

На правах рукописи

Исламова Регина Маратовна

**ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ
СИСТЕМЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа - 2007

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Пузин Юрий Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Колесов Сергей Викторович

кандидат химических наук,
доцент
Савельева Ирина Генриховна

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
химии Нижегородского государственного
университета имени Н.И. Лобачевского

Защита диссертации состоится “19” января 2007 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 71, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан “11” декабря 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Получение полимерных материалов с заданными свойствами является одной из главных задач химии высокомолекулярных соединений, решить которую в рамках радикальной полимеризации можно, например, путем проведения процесса в присутствии модифицирующих добавок. Одним из успешных направлений в целенаправленном изменении реакционной способности мономеров и макрорадикалов является комплексно-радикальная полимеризация. В качестве добавок для комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров перспективным представляется использование металлоорганических соединений. Металлоценовые иницирующие системы могут не только активно генерировать радикалы в энергетически выгодных режимах, но и способствуют получению полимеров с повышенной стереорегулярностью. Другими соединениями, образующими активные иницирующие системы для радикальной полимеризации виниловых мономеров, являются органические амины. Однако, несмотря на то что последние достаточно хорошо изучены, практически отсутствуют сведения о микроструктуре синтезируемых в их присутствии полимеров.

Актуальным является изучение смешанных систем, состоящих из пероксидного инициатора в сочетании с металлоценом и третичным амином, а также с комбинацией двух металлоценов. При использовании таких систем можно ожидать регулирующего влияния добавок как на скорость полимеризации, так и на свойства получаемых полимеров (молекулярная масса, микроструктура, термостойкость).

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института органической химии УНЦ РАН по теме “Синтез полифункциональных полимеров методами радикальной гомо- и сополимеризации, закономерности процессов и свойства полимеров” (№ 01.20.00.13601); при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований “Кинетические закономерности и полицентровость при комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующих систем на основе различающихся по строению металлоценов” (№ 05-03-32087а), а также Фонда поддержки научных школ (№ НШ-728.2003.3).

Цель работы. Исследование радикальной полимеризации метилметакрилата, иницированной пероксидом бензоила в присутствии металлоцена и третичного амина, а также в присутствии двух металлоорганических соединений: определение кинетических параметров полимеризации; исследование взаимодействия компонентов иницирующих систем друг с другом и с мономером; изучение некоторых свойств полученных полимеров (молекулярная масса, микроструктура, термостойкость).

Научная новизна и практическая значимость. Для регулирования радикальной полимеризации метилметакрилата впервые предложено использовать трехкомпонентные иницирующие системы следующего состава: ферроцен - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила, диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-

изопропилкарбазол – пероксид бензоила и ферроцен – цирконоцендихлорид – пероксид бензоила.

Обнаружено, что при полимеризации, инициированной пероксидом бензоила в присутствии ферроцена и 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазола, основное влияние на кинетические параметры процесса и молекулярную массу получаемых полимеров оказывает ферроцен. Для систем диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила и ферроцен – цирконоцендихлорид – пероксид бензоила наблюдается синергический эффект добавок, что сказывается на скорости полимеризации и характеристиках получаемых полимеров.

Показано, что полимеризация, инициированная трехкомпонентными системами, протекает с высокой скоростью и сопровождается снижением средней степени полимеризации в широком интервале температур. Полиметилметакрилат, полученный с помощью трехкомпонентных инициирующих систем, отличается повышенной стереорегулярностью и термостойкостью, что расширяет температурные области его использования.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 7th International Seminar “Scientific Advances in Chemistry Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces” (Ekaterinburg, Russia, 2004); V Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2004), Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2005); XV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2005); XXIII Всероссийском школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2005); Международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук” (Уфа, 2005); Малом полимерном конгрессе (Москва, 2005); XI Международной конференции студентов и аспирантов “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений” (Казань, 2005), II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2006); XXIV Всероссийском школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2006); XVI Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2006); Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2006” (Москва, 2006).

Публикации. По материалам работы опубликовано четыре статьи и тезисы 13 докладов.

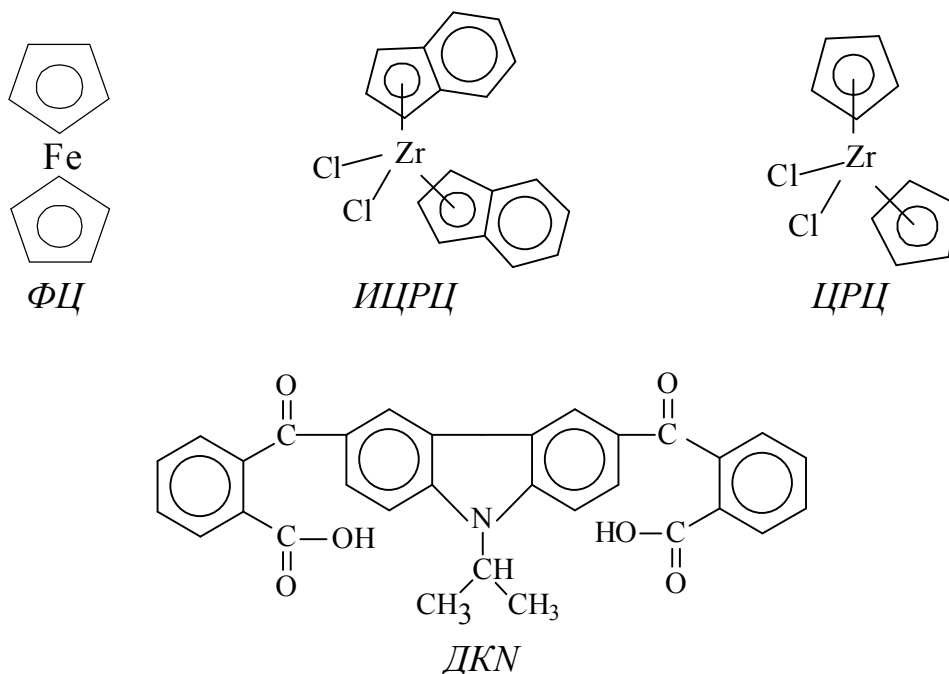
Объем работы. Диссертационная работа изложена на 133 страницах, содержит 17 таблиц, 31 рисунок. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (153 ссылки).

Автор выражает глубокую признательность и благодарность академику Монакову Ю.Б. за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве объектов исследований были выбраны трехкомпонентные иницирующие системы следующего состава:

- 1) ферроцен (ФЦ) - 3,6-бис-(о-карбокситбензоил)-N-изопропилкарбазол (ДКН) – пероксид бензоила (ПБ);
- 2) диинденилцирконоцендихлорид (ИЦРЦ) – ДКН – ПБ;
- 3) ФЦ – цирконоцендихлорид (ЦРЦ) – ПБ



1. Полимеризация метилметакрилата, инициированная трехкомпонентной системой ферроцен - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол - пероксид бензоила

1.1. Кинетические параметры полимеризации

При исследовании полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной трехкомпонентной системой ФЦ – ДКН - ПБ, обнаружен рост начальной скорости процесса W_0 (рис. 1.1.1), сопровождающийся значительным падением средневязкостной степени полимеризации P_n полимеров по сравнению с образцами, полученными в присутствии только ПБ (табл. 1.1.1). При этом не наблюдается симбатного изменения P_n и W_0 в зависимости от концентрации добавок, как в случае системы ДКН - ПБ. Можно предположить, что ведущую роль в увеличении начальной скорости процесса и понижении молекулярной массы (ММ) полимера играет ФЦ, который, как было установлено ранее, индуцирует распад ПБ.

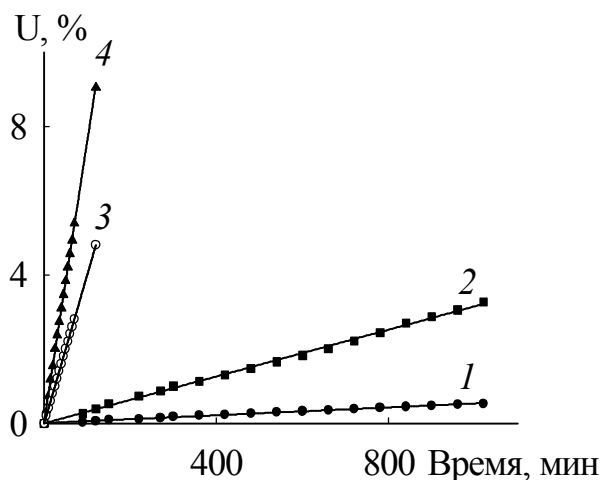


Рис. 1.1.1. Кинетические зависимости полимеризации ММА при 30°C в присутствии ДКН и ПБ (1); ПБ (2); ФЦ, ДКН и ПБ (3); ФЦ и ПБ (4). $[ПБ]=[ФЦ]=1 \times 10^{-3}$ моль/л. $[ДКН]=1 \times 10^{-4}$ моль/л

Увеличение концентрации ФЦ (при фиксированном содержании ДКН и ПБ) во всем изученном интервале температур сопровождается понижением средней степени (табл. 1.1.1) и ростом начальной скорости полимеризации, стремящейся к предельному значению (рис. 1.1.2). Это обусловлено, очевидно, увеличением числа инициирующих полимеризацию радикалов за счет энергетически более выгодного распада пероксида под действием ФЦ.

