

На правах рукописи

**Биглова Юлия Николаевна**

**ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub> В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛОВЫХ И  
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2008

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук и ГОУ ВПО “Башкирском государственном университете”.

**Научный руководитель:** академик РАН  
**Монаков Юрий Борисович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор  
**Прочухан Юрий Анатольевич**

доктор химических наук,  
профессор  
**Пузин Юрий Иванович**

**Ведущая организация:** Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится " 27 " июня 2008 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний. *Тел.(факс): 8(347)235-60-66. E-mail: chemorg@anrb.ru*

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан " 27 " мая 2008 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор

Ф.А. Валеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Фуллеренсодержащие полимеры зарекомендовали себя как уникальные объекты для фундаментальных научных исследований и практического применения. Высокомолекулярные соединения на основе фуллеренов обладают рядом ценных свойств, таких как нелинейно оптические, фотопроводимость, электропроводность и обнаруживают способность к образованию специфических надмолекулярных структур.

Включение фуллерена в состав полимера является трудно реализуемой задачей. Существующие методики введения  $C_{60}$  в макромолекулы отличает многостадийность, проведение реакций в жестких условиях, сложность осуществления и, как правило, высокая стоимость целевого продукта. Поэтому, несмотря на имеющийся объем информации о способах включения  $C_{60}$  в макромолекулярную цепь, разработка научно обоснованных методов синтеза фуллеренсодержащих полимеров, а тем более управляемых, пока находится на стадии формирования.

Наиболее перспективным путем получения содержащих фуллерен высокомолекулярных соединений представляется полимеризация по радикальному механизму в силу своей простоты, доступности, минимизации стадий процесса и возможности вовлечь подавляющее большинство мономеров. Особенно интересен в этом плане синтез сополимеров в присутствии  $C_{60}$ , позволяющий целенаправленно варьировать свойства образующегося высокомолекулярного соединения.

В свете изложенного выше, исследование влияния фуллерена  $C_{60}$  на реакцию радикальной сополимеризации аллиловых и виниловых мономеров и последующее изучение структуры, свойств выделяемых продуктов своевременно и актуально.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИОХ УНЦ РАН по теме: “Синтез полифункциональных полимеров методами радикальной гомо- и сополимеризации, закономерности процессов и свойств полимеров” (№ 01.20.00.13601); при финансовой поддержке РФФИ “Фуллеренсодержащие полимеры на основе аллиловых мономеров. Синтез, структура, свойства” (№ 07-03-00272-а); Фонда поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.03, НШ-2186.2008.3).

**Цель работы.** Синтез полимеров с высоким содержанием химически связанного фуллерена с использованием доступных мономеров винилового и аллилового ряда; изучение кинетических зависимостей радикальной полимеризации до глубоких степеней превращения, определение параметров процесса, исследование структуры и свойств полученных продуктов.

**Научная новизна и практическая значимость.** Изучены особенности радикальной сополимеризации аллиловых и виниловых мономеров в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . Установлено, что полимеризация по аллильной

связи с участием фуллерена характеризуется своеобразными кинетическими закономерностями для данных систем и позволяет получать высокомолекулярные соединения с содержанием химически связанного фуллерена, почти на порядок превышающим его концентрацию в полимерах только с винильной группой. На основе составленного алгоритма определены истинный коэффициент экстинкции фуллерена и его количество в синтезированном полимере и маточном растворе. Показана возможность регулирования с помощью фуллерена макромолекулярной структуры полимеров, особенно при использовании бифункциональных мономеров.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены на Республиканской научно-практической конференции “Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям” (Уфа, 2006); Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов – 2006” (Москва, 2006); Международной конференции “Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности” (Санкт-Петербург, 2006); Всероссийской научно-технической конференции “Новые материалы и технологии” (Москва, 2006); IX Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006); IV Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва, 2007); V Всероссийской научной Интернет конференции “Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии” (Уфа, 2006); Всероссийской школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании” (Уфа, 2007); II Международной конференции “Наноразмерные системы: строение – свойства – технологии” (Киев, 2007); X Молодежной конференции по органической химии (Уфа, 2007); XII Международной научно-технической конференции “Проблемы строительного комплекса России” (Уфа, 2008); IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых (с международным участием) “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей, две из которых – в зарубежном издании, четыре – в журналах, рекомендованных ВАК и тезисы 15 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 121 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 32 рисунка. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (178 наименований).

