Herald of Technological University*, **27** (6), 60-64 (2024).
17. Z.Z. Faizulina, E.D. Li, K.R. Safiullin, O.O. Sazonov, A.A. Nizamov, I.M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (4), 92-96 (2024).
18. Z.Z. Faizulina, M.I. Sidorova, N.A. Arkhipov, V.V. Parfenov, I.M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **25** (1), 22-27 (2022).
19. E. D. Li, K. R. Safiullin, R. S. Davletbaev, O. O. Sazonov, A. V. Arkhipov, I. M. Davletbaeva, *Herald of Technological University*, **27** (8), 51-56 (2024).

---

© **К. Р. Сафиуллин** – магистрант кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – магистрант кафедры ТСК, КНИТУ, katystayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – профессор кафедры Материаловедения и технологии материалов, Казанский государственный энергетический университет, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры ТСК, КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **К. Р. Сафиуллин** – Master-student of the Department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, karimsafiullin01@yandex.ru; **Е. Д. Ли** – Master-student of the TSR department, KNRTU, katystayls@gmail.com; **Р. С. Давлетбаев** – Professor of the Material Science and Technology of Materials Department, Kazan State Energy University, darus@rambler.ru; **О. О. Сазонов** – Associate Professor of the TSR department, KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – Professor of the TSR department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.