В противоположность влиянию ФЦ, добавление в полимеризующуюся систему 5×10^{-5} моль/л ДКН способствует сначала росту W_0 , однако, дальнейшее повышение концентрации производного карбазола приводит к небольшому уменьшению начальной скорости (рис. 1.1.3), стремящейся к предельному значению, и увеличению средней степени полимеризации (табл. 1.1.1). Видимо, присутствие дикетокрбонной кислоты влияет на активность радикалов вследствие взаимной координации компонентов инициирующей системы. Такая координация, очевидно, должна зависеть от температуры, что и наблюдается экспериментально: при 60°C рост ММ менее выражен, чем при других исследованных температурах (табл. 1.1.1).

Таблица 1.1.1. Средняя степень полимеризации полиметилметакрилата, полученного в присутствии иницирующей системы ФЦ – ДКН – ПБ. $[ПБ]=1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Т, °С	$[ФЦ] \times 10^3$, моль/л	$[ДКН] \times 10^4$, моль/л	$P_n \times 10^{-3}$	
60	0	0	15.6	
	1.0	0	1.2 ¹	
	0	1.0	3.1 ²	
	1.0	0.5	0.7	
	1.0	1.0	1.4	
	1.0	2.0	1.4	
	1.0	3.0	1.5	
	0.25	1.0	1.5	
	0.5	1.0	1.4	
	1.0	1.0	1.4	
	2.0	1.0	0.8	
	45	0	0	22.8
		1.0	0	1.0
1.0		0.5	0.5	
1.0		1.0	0.8	
1.0		2.0	1.7	
1.0		3.0	1.7	
0.25		1.0	3.2	
0.5		1.0	2.6	
1.0		1.0	0.8	
2.0		1.0	0.8	
30		0	0	25.4
		1.0	0	2.1
		1.0	0.5	0.8
	1.0	1.0	1.4	
	1.0	2.0	1.7	
	1.0	3.0	2.2	
	0.25	1.0	1.9	
	0.5	1.0	1.7	
	1.0	1.0	1.4	
	2.0	1.0	1.2	

При повышенной температуре (45, 60°C), по всей видимости, решающую роль играет ФЦ, сильно понижающий устойчивость пероксидной связи и индуцирующий распад ПБ вследствие образования малостабильного при этой температуре промежуточного комплекса ФЦ - ПБ. Относительно не-

¹ Пузин Ю.И., Галинурова Э.И., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазола // Высокомолек. соед. А. - 2002. - Т. 44, № 10. - С. 1752-1761.

² Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. Ферроцен в радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. соед. Б. - 2000. - Т. 42, № 4. - С. 691-695.

большое уменьшение начальной скорости полимеризации по сравнению со скоростью процесса в присутствии только ФЦ может быть связано с формированием промежуточного комплекса с переносом заряда ДКН - ПБ, связывающего часть инициатора. При более низкой температуре (30°C) формируются более устойчивые комплексы ФЦ - ПБ и ДКН - ПБ. Проявляется влияние гетероароматической дикетокрбонной кислоты как слабого ингибитора радикальной полимеризации (рис. 1.1.3).

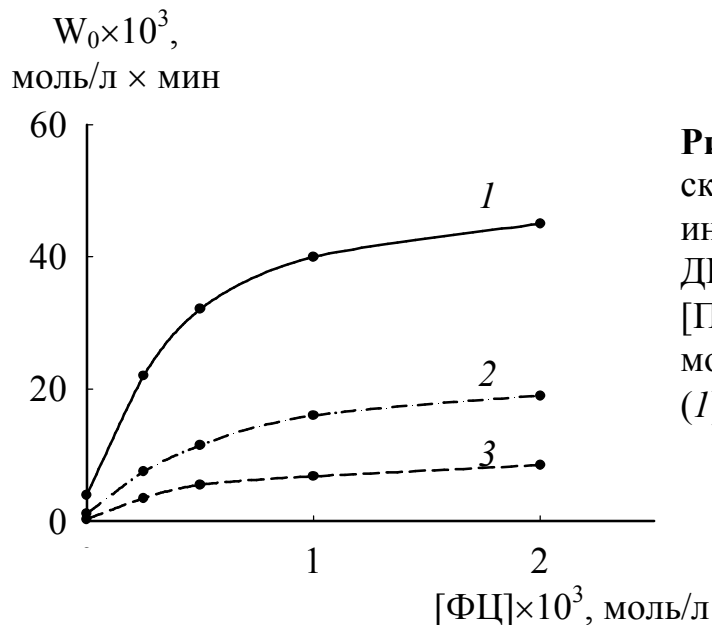


Рис. 1.1.2. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА, инициированной системой ФЦ - ДКН - ПБ, от концентрации ФЦ. [ПБ]= 1×10^{-3} моль/л, [ДКН]= 1×10^{-4} моль/л. Температура процесса: 60 (1), 45 (2), 30°C (3).

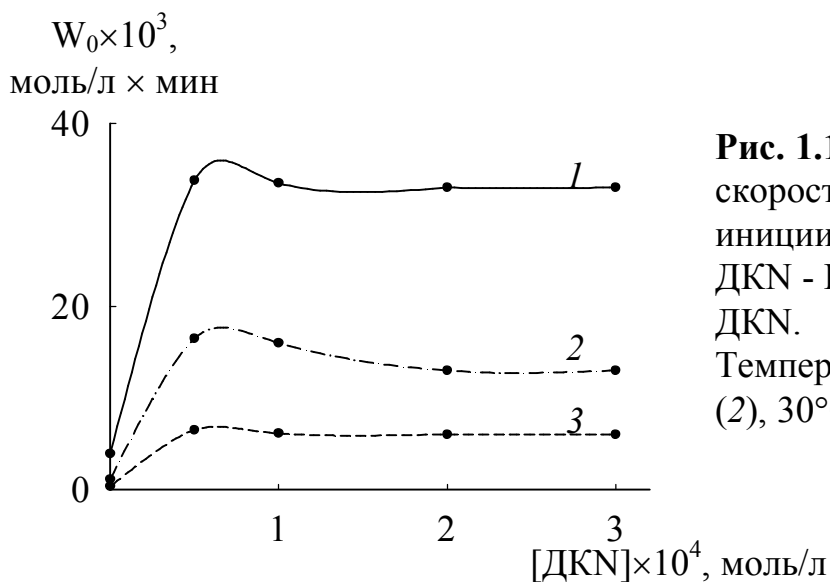


Рис. 1.1.3. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА, инициированной системой ФЦ - ДКН - ПБ, от концентрации ДКН. [ПБ]=[ФЦ]= 1×10^{-3} моль/л. Температура процесса: 60 (1), 45 (2), 30°C (3).

По температурным зависимостям скорости полимеризации была рассчитана эффективная энергия активации процесса в присутствии ФЦ и ДКН. Она оказалась равной 12 ± 2.0 кДж/моль, что заметно ниже, чем в случае инициирования только ПБ (~ 80 кДж/моль), а также в случае инициирующей системы ФЦ - ПБ (~ 48 кДж/моль). Это свидетельствует, очевидно, о формировании инициирующей системы ФЦ - ДКН - ПБ.

Таким образом, при осуществлении полимеризации в присутствии ФЦ и ДКН преобладающее влияние на кинетические параметры процесса и ММ

полимера оказывает ФЦ, причем с понижением температуры синтеза это влияние уменьшается, а роль ДКН усиливается.

1.2. Исследование взаимодействия компонентов иницирующей системы

С целью изучения взаимодействия компонентов тройной иницирующей системы ФЦ - ДКН - ПБ проведено УФ-спектроскопическое исследование. Обнаружено, что в момент смешивания эквимольных растворов ФЦ, ДКН и ПБ в полярном растворителе (этанол), как и в случае двойной системы ФЦ - ПБ, появляется новая полоса поглощения с максимумом 617 нм (рис. 1.2.1). Это свидетельствует, очевидно, о формировании комплекса с переносом заряда (КПЗ) ФЦ - ПБ.

При этом интенсивность полосы КПЗ тройной системы уменьшается по сравнению с раствором ФЦ - ПБ. Это может быть обусловлено влиянием третичного амина, несмотря на то что содержание его составило на порядок меньше, по сравнению с концентрацией ПБ и ФЦ³. Цвет исследуемого раствора смеси ФЦ - ПБ - ДКН сначала зеленый, но через 1.5 - 2 часа раствор вновь приобретает желтую окраску, и полоса переноса заряда исчезает. Подобные изменения происходят в системе ФЦ - ПБ, что вызвано, вероятно, разрушением малоустойчивого комплекса ФЦ - ПБ. Очевидно, определяющим в тройной системе является взаимодействие ФЦ с ПБ.

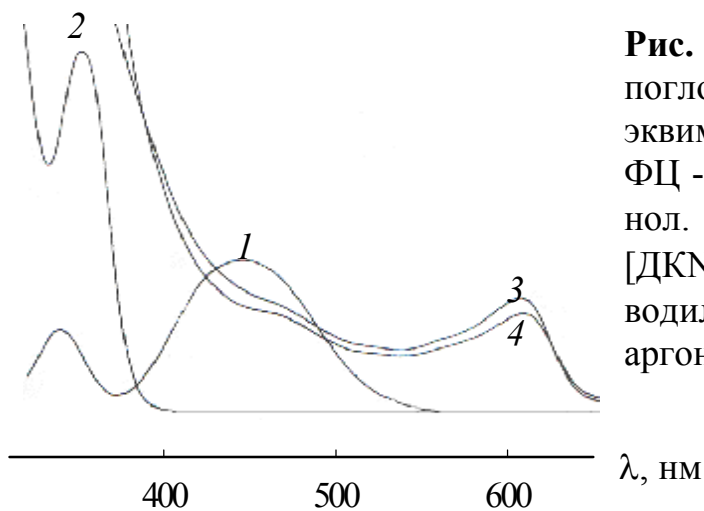


Рис. 1.2.1. Электронные спектры поглощения растворов ФЦ (1), ДКН (2), эквимольной смеси ФЦ - ПБ (3), смеси ФЦ - ДКН - ПБ (4). Растворитель - этанол. $[\text{ФЦ}] = [\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ДКН}] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л. Измерения проводили при температуре 25°C в среде аргона.