Автор выражает глубокую признательность зав. каф. биоорганической химии Башгосуниверситета д.х.н., проф. Талипову Р.Ф. и к.х.н., с.н.с. ИОХ УНЦ РАН Юмагуловой Р.Х. за помощь, поддержку и полезные советы при выполнении работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обобщая результаты по исследованию фуллеренсодержащих (со)полимеризационных систем, включающих виниловые, такие как метилметакрилат (ММА), стирол (Ст) и аллиловые мономеры – аллилметакрилат (АМА), аллилхлорид (АХ), аллилбензол (АБ), аллилацетат (АА), диаллилизофталат (ДАИФ) – отметим, что в присутствии  $C_{60}$  изменяются:

- 1) кинетические закономерности полимеризации;
- 2) химический состав продуктов полимеризации;
- 3) структура макромолекул и молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров;
- 4) свойства, чувствительные к составу и структуре цепей.

Общим для всех исследованных систем с точки зрения кинетики является, прежде всего, ингибирующее влияние фуллерена на процесс полимеризации, что находит отражение в снижении скорости реакций. В то же время необходимо подчеркнуть роль природы винилового мономера на протекание процесса.

### 1. Кинетика радикальной (со)полимеризации виниловых и аллиловых мономеров

При сополимеризации метилового и аллилового эфиров метакриловой кислоты, являющихся электроноакцепторными соединениями, в отсутствие фуллерена увеличение в исходной смеси мольной доли компонента с аллильной боковой связью (АМА) ведет к повышению скорости реакции. Наблюдаемое можно объяснить известным фактом протекания параллельного процесса сшивания по аллильным группировкам, приводящего к увеличению фактора контракции, что воспринимается как возрастание скорости. Поэтому начало гель-эффекта имеет место на более ранних степенях превращения (рис. 1 а). S-образный вид кинетических кривых, характерный для радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также максимальная конверсия реакционной смеси при этом не претерпевают изменений.

Иные закономерности прослеживаются в присутствии фиксированной концентрации фуллерена  $C_{60}$ . Повышение мольной доли АМА в исходной системе вызывает как снижение скорости, так и уменьшение выхода продуктов реакции (рис. 1 б).

В отсутствие  $C_{60}$  сополимеры ММА с АМА представляют собой нерастворимые продукты уже при конверсии 9 % (содержание АМА в исходной мономерной смеси 10 мол. %), а фуллеренсодержащие образцы образуют сшитые (трехмерные) структуры при степени превращения  $\geq 28$  %. Последнее означает, что наличие фуллерена в полимеризующейся системе предотвращает сшивание по боковым аллильным группам. По-видимому,

использованной в экспериментах концентрации  $C_{60}$  недостаточно, чтобы наиболее полно исключить формирование полимерной сетки.

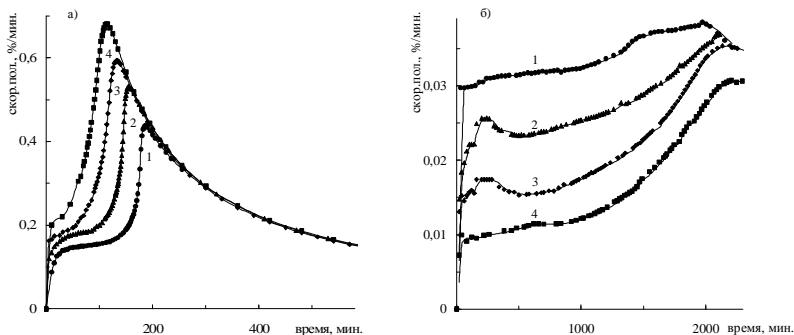


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации АМА с ММА. а) в отсутствие фуллерена  $C_{60}$ ; б) в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ . Содержание аллилметакрилата в исходной смеси, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50.

В случае взаимодействия ММА с типичным аллиловым мономером – АХ, согласно экспериментальным зависимостям, с повышением содержания АХ в исходной смеси происходит закономерное для реакций сополимеризации аллиловых соединений уменьшение скорости процесса, как в отсутствие, так и в присутствии фиксированной концентрации  $C_{60}$  (рис. 2).