Формирование комплекса ФЦ - ПБ подтверждают данные ЯМР ¹Н-спектроскопии (рис. 1.2.2). В спектре ЯМР ¹Н, зарегистрированного в момент смешения ФЦ и пероксида, сигналы протонов ароматических колец ПБ сильно уширены и смещены в область слабого поля приблизительно на 0.7 м.д. В спектрах, записанных через 5 и 10 минут после смешения, кроме сигналов протонов фенильных групп, появляется в области δ_Н 4.2 м.д. широкий, смещенный в слабое поле на 0.3 м.д. сигнал протонов циклопентадиенильных групп комплекса ФЦ. Ширина этого сигнала доходит до 1 м.д. Сильное уширение и изменение химических сдвигов протонов ФЦ и ПБ свидетельствуют

³ Введение в систему большего количества ДКН невозможно из-за его плохой растворимости в большинстве органических растворителей.

об образовании парамагнитного комплекса с переносом заряда ФЦ – ПБ. Формирование такого комплекса вызывает, очевидно, перераспределение электронной плотности и ослабление кислород-кислородной связи в молекуле ПБ. В результате гомолитического распада КПЗ происходит генерация радикалов, которые инициируют полимеризацию ММА. При этом устойчивость комплекса ФЦ - ПБ сильно зависит от температуры и полярности среды.

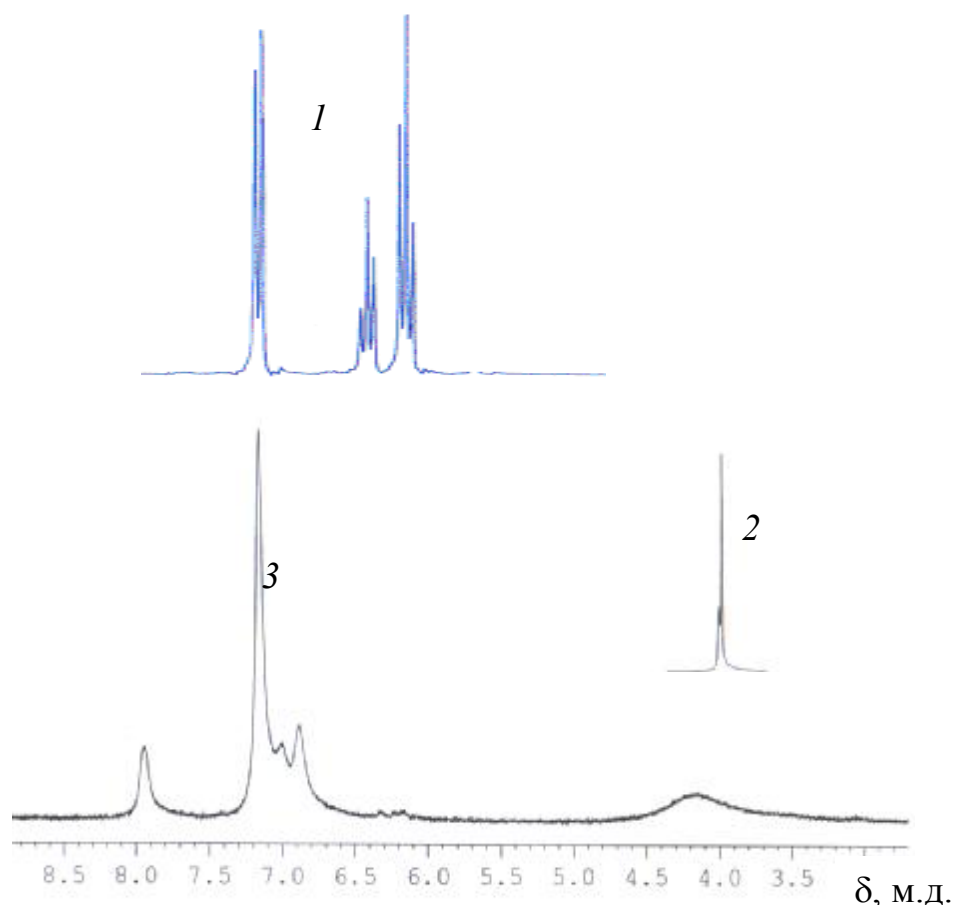
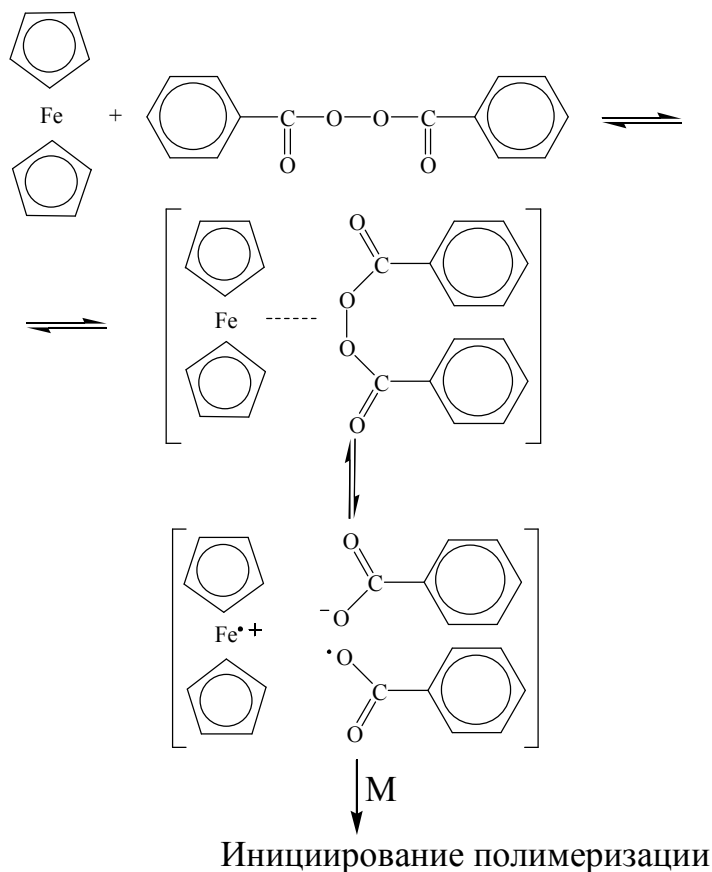


Рис. 1.2.2. Спектры ЯМР ^1H растворов ПБ (1), ФЦ (2) и их эквимольной смеси (3). $[\text{ФЦ}] = [\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л. Растворитель – C_6D_6 . Измерения проводили при температуре 25°C .

На основании полученных результатов, а также с учетом литературных данных можно предположить следующую схему взаимодействия ФЦ с ПБ:



Комплексообразование производного карбазола с пероксидным инициатором было изучено ранее⁴ методом ИК-спектроскопии. За взаимодействием ФЦ и ММА с помощью УФ-спектроскопии проследить не удалось.

Таким образом, в тройной иницирующей системе ФЦ - ДКН - ПБ определяющим является взаимодействие ФЦ и ПБ, что приводит к образованию комплекса с переносом заряда. Однако влияние амина также прослеживается, что выражается в небольшом снижении скорости процесса и существенном уменьшении энергии активации полимеризации, вызванное, очевидно, комплексообразованием ДКН с пероксидным инициатором.

2. Полимеризация метилметакрилата, иницированная системой диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбокисбензоил)-N-изопропилкарбазол - пероксид бензоила

Для более полного исследования тройной иницирующей системы на основе ИЦРЦ – ДКН – ПБ предварительно была изучена полимеризация ММА, иницированная бинарными системами ЦРЦ – ПБ и ИЦРЦ – ПБ.

2.1. Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата в присутствии иницирующих систем цирконоцендихлорид – пероксид бензоила и диинденилцирконоцендихлорид - пероксид бензоила

Обнаружено, что при полимеризации ММА на основе ЦРЦ - ПБ наблюдается увеличение начальной скорости процесса в интервале температур 30-

⁴ Пузин Ю.И., Галинурова Э.И., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии 3,6-бис-(о-карбокисбензоил)-N-изопропилкарбазола // Высокомолек. соедин. А. - 2002. - Т. 44, № 10. - С. 1752-1761.

60°C, сопровождающееся значительным уменьшением R_p полимеров по сравнению с образцами, полученными в отсутствие добавки (табл. 2.1.1). При этом значение порядка реакции полимеризации по ЦРЦ составляет 0.2, по ПБ – (0.4-0.5) во всём изученном диапазоне температур. Поскольку порядок по ПБ близок 0.5, можно заключить, что полимеризация в присутствии ЦРЦ протекает по радикальному механизму с квадратичным обрывом цепей. Эффективная энергия активации полимеризации в присутствии ЦРЦ равна 25.7 ± 2.0 кДж/моль, что заметно ниже, чем в случае инициирования только ПБ (~80 кДж/моль). Следовательно, происходит формирование иницирующей системы ЦРЦ – ПБ.

Таблица 2.1.1. Полимеризация ММА в присутствии иницирующих систем ИЦРЦ - ПБ и ЦРЦ - ПБ при различной температуре. $[ПБ] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

$T, ^\circ\text{C}$	$[ИЦРЦ] \times 10^3,$ моль/л	$W_0 \times 10^3,$ моль/(л×мин)	$R_p \times 10^{-3}$
60	0	3.9	15.7
	0.25	4.4	11.4
	0.5	3.9	10.0
	1.0	3.8	7.9
45	0	1.1	22.8
	0.25	1.2	13.1
	0.5	0.9	6.8
	1.0	1.0	3.2
30	0	0.3	25.4
	0.25	0.1	6.8
	0.5	0.2	6.5
	1.0	0.2	3.7
	$[ЦРЦ] \times 10^3,$ моль/л		
60	0.2	4.2	8.7
	0.5	4.8	9.4
	1.0	5.5	5.3
45	0.2	2.1	4.1
	0.5	2.6	3.7
	1.0	3.1	3.7
30	0.2	0.8	-
	0.5	1.0	4.2
	1.0	1.2	4.7

Изучение полимеризации ММА, инициированной системой ИЦРЦ - ПБ, в том же диапазоне исследованных температур (30 - 60°C), показало, что введение небольших количеств ИЦРЦ (до 2.5×10^{-4} моль/л) незначительно повышает начальную скорость полимеризации при 60°C и снижает ее при 30°C (табл. 2.1.1). Дальнейшее повышение концентрации ИЦРЦ в полимеризую-

щейся системе практически не меняет скорость процесса (табл. 2.1.1). При этом средняя степень полимеризации понижается во всем интервале изученных температур по сравнению с процессом, протекающим в отсутствие добавки (табл. 2.1.1), что может быть вызвано передачей цепи на ИЦРЦ.

Величина порядка полимеризации по ИЦРЦ при 30°C оказалась равной 0.2 (как и в случае ЦРЦ), а по ПБ - (0.4-0.5) при всех исследованных температурах. Эффективная энергия активации процесса также оказалась низкой – (29.5±2.0) кДж/моль. Значит, и в данном случае можно говорить о формировании иницирующей системы ПБ - соединение циркония.

Таким образом, металлоценовые соединения циркония образуют иницирующие системы с ПБ. При этом строение органических радикалов цирконоценов существенно влияет на кинетические параметры и ММ получаемых полимеров.

2.2. Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата, иницированной трехкомпонентной системой диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбокситбензоил)-N-изопропилкарбазол - пероксид бензоила

При исследовании полимеризации ММА в присутствии тройной иницирующей системы ИЦРЦ – ДКН – ПБ обнаружено, что процесс протекает с большей скоростью, чем полимеризация на основе бинарных систем ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ПБ (рис. 2.2.1).

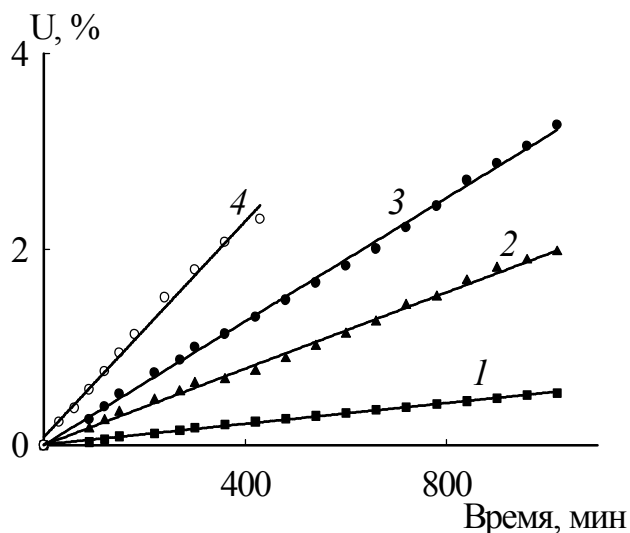


Рис. 2.2.1. Кинетические зависимости полимеризации ММА при 30°C в присутствии ДКН и ПБ (1); ИЦРЦ и ПБ (2); ПБ (3); ИЦРЦ, ДКН и ПБ (4).
 $[ПБ]=[ИЦРЦ]=1 \times 10^{-3}$ моль/л.
 $[ДКН]=1 \times 10^{-4}$ моль/л.

Повышение концентрации ДКН (при фиксированном содержании ИЦРЦ и ПБ) при 60 и 45°C сопровождается ускорением процесса и ростом P_n (табл. 2.2.1), как в случае системы ДКН – ПБ⁵. Интересным фактом является то, что производное карбазола с ИЦРЦ формируют иницирующую систему, которая активизирует полимеризацию ММА, тогда как сочетание ДКН с ФЦ приводит к снижению скорости процесса (глава 1.1). Это обусловлено, вероятно,

⁵ Пузин Ю.И., Галинурова Э.И., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии 3,6-бис-(о-карбокситбензоил)-N-изопропилкарбазола // Высокомолек. соед. А. - 2002. - Т. 44, № 10. - С. 1752-1761.

различным строением металлоценов и образующихся на их основе комплексов, устойчивость которых зависит от температуры. Так, при 30°C увеличение концентрации третичного амина практически не влияет на скорость процесса и ММ полимеров.

Таблица 2.2.1. Полимеризация ММА в присутствии ИЦРЦ - ДКН - ПБ при различной температуре. [ПБ]= 1×10^{-3} моль/л.

Т, °С	[ДКН] $\times 10^4$, моль/л	[ИЦРЦ] $\times 10^3$, моль/л	$W_0 \times 10^3$, моль/(л \times мин)	$P_n \times 10^{-3}$
60	0	0	3.9	15.7
	0.5	1.0	3.6	4.1
	1.0	1.0	4.0	5.8
	2.0	1.0	4.8	7.2
	1.0	0.25	4.1	11.4
	1.0	0.5	3.9	6.2
	1.0	1.0	4.0	5.8
45	0	0	1.1	22.8
	0.5	1.0	1.2	2.6
	1.0	1.0	1.5	6.3
	2.0	1.0	1.6	9.0
	1.0	0.25	1.6	10.9
	1.0	0.5	1.5	3.7
	1.0	1.0	1.5	6.3
30	0	0	0.3	25.4
	0.5	1.0	0.6	8.9
	1.0	1.0	0.6	9.0
	2.0	1.0	0.5	9.1
	1.0	0.25	0.3	9.1
	1.0	0.5	0.4	5.0
	1.0	1.0	0.5	9.0

В противоположность влиянию амина увеличение содержания ИЦРЦ в системе ИЦРЦ – ДКН - ПБ при повышенных температурах не сказывается ни на W_0 , ни на P_n , однако, при 30°C наблюдается небольшое ускорение процесса (табл. 2.2.1).

Эффективная энергия активации полимеризации равна 50 ± 2.0 кДж/моль, что также ниже, чем в случае инициирования только ПБ.

Таким образом, при полимеризации в присутствии ИЦРЦ – ДКН – ПБ наблюдается синергический эффект добавок. Два замедлителя полимеризации формируют эффективную иницирующую систему, вызывая ускорение процесса и снижение энергии активации. Это может быть связано с особенностями взаимодействия добавок как с ПБ, так и с мономером.

2.3. Взаимодействие цирконоценов с пероксидом бензоила и метилметакрилатом

Взаимодействие ЦРЦ с ПБ изучали с помощью ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии. Обнаружено, что при смешении растворов цирконоцена и пероксида полоса колебаний связи металл – циклопентадиенильное кольцо при 464 см^{-1} смещается в область больших частот на 6 см^{-1} , к тому же происходит изменение её формы (рис. 2.3.1). В спектрах ЯМР ^1H растворов в CDCl_3 эквимольных смесей ЦРЦ с ПБ, записанных после смешивания через 10, 20, 40, 60 минут, через 6 и 24 часа, заметного смещения сигналов протонов групп C_5H_5 - и C_6H_5 - (из пероксида) не наблюдается. Очевидно, протоны данных групп непосредственного участия в комплексообразовании не принимают.

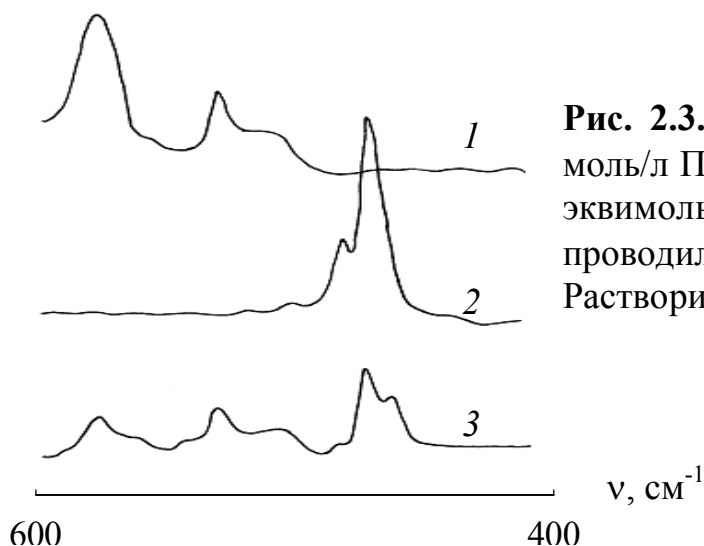


Рис. 2.3.1. ИК-спектры растворов 1×10^{-2} моль/л ПБ (1), 1×10^{-2} моль/л ЦРЦ (2) и их эквимольной смеси (3). Измерения проводили при температуре 25°C . Растворитель – CCl_4 .