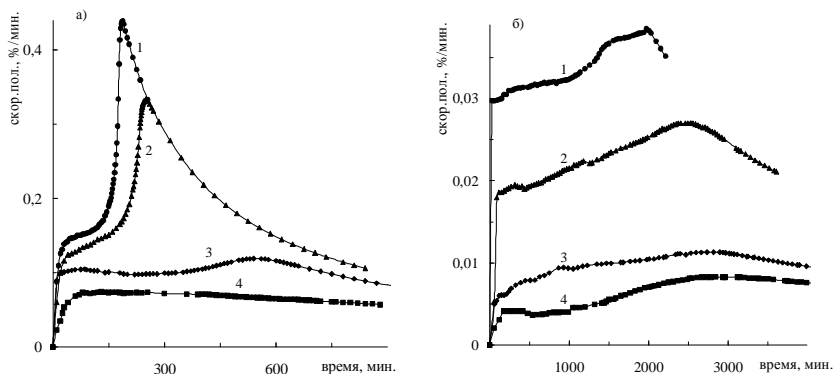


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации АХ с ММА. а) в отсутствие фуллерена  $C_{60}$ ; б) в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л  $C_{60}$ . Содержание АХ в исходной смеси, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50.

В фуллеренсодержащей реакционной системе продукт взаимодействия аллильных радикалов с  $C_{60}$  («новый радикал») может выступать в качестве сомономера и участвовать в формировании цепи уже на начальных степенях превращения. На кинетических зависимостях (рис. 2 б) это выра-

жается в существенном отличии скоростей гомополимеризации ММА и его сополимеризации с АХ при разных соотношениях.

Аналогичные закономерности характерны и для реакции ММА с диаллиловым мономером – ДАИФ.

Особенностью фуллеренсодержащих систем с участием в процессе электронодонорного винилового мономера – Ст, является наличие индукционного периода до начала полимеризации. Можно предположить, что из радикалов фуллерена и Ст образуется новая, менее активная радикальная частица, а локализация радикала вокруг объемистого соседнего заместителя уменьшает вероятность протекания реакций с участием такой частицы. Более того, в ЭПР - спектрах фуллеренсодержащих гомо- и сополимеров стирола обнаруживается присутствие свободного радикала.

В то же время совокупность полученных результатов свидетельствуют о влиянии на кинетику реакции строения и аллилового соединения.

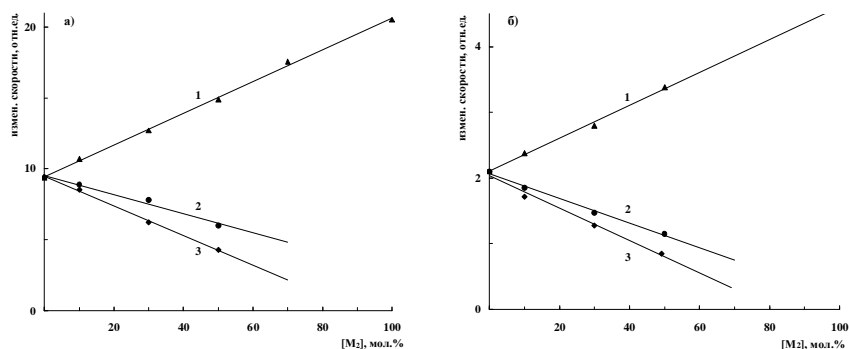
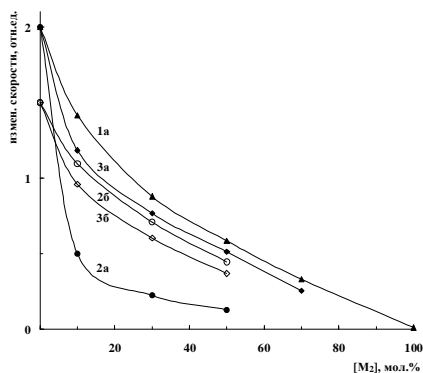


Рис. 3. Зависимость относительного изменения скорости от мольной доли мономера  $[M_2]$  при сополимеризации ММА (а) и Ст (б).  $[M_2]$ : 1 – АМА, 2 – ДАИФ, 3 – АХ.

Если в отсутствие фуллерена скорость сополимеризации с ММА и Ст снижается в ряду АМА, ДАИФ, АХ (рис. 3), то в присутствии фуллерена в метилметакрилатной системе для аллиловых мономеров более высокая скорость реакции отмечается в случае АХ, а со стиролом – для реакции с ДАИФ (рис. 4).

Рис. 4. Зависимость относительного изменения скорости от мольной доли мономера  $[M_2]$  при сополимеризации ММА (а) и Ст (б) в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л  $C_{60}$ .  $[M_2]$ : 1 – АМА, 2 – ДАИФ, 3 – АХ.