Добавление ИЦРЦ к ПБ приводит к появлению в ИК-спектре новых полос поглощения с максимумами при 1700 , 1684 и 1652 см^{-1} и изменению общего вида спектра (рис. 2.3.2).

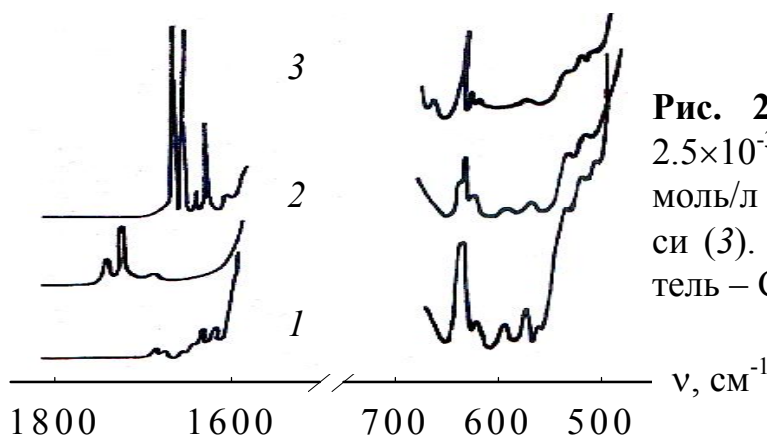


Рис. 2.3.2. ИК-спектры растворов 2.5×10^{-3} моль/л ИЦРЦ⁶ (1), 2.5×10^{-3} моль/л ПБ (2) и их эквимольной смеси (3). Температура 25°C . Растворитель – CCl_4 .

Исходя из спектральных данных, можно заключить, что цирконоцены активно взаимодействуют с пероксидом, причем наиболее вероятным представляется участие в нем атомов металла и пероксидной группы.

⁶ Максимальная концентрация ИЦРЦ в ММА, которую удалось достигнуть, составила 2.5×10^{-3} моль/л.

Комплексообразование ЦРЦ и ММА изучено ранее методами ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии⁷. О взаимодействии инденильного производного цирконоцена с мономером свидетельствуют изменения в ИК-спектрах. Так, при добавлении эквимольного количества ИЦРЦ к ММА характеристическая полоса колебаний карбонильной группы (1730 см^{-1}), смещается на 28 см^{-1} в сторону меньших частот (рис. 2.3.3). Очевидно, между атомом циркония в цирконоценах и атомом кислорода карбонильной группы ММА образуется координационная связь, что может сказываться на механизме присоединения мономера к растущему макрорадикалу.

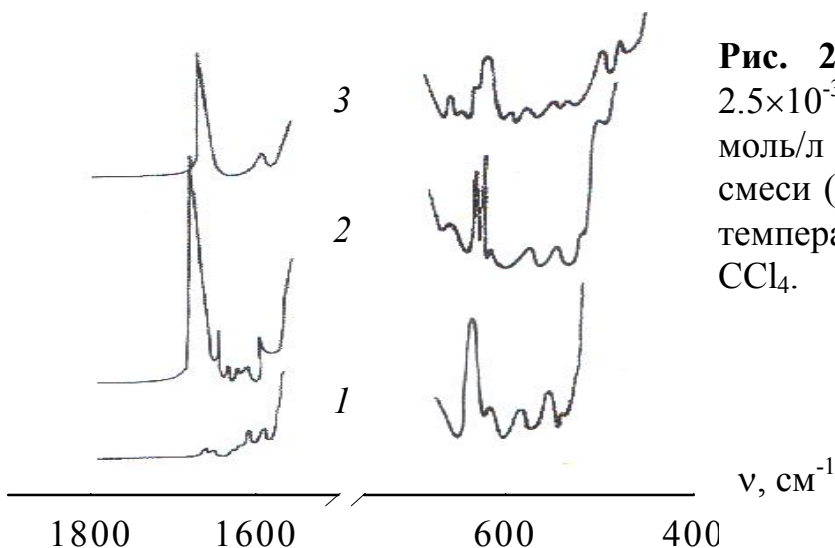


Рис. 2.3.3. ИК-спектры растворов 2.5×10^{-3} моль/л ИЦРЦ (1), 2.5×10^{-3} моль/л ММА (2) и их эквимольной смеси (3). Измерения проводили при температуре 25°C . Растворитель – CCl_4 .

Таким образом, органические лиганды (C_5H_5 - и C_9H_7 -) цирконоценов по-разному влияют на реакционную способность радикалов и, следовательно, на кинетические параметры полимеризации ММА. Однако, добавление в иницирующую систему ИЦРЦ – ПБ третичного амина (ДКН) активизирует распад ПБ, что способствует увеличению скорости процесса.

3. Полимеризация метилметакрилата, инициированная трехкомпонентной системой ферроцен – цирконоцендихлорид – пероксид бензоила

3.1. Кинетические параметры полимеризации

При проведении полимеризации в присутствии ФЦ – ЦРЦ – ПБ обнаружено увеличение начальной скорости (рис. 3.1.1) и значительное снижение R_p по сравнению с процессом, инициированным только ПБ. При этом полимеризация идет немного медленнее, чем в присутствии двухкомпонентной системы ФЦ – ПБ, но значительно быстрее, чем в случае системы ЦРЦ – ПБ (рис. 3.1.1).

⁷ Прокудина Е.М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов // Дисс... канд. хим. наук. - Уфа: Ин-т органической химии Уфимского науч. центра РАН. – 2004. - 114 с.

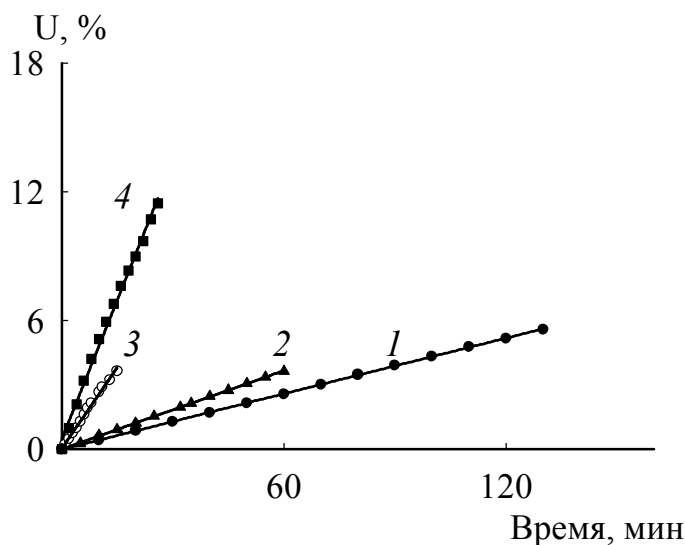


Рис. 3.1.1. Кинетические зависимости полимеризации ММА при 60°C в присутствии ПБ (1), ЦРЦ и ПБ (2), ФЦ, ЦРЦ и ПБ (3), ФЦ и ПБ (4). $[\text{ФЦ}] = [\text{ЦРЦ}] = [\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Увеличение содержания ФЦ в полимеризующейся системе (при постоянной концентрации ЦРЦ и ПБ) приводит к росту начальной скорости процесса во всем исследованном интервале температур (рис. 3.1.2). При повышенной температуре (60°C) решающую роль играет ФЦ, тогда как при более низких температурах синтеза (45, 30°C) заметным становится влияние ЦРЦ (рис. 3.1.2).

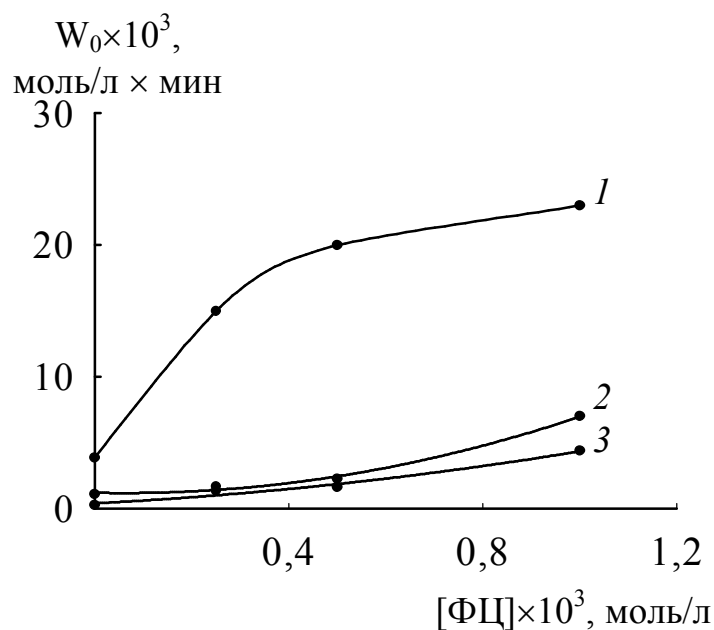


Рис. 3.1.2. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА, инициированной системой ФЦ – ЦРЦ – ПБ, от концентрации ФЦ. $[\text{ПБ}] = [\text{ЦРЦ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Температура процесса: 60 (1), 45 (2), 30°C (3).

Добавление в полимеризационную систему ЦРЦ с концентрацией $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л приводит к повышению начальной скорости процесса, однако, при дальнейшем увеличении содержания ЦРЦ наблюдается ее снижение при всех изученных температурах (рис. 3.1.3). В тройной инициирующей системе ЦРЦ проявляет свойства слабого ингибитора, замедляющего полимеризацию, тогда как в двухкомпонентной системе он ускоряет процесс, катализируя распад пероксидного инициатора (глава 2.1). Такое поведение ЦРЦ может быть обусловлено различным строением образующихся комплексов в случае двойной и тройной инициирующих систем.

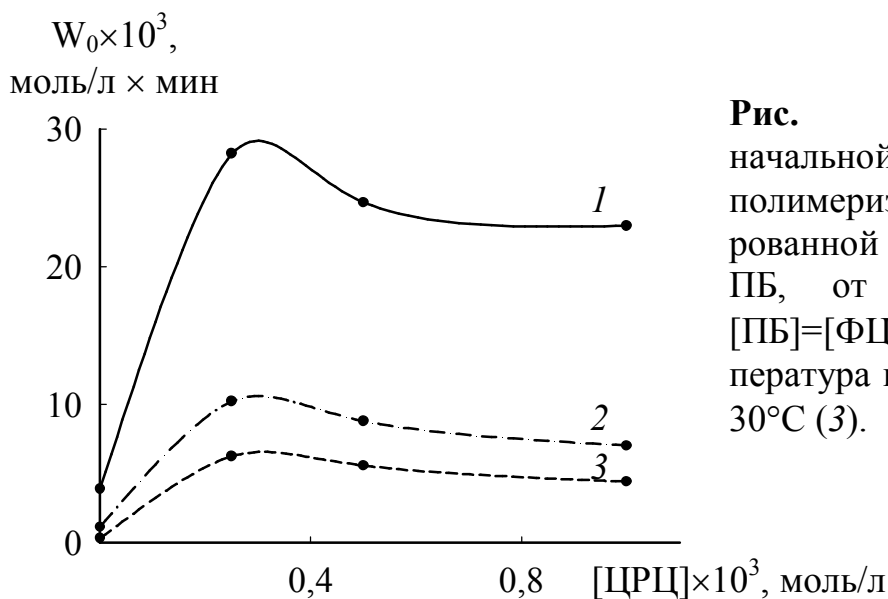


Рис. 3.1.3. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА, инициированной системой ФЦ – ЦРЦ – ПБ, от концентрации ЦРЦ. $[\text{ПБ}] = [\text{ФЦ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Температура процесса: 60 (1), 45 (2), 30°C (3).

Таким образом, при полимеризации ММА в присутствии тройной иницирующей системы ФЦ – ЦРЦ – ПБ наблюдается взаимное влияние металлоценов на скорость процесса и ММ полученных полимеров.

3.2. Исследование взаимодействия компонентов иницирующей системы

Исследование взаимодействия компонентов тройной иницирующей системы проводили с помощью УФ-спектроскопии в полярном и неполярном растворителях. Обнаружено, что в спектре эквимольной смеси ФЦ, ЦРЦ и ПБ в этаноле, как и в случае системы ФЦ – ПБ, появляется новая полоса поглощения с максимумом 617 нм (рис. 3.2.1). При этом изменяется форма спектра, увеличивается интенсивность полосы КПЗ в течение часа, которая затем снижается, достигая постоянного значения через сутки. Это может свидетельствовать о том, что ЦРЦ оказывает стабилизирующее влияние на образующийся комплекс ФЦ – ПБ.

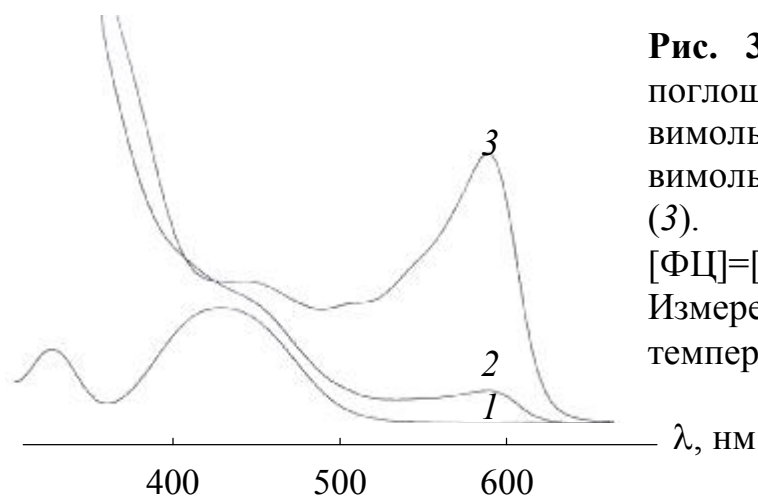


Рис. 3.2.1. Электронные спектры поглощения растворов ФЦ (1), эквимольной смеси ФЦ - ПБ (2), эквимольной смеси ФЦ – ЦРЦ - ПБ (3). Растворитель – этанол. $[\text{ФЦ}] = [\text{ПБ}] = [\text{ЦРЦ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Измерения проводили при температуре 25°C в среде аргона.

В УФ-спектре эквимольной смеси ФЦ, ЦРЦ и ПБ в неполярном растворителе (гептане) также появляется полоса КПЗ, а через час выпадает зеленый

осадок, тогда как в системе ФЦ - ПБ полоса 617 нм отсутствует. Очевидно, наиболее сильно стабилизирующее влияние ЦРЦ на комплекс ФЦ – ПБ оказывает в полярных растворителях.

Для того чтобы максимально приблизить спектральные исследования к условиям полимеризации взаимодействие компонентов тройной иницирующей системы изучали в ММА. Было обнаружено, что в мономере, как и в других растворителях, формируется комплекс с переносом заряда зеленого цвета, который также характеризуется максимумом поглощения 617 нм, тогда как в растворе смеси ФЦ и ПБ этой полосы не наблюдается.

С помощью ЯМР ^1H -спектроскопии показано, что при смешении ФЦ и ЦРЦ в CDCl_3 величины химических сдвигов остаются без изменения. Добавление в этот раствор ПБ приводит к более сильному уширению и смещению сигналов протонов циклопентадиенильных колец ФЦ (до 2.0 м.д.), чем в случае системы ФЦ – ПБ (0.3 м.д.). В спектре присутствует сигнал протонов ЦРЦ (6.5 м.д.), а также появляется линия с химическим сдвигом 6.3 м.д., которая относится, очевидно, к протонам ЦРЦ тройного комплекса [ФЦ...ПБ...ЦРЦ]. Вероятно, на первой стадии в тройной системе образуется малоустойчивый комплекс ФЦ – ПБ, который координируется с ЦРЦ. Это может приводить к формированию более устойчивого тройного комплекса [ФЦ...ПБ...ЦРЦ], который влияет на распад пероксидного инициатора и, следовательно, на кинетические параметры полимеризации ММА.

4. Микроструктура полимеров, полученных в присутствии трехкомпонентных иницирующих систем

Исследование строения макромолекул полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии металлоценов и полифункциональных органических соединений азота, показало возможность получения полимеров регулярной структуры в ходе радикальной полимеризации. Так, синтезируемый в присутствии металлоценов (ФЦ, ЦРЦ и ИЦРЦ) полимер имеет повышенное содержание синдиотактических фрагментов, достигающее 65-70%⁸. Полиметилметакрилат, полученный в присутствии ДКН, также имеет преимущественно синдиотактическое строение (65-75%), причем повышение концентрации ДКН способствует некоторому росту содержания синдиоструктур⁹. Важно отметить, что синтез ПММА в присутствии ДКН обеспечивает высокую синдиотактичность цепи даже при повышенных температурах (75°C). Это нехарактерно для свободно-радикальной полимеризации, на основании чего был сделан вывод, что полимеризация ММА в присутствии ДКН протекает по комплексно-радикальному механизму.

При изучении микроструктуры ПММА, полученного в присутствии тройных иницирующих систем, обнаружено повышенное содержание в нем синдиотактических структур, достигающее 70% (табл. 4.1), по сравнению с

⁸ Прокудина Е.М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов // Дисс... канд. хим. наук. - Уфа: Ин-т органической химии Уфимского науч. центра РАН. – 2004. - 114 с.

⁹ Пузин Ю.И., Галинурова Э.И., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии 3,6-бис-(о-карбокисбензоил)-N-изопропилкарбазола // Высокомолек. соед. А. - 2002. - Т. 44, № 10. - С. 1752-1761.

полимерами, синтезированными без добавок. При этом полимеры, полученные на основе трехкомпонентных систем ФЦ – ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ДКН – ПБ, имеют заметное содержание последовательностей изотактического строения, что обусловлено, очевидно, влиянием третичного амина.

Таблица 4.1. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии тройных иницирующих систем. $[ПБ] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

Т _{синтеза} , °С	[ФЦ] × 10 ³ , моль/л	[ДКН] × 10 ⁴ , моль/л	Содержание триад, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
60	0	0	56	42	2
	1.0	1.0	62	33	5
45	0	0	62	36	2
	1.0	1.0	63	32	5
30	0	0	65	33	2
	1.0	1.0	68	30	2
	[ИЦРЦ] × 10 ³ , моль/л	[ДКН] × 10 ⁴ , моль/л			
60	1.0	1.0	62	31	7
45	1.0	1.0	64	30	6
30	0.5	1.0	69	30	1
	[ФЦ] × 10 ³ , моль/л	[ЦРЦ] × 10 ³ , моль/л			
60	1.0	1.0	63	33	4
45	0.5	1.0	67	31	2
30	1.0	1.0	69	29	2

Понижение температуры полимеризации приводит к увеличению содержания синдиотактических звеньев в макроцепи при использовании всех изучаемых иницирующих систем.