Для реакций сополимеризации ММА и Ст с другими аллиловыми мономерами – АБ, АА характерны те же вышеописанные закономерности, что и в случае с АХ. В то же время следует отметить, что в отсутствие фуллерена активность аллиловых мономеров убывает в ряду: АА → АХ → АБ; а в присутствии  $C_{60}$  несколько изменяется: АХ → АА → АБ. По-видимому, это обусловлено отличием в реакционной способности радикалов, образующихся из обозначенных соединений. Радикалы, в которых возможно сопряжение неспаренного электрона с заместителем, обладают пониженной активностью. В рассматриваемом варианте данный постулат справедлив в случае АБ. Кроме того, это некоторым образом связано с присутствием в системе  $\pi$ -электронов в шестиугольниках фуллерена, в ароматическом кольце АБ и, как было показано, с наличием индукционного периода у стирола, молекула которого также содержит фенильное ядро.

## 2. Кинетические параметры реакций

Определены кинетические параметры процесса радикальной сополимеризации хлористого аллила, аллилметакрилата и диаллилизофталата с ММА и Ст при их эквимольном соотношении в присутствии фуллерена. Синтезированные сополимеры содержат в своем составе ковалентно связанный  $C_{60}$ .

В таблице 1 приведены эффективные константы скорости реакции, порядки по инициатору и сумме мономеров, а также энергии активации, как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена  $C_{60}$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что порядки реакции по инициатору и сумме мономеров практически не изменяются и в целом соответствуют характеристикам радикальных процессов. Тем не менее в присутствии  $C_{60}$  на порядок уменьшается эффективная константа скорости и увеличивается энергия активации для всех систем – и с ММА, и со Ст. Регистрируемый существенный рост  $E_{\text{акт}}$  в случае АМА вполне закономерен для полифункциональных соединений. Следует отметить незначительное отличие кинетических параметров в отсутствие и в присутствии фуллерена в процессах с участием ДАИФ, несмотря на то, что это соединение, как и аллилметакрилат, содержит две несопряженные реакционноспособные двойные связи. Возможно, данный факт обусловлен различающейся активностью винильной и аллильной связи в АМА, в то время как молекула ДАИФ содержит две одинаковые аллильные.



Таблица 1.

Кинетические параметры процесса радикальной сополимеризации АХ, АМА и ДАИФ с ММА и Ст, инициированные  $2.0 \times 10^{-2}$  моль/л ПБ

сомономер		$[C_{60}] = 2.25 \times 10^{-3}$ , моль/л	$k_{эфф} \times 10^3$ , л/(моль $\times$ с)	$W_{пл} \times 10^3$ , моль/(л $\times$ с)	порядок по		$E_{акт}^{*} \pm 4.0$ , кДж/моль
					инициатору	мономеру	
ММА	АХ	без $C_{60}$	1.49 $\pm$ 0.21	1.37 $\pm$ 0.06	0.6	1.0	81.6
		с $C_{60}$	0.20 $\pm$ 0.04	0.13 $\pm$ 0.03	0.5	1.2	92.8
	АМА	без $C_{60}$	3.88 $\pm$ 0.42	3.21 $\pm$ 0.24	0.5	1.1	69.0
		с $C_{60}$	0.19 $\pm$ 0.03	0.31 $\pm$ 0.03	0.5	0.8	137.0
	ДАИФ	без $C_{60}$	1.17 $\pm$ 0.22	1.92 $\pm$ 0.12	0.5	1.0	55.7
		с $C_{60}$	0.05 $\pm$ 0.02	0.09 $\pm$ 0.03	0.5	1.0	116.2
Ст	АХ	без $C_{60}$	1.82 $\pm$ 0.32	0.14 $\pm$ 0.04	0.6	1.1	47.6
		с $C_{60}$	0.25 $\pm$ 0.07	0.20 $\pm$ 0.07	0.5	1.2	68.4
	АМА	без $C_{60}$	1.38 $\pm$ 0.16	0.15 $\pm$ 0.03	0.5	1.0	38.0
		с $C_{60}$	0.52 $\pm$ 0.10	0.73 $\pm$ 0.15	0.5	1.3	54.3
	ДАИФ	без $C_{60}$	0.39 $\pm$ 0.07	0.42 $\pm$ 0.12	0.5	1.1	92.5
		с $C_{60}$	0.23 $\pm$ 0.07	0.18 $\pm$ 0.06	0.5	1.2	99.8

\*Для ПММА:  $E_{акт} = 70.4$  кДж/моль,  $k_{эфф} = (0.45 \pm 0.05) \times 10^{-2}$  л/(моль $\times$ с)

Для ПС:  $E_{акт} = 72.5$  кДж/моль,  $k_{эфф} = (0.49 \pm 0.05) \times 10^{-2}$  л/(моль $\times$ с)

### 3. Состав сополимеров

Существенный кинетический результат участия фуллерена в сополимеризационном процессе – изменение констант сополимеризации.