На основании полученных данных, а также результатов изучения взаимодействия компонентов иницирующих систем можно предположить, что изменения микроструктуры синтезированного ПММА обусловлены формированием, наряду со свободными, комплексно-связанных радикалов.

5. Термостабильность полимеров, полученных на основе трехкомпонентных иницирующих систем

Полимеры, полученные на основе тройных иницирующих систем, отличаются высокой термостойкостью. При этом температура начала разложения Т_{н.р.} повышается примерно на 40-50°С по сравнению с образцами, синтезированными без добавок (рис. 5.1).

На кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) полиметилметакрилата, полученного в присутствии трехкомпонентных иницирующих систем, исчезает низкотемпературный пик (рис. 5.1). Вероятно, введенные в ходе синтеза полимера добавки влияют на его деструкцию особенно на низкотемпературной стадии разложения. Распад ПММА, синтезированного на основе ФЦ - ДКН - ПБ и ИЦРЦ - ДКН - ПБ, происходит очень быстро в узком интервале температур (280-380°C) с выделением тепла, согласно данным дифференциального термического анализа. При этом в случае иницирующей системы ИЦРЦ - ДКН - ПБ экзотермический пик на кривых ДТА наблюдается только у образцов, полученных при температурах синтеза 45, 30°C.

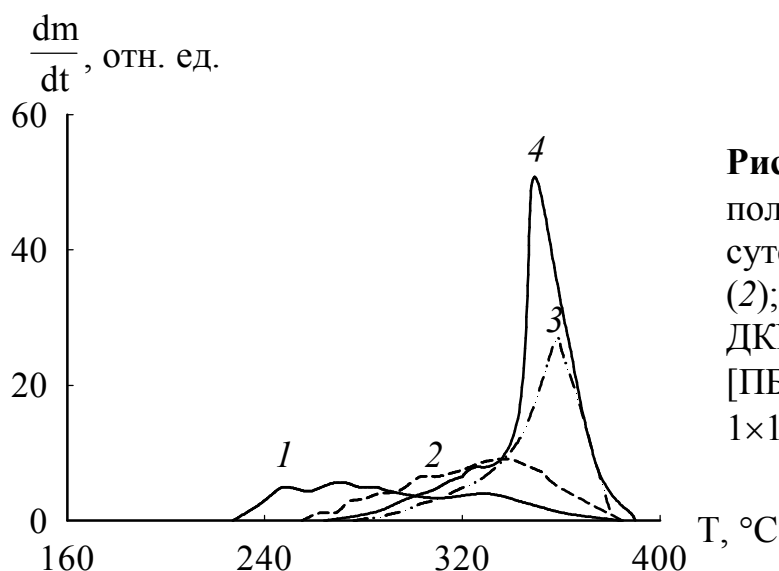


Рис. 5.1. Кривые ДТГ ПММА, полученного при 30°C в присутствии ПБ (1); ФЦ, ЦРЦ и ПБ (2); ИЦРЦ, ДКН и ПБ (3); ФЦ, ДКН и ПБ (4). [ФЦ] = [ЦРЦ] = [ПБ] = 1×10^{-3} моль/л, [ДКН] = 1×10^{-4} моль/л

ПММА, полученный в присутствии ФЦ - ЦРЦ - ПБ, распадается медленнее и в более широком интервале температур (250-380°C) (рис. 5.1). Заметного тепловыделения при этом не наблюдается.

Полимеры, синтезированные на основе тройных иницирующих систем, отличаются большей термостойкостью ($T_{н.р.}$ больше на 20-30°C), чем полученные на основе двухкомпонентных. Увеличение концентрации ФЦ при фиксированном содержании ДКН и ПБ приводит к росту температуры начала разложения, стремящейся к предельному значению (рис. 5.2). Иная картина наблюдается при увеличении концентрации ДКН. Добавление в полимеризующуюся систему 5×10^{-5} моль/л производного карбазола увеличивает $T_{н.р.}$ полиметилметакрилата. Однако дальнейшее повышение концентрации ДКН вызывает снижение термостабильности (рис. 5.3). В случае ПММА, полученного с использованием системы ИЦРЦ - ДКН - ПБ, температура начала разложения с ростом содержания ИЦРЦ в полимеризующейся системе практически не изменяется. ДКН влияет на термостойкость полимеров также, как и в случае системы ФЦ - ДКН - ПБ. Температура начала разложения с увеличением концентрации металлоценов в системе ФЦ - ЦРЦ - ПБ меняется без определенной закономерности. Во всех трехкомпонентных системах увели-

чение содержания пероксидного инициатора сопровождается уменьшением $T_{н.р.}$, что вызвано, очевидно, усилением процессов иницирования и обрыва по схеме классической радикальной полимеризации.

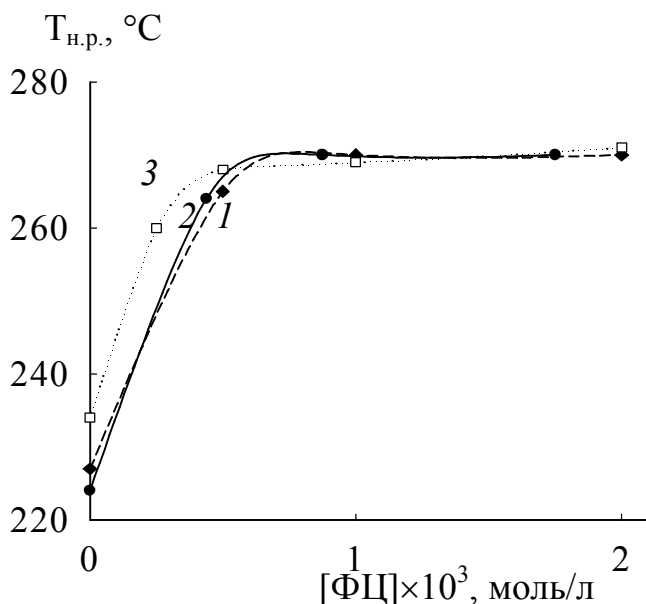


Рис. 5.2. Зависимость температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии ФЦ, ДКН и ПБ, от концентрации ФЦ. $[ПБ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДКН] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л. Температура синтеза 60 (1), 45 (2) и 30°C (3).

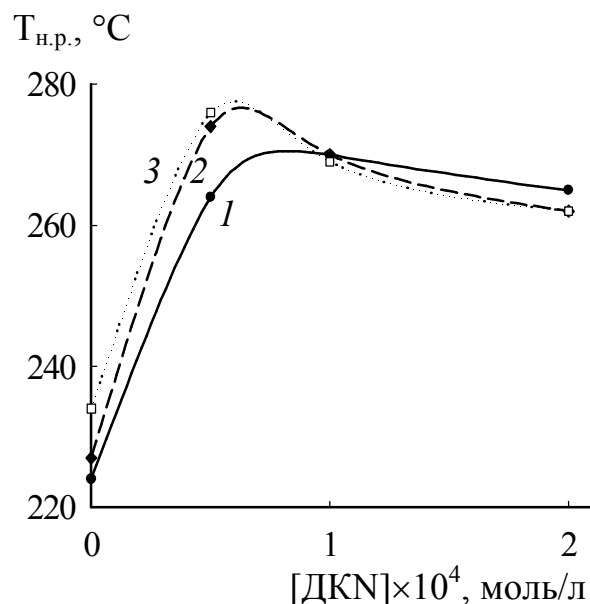


Рис. 5.3. Зависимость температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии ФЦ, ДКН и ПБ, от концентрации ДКН. $[ПБ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Температура синтеза 60 (1), 45 (2) и 30°C (3).

Величина относительного повышения $T_{н.р.}$, которая определяется температурой полимеризации ММА, максимальна для полимеров, полученных при 30°C, и минимальна для образцов, синтезированных при 60°C, для всех исследованных тройных иницирующих систем.

Таким образом, увеличение термостойкости ПММА, синтезированного в присутствии тройных иницирующих систем может быть обусловлено, с одной стороны, формированием более стабильных фрагментов металлоценов или дикетокрбонной кислоты (в случае тройных иницирующих систем на основе ДКН) на концах полимерной цепи, а с другой, понижением количества ненасыщенных концевых групп, образующихся в результате обрыва цепи путем диспропорционирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематическое исследование полимеризации ММА, инициированной трехкомпонентными системами, позволило выявить ряд общих закономерностей и специфических особенностей, связанных как с составом иницирующих систем, так и строением модифицирующих добавок.

Общим при полимеризации ММА в присутствии металлоцена и третичного амина является следующее:

1. Тройные иницирующие системы ФЦ – ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ДКН – ПБ являются эффективными активаторами радикальной полимеризации ММА. Начальная скорость процесса значительно увеличивается во всем исследованном интервале температур (30-60°C), по сравнению с полимеризацией, инициированной только ПБ.

2. Сочетание металлоцена и третичного амина в составе иницирующей системы приводит к снижению энергии активации процесса.

3. Средняя степень полимеризации полимеров, полученных в присутствии систем ФЦ – ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ДКН – ПБ, уменьшается.

4. Полимеры, синтезированные на основе тройных иницирующих систем, имеют повышенное содержание последовательностей синдиотактического строения, по сравнению с образцами, полученными в присутствии только ПБ. При этом ПММА, синтезированный на основе металлоцена и третичного амина, имеет заметное содержание изотактических фрагментов.

5. Полиметилметакрилат, синтезированный на основе металлоцена и третичного амина, отличается большей $T_{н.р.}$, чем образцы, полученные в присутствии только ПБ или соответствующих двухкомпонентных систем. Характерной особенностью является быстрый распад в узком интервале температур (280-380°C) с выделением тепла.

Специфические особенности полимеризации, инициированной системами ФЦ – ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ДКН – ПБ заключаются в следующем:

1. При полимеризации ММА, инициированной системой ФЦ – ДКН – ПБ, основное влияние на кинетические параметры процесса и свойства получаемых полимеров оказывает ФЦ, причем с понижением температуры синтеза это влияние уменьшается, и роль ДКН усиливается.

2. Для тройной иницирующей системы ИЦРЦ – ДКН – ПБ характерен синергический эффект добавок. Несмотря на то, что активность металлоценов в зависимости от природы металла и лигандного окружения убывает в следующем ряду:



добавление в иницирующую систему ИЦРЦ – ПБ третичного амина активизирует полимеризацию ММА, тогда как сочетание ДКН с ФЦ, напротив, приводит к снижению скорости процесса.

3. Полимеры, полученные в присутствии ИЦРЦ – ДКН – ПБ, характеризуются относительно большей ММ, по сравнению с образцами, синтезированными с помощью ФЦ – ДКН – ПБ. При этом молекулярная масса ПММА, полученного на основе тройной иницирующей системы выше, чем в случае использования двухкомпонентной системы ДКН – ПБ, но меньше, чем при инициировании ИЦРЦ – ПБ.

Исследование полимеризации ММА в присутствии двух металлоценов (ФЦ – ЦРЦ – ПБ) показало, что, как и в случае иницирующих систем на основе металлоцена и третичного амина, наблюдается увеличение скорости

процесса во всем исследованном интервале температур (30-60°C), по сравнению с полимеризацией, протекающей без добавок. Полимеры, синтезированные на основе ФЦ – ЦРЦ – ПБ, также характеризуются повышенной стереорегулярностью и термостойкостью. При этом есть ряд особенностей, которые отличают систему ФЦ – ЦРЦ – ПБ от систем на основе металлоцена и третичного амина:

1. Средняя степень полимеризации, инициированной системой ФЦ – ЦРЦ – ПБ, значительно падает. Молекулярная масса ПММА, полученного на основе двух металлоценов гораздо ниже, чем в случае инициирования системами ФЦ – ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ДКН – ПБ.

2. Микроструктура ПММА, синтезированного на основе двух металлоценов, практически не содержит изотактических фрагментов.

3. Полимеры, полученные в присутствии ФЦ – ЦРЦ – ПБ, распадаются медленнее в более широком интервале температур (250-380°C) без заметного тепловыделения, чем в случае ФЦ – ДКН – ПБ и ИЦРЦ – ДКН – ПБ.

На основании полученных результатов можно заключить, что тройные инициирующие системы являются эффективными регуляторами радикальной полимеризации ММА, позволяющие влиять на кинетические параметры процесса и свойства получаемых полимеров.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории спектральных методов и группе исследования полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что полимеризация метилметакрилата в присутствии тройных иницирующих систем ферроцен - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила, диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила и ферроцен – цирконоцендихлорид – пероксид бензоила протекает с высокой скоростью и сопровождается снижением молекулярной массы полимеров в исследованном интервале температур 30-60°C, по сравнению с полимеризацией, инициированной только пероксидом бензоила.

2. Показано, что в системе ферроцен - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила основное влияние на кинетические параметры и свойства получаемых полимеров оказывает ферроцен. Для иницирующей системы диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила характерен синергический эффект добавок. Два замедлителя полимеризации образуют эффективную иницирующую систему, что приводит к увеличению скорости процесса. В системе ферроцен – цирконоцендихлорид - пероксид бензоила наблюдается взаимное влияние металлоценов на процесс полимеризации метилметакрилата.

3. Полимеризация метилметакрилата, инициированная системами на основе металлоцена и третичного амина (ферроцен - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила и диинденилцирконоцендихлорид - 3,6-бис-(о-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазол – пероксид бензоила) характеризуется низкими значениями эффективной энергии активации, что расширяет температурный интервал для проведения процесса.

4. Обнаружено, что полиметилметакрилат, полученный в присутствии тройных иницирующих систем, отличается повышенной стереорегулярностью (содержание синдиотактических звеньев достигает 65-70%), по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии только пероксида бензоила. Показано, что сочетание металлоцена и третичного амина в иницирующих системах приводит к увеличению содержания последовательностей изотактического строения в макроцепи, что не характерно для полимеров, полученных с помощью иницирующей системы ферроцен – цирконоцендихлорид – пероксид бензоила. Изменения микроструктуры обусловлены формированием, наряду со свободными, комплексно-связанных радикалов.

5. Установлено, что полимеры, синтезированные на основе трехкомпонентных иницирующих систем, отличаются повышенной термостойкостью, по сравнению с полиметилметакрилатом, полученным в присутствии только пероксида бензоила или соответствующих двухкомпонентных систем. Полимеры, синтезированные на основе металлоцена и третичного амина быстро распадаются в узком интервале температур с выделением тепла, что не наблюдается в случае системы ферроцен – цирконоцендихлорид – пероксид бензоила. Увеличение термостойкости полиметилметакрилата, полученного

в присутствии тройных иницирующих систем, вызвано, с одной стороны, формированием более стабильных фрагментов металлоценов или дикетокарбоновой кислоты (в случае тройных иницирующих систем на основе ДКН) на концах полимерной цепи, а с другой, снижением содержания ненасыщенных концевых групп, образующихся в результате обрыва цепи путем диспропорционирования.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1) Исламова Р.М., Насретдинова Р.Н., Пузин Ю.И., Семейкин А.С., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. Влияние цирконийсодержащих соединений на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. - 2005. - Т. 48, вып. 12. - С. 54-56.

2) Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б. Тройная иницирующая система для регулирования радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. соединения. Б. - 2006. - Т.48, № 6. - С. 1014-1018.

3) Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Парфенова Л.В., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б. Влияние дициклопентадиен- и диинденцирконоцендихлоридов на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Высокомолек. соединения. А. - 2006. - Т.48, №7. - С. 1101-1107.

4) Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Фатыхов А.А., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б. Регулирование процесса полимеризации метилметакрилата тройными иницирующими системами // Журнал прикладной химии. - 2006. - Т. 79, № 9. - С. 1525-1528.

5) Заикина А.В., Исламова Р.М., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Радикальная полимеризация в присутствии двух- и трехкомпонентной иницирующих систем // Доклад на Интернет-сессии V Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и хим. технология в XXI веке”. – 2004. - <http://chemstud.Chtd.tpu.ru>.

6) Заикина А.В., Исламова Р.М., Ярмухамедова Э.И. Радикальная полимеризация в присутствии двух- и трехкомпонентной иницирующих систем // Тезисы докладов V Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и хим. технология в XXI веке”. – Томск.: Изд-во ТПУ.– 2004. - С. 84-85.

7) Islamova R.M., Yarmuhamedova E.I., Puzin Yu.I., Monakov Yu.B. Three-component initiating system for radical polymerization of methyl methacrylate // Scientific Advances in Chemistry Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces. 7th International Seminar. Abstracts. – Ekaterinburg: Ural Branch of RAS.- 2004. - P.204-205.

8) Исламова Р.М., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная трехкомпонентной системой // Тезисы докладов и программа Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. Ч. 1. – С-Пб.: ИВС РАН. – 2005. - С. 77.

9) Исламова Р.М., Пузин Ю.И. Трехкомпонентная иницирующая система для регулирования радикальной полимеризации метилметакрилата // Программа и тезисы докладов XXIII Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – М.: МГУ. - 2005. - С. 32.

10) Исламова Р.М., Чебаев А.В., Пузин Ю.И. Трехкомпонентная иницирующая система для радикальной полимеризации метилметакрилата // Материалы Международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук”. - Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2005. - С. 155-157.

11) Исламова Р.М., Чебаев А.В., Пузин Ю.И. Трехкомпонентная иницирующая система для регулирования радикальной полимеризации метилметакрилата // Тезисы докладов XV Российской молодежной научной конференции, посвященной 85-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького, “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та. – 2005. - С. 284.

12) Исламова Р.М., Пузин Ю.И. Влияние трехкомпонентной иницирующей системы на регулирование радикальной полимеризации метилметакрилата // Тезисы докладов и программа XI Международной конференции студентов и аспирантов “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений”. - Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – 2005. - С. 22.

13) Исламова Р.М. Цирконийсодержащие иницирующие системы в радикальной полимеризации метилметакрилата // Программа и тезисы Малого полимерного конгресса. – М.: МГУ. – 2005. - С. 93.

14) Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Цирконоцены в радикальной полимеризации метилметакрилата // Тезисы докладов и программа Второй Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. Ч. 2. – С-Пб.: ИВС РАН. – 2006. - С. 16.

15) Исламова Р.М., Пузин Ю.И. Системы “пероксид бензоила – цирконоцены различного строения” для иницирования радикальной полимеризации метилметакрилата // Программа и тезисы докладов XXIV Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – М.: МГУ. – 2006. - С. 35.

16) Исламова Р.М., Пузин Ю.И. Иницирующие системы на основе цирконоценов для радикальной полимеризации метилметакрилата // Тезисы докладов XVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. - 2006 г. - С. 261.

17) Исламова Р.М., Пузин Ю.И. Сравнение двух- и трехкомпонентных иницирующих систем на основе цирконоценов различного строения // Материалы международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2006”. Химия. Т. 2. – М.: МГУ. – 2006. - С. 22.