Определение состава сополимеров тремя независимыми методами (элементный анализ, ИК- и УФ-спектроскопия) выявило хорошую корреляцию данных. Характер участия АМА, ДАИФ, АХ и АА в реакции сополимеризации определяется их активностью. При участии фуллерена в процессе в синтезированных продуктах растет доля винилового мономера с аллильной группой (рис. 5) и соответствующего аллилового соединения (рис. 6), что, вероятно, является результатом взаимодействия аллильных радикалов с  $C_{60}$ . Следовательно, обнаруженные изменения обусловлены повышением относительных активностей мономеров с аллильной связью.

В таблице 2 приведены константы сополимеризации исследованных соединений, определенные методом Файнмана и Росса. Следует остановиться на некоторых особенностях полученных данных. Так, в системе ММА-АМА в присутствии фуллерена наблюдается обращение активности мономеров, а в случае Ст с АМА имеет место усиление тенденции к чере-

дованию, что определяется степенью приближения произведения  $r_1 r_2$  к нулю.

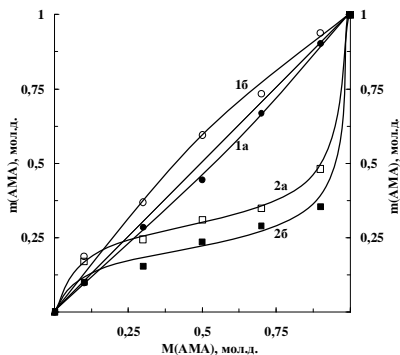


Рис. 5. Кривые состава сополимеров АМА с ММА (1) и Ст (2): а – в отсутствие; б – в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ .

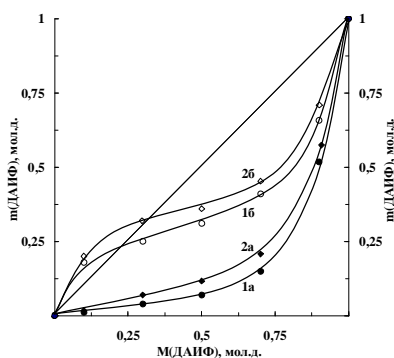


Рис. 6. Кривые состава сополимеров ДАИФ с ММА (1) и Ст (2): а – в отсутствие; б – в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ .

Таблица 2.

Константы сополимеризации виниловых и аллиловых сомономеров

Сономер		Константы сополимеризации*		$r_1 \times r_2$		$r_1 / r_2$	
		без $C_{60}$	с $C_{60}$	без $C_{60}$	с $C_{60}$	без $C_{60}$	с $C_{60}$
ММА ( $M_1$ )	АМА	$r_{MMA}=1.01 \pm 0.46$ $r_{AMA}=0.79 \pm 0.35$	$r_{MMA}=0.58 \pm 0.29$ $r_{AMA}=1.54 \pm 0.87$	0.80	0.90	1.28	0.38
	ДАИФ	$r_{MMA}=9.79 \pm 0.20$ $r_{DAIF}=0.09 \pm 0.01$	$r_{MMA}=0.73 \pm 0.06$ $r_{DAIF}=0.14 \pm 0.013$	0.88	0.10	108.80	5.21
	АХ	$r_{MMA}=48.47 \pm 3.35$ $r_{AX}=0.038 \pm 0.011$	$r_{MMA}=8.12 \pm 0.98$ $r_{AX}=0.13 \pm 0.28$	1.84	1.06	1275.51	62.46
	АА	$r_{MMA}=22.24 \pm 1.02$ $r_{AA}=0.09 \pm 0.09$	$r_{MMA}=13.67 \pm 1.32$ $r_{AA}=0.19 \pm 0.10$	2.00	2.60	247.11	71.95
Ст ( $M_1$ )	АМА	$r_{St}=0.85 \pm 0.22$ $r_{AMA}=0.42 \pm 0.05$	$r_{St}=0.42 \pm 0.25$ $r_{AMA}=0.33 \pm 0.14$	0.36	0.14	2.02	1.27
	ДАИФ	$r_{St}=7.24 \pm 0.08$ $r_{DAIF}=0.11 \pm 0.02$	$r_{St}=1.94 \pm 0.21$ $r_{DAIF}=0.21 \pm 0.013$	0.80	0.41	65.82	9.24
	АХ	$r_{St}=36.73 \pm 3.50$ $r_{AX}=0.02 \pm 0.01$	$r_{St}=11.44 \pm 3.15$ $r_{AX}=0.18 \pm 0.11$	0.73	2.06	1836.50	63.55
	АА	$r_{St}=86.59 \pm 9.00$ $r_{AA}=0.37 \pm 0.11$	$r_{St}=12.47 \pm 1.35$ $r_{AA}=0.59 \pm 0.14$	32.04	7.36	234.03	21.13

\*В отсутствие фуллерена  $C_{60}$ :  $r_{MMA}=0.46 \pm 0.03$   $r_{St}=0.52 \pm 0.03$ .

В присутствии  $C_{60}$ :  $r_{MMA}=0.53 \pm 0.05$   $r_{St}=0.56 \pm 0.05$ .

В указанном варианте обе величины  $r_1$  и  $r_2$  меньше единицы, кривые состава сополимеров пересекают прямую, соответствующую случаю  $M_x = m_x$ . Содержание сополимера и смеси мономеров одинаковы в точках пересечения и взаимодействие протекает без изменения состава исходных ингредиентов.

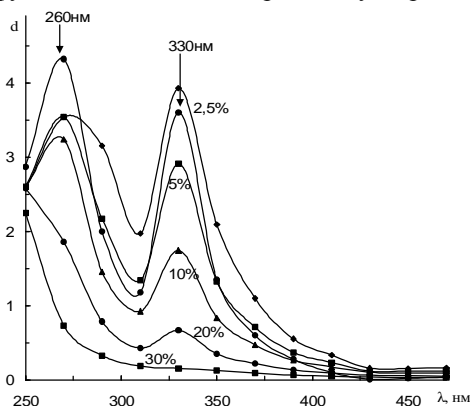
С помощью расчета по схеме Q-e, предложенной Алфреем и Прайсом, провели количественную оценку роли резонансного и полярного факторов.

Во всех системах при переходе к фуллеренсодержащим сополимерам наблюдается увеличение значений  $Q_2$  (что приводит к возрастанию  $k_{12}$ ), следовательно, и реакционной способности сомономеров. Последнее еще раз подтверждает повышение активности аллиловых соединений в присутствии фуллерена.

#### 4. Фотометрическое определение содержания фуллерена $C_{60}$ в макроцепях сополимеров

Каждый акт взаимодействия молекулы фуллерена  $C_{60}$  с любым из участников радикального полимеризационного процесса (с радикалом инициатора или радикалом роста полимерной цепи) ведет к разрыву двойной  $\pi$   $C=C$  связи в фуллереновом ядре. Число таких актов радикального присоединения на одну молекулу  $C_{60}$  может достигать 6. Множественность отличающихся по селективности актов ведет к накоплению в структуре сополимера фуллереновых фрагментов с разным числом связей присоединения к полимерной цепи. Таким образом, в ходе макромолекулярного процесса сопряжение в замкнутой полиеновой системе молекулы фуллерена ослабевает.

Для всех исследованных систем показано, что наибольшая степень функционализации макромолекул происходит на начальных стадиях процесса, что, например, четко



прослеживается по конверсионным зависимостям состава сополимера AX с MMA при  $\lambda = 330$  нм (рис. 7).

Рис. 7. УФ-спектр фуллерена  $C_{60}$  и сополимера AX (70 мол. % в исходной смеси) с MMA для образцов разных степеней превращения, полученных в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена.

Формирование неоднородных (по содержанию  $C_{60}$ ) продуктов в любых фуллеренсодержащих полимеризационных системах прослеживается в ходе сопоставительного анализа образцов одинаковой конверсии. В сополимерах, полученных при избытке аллильного компонента (рис. 8, кр. 2-4), полное вхождение фуллерена происходит на значительно меньших степенях превращения, чем в гомополимере ММА (рис. 8, кр. 1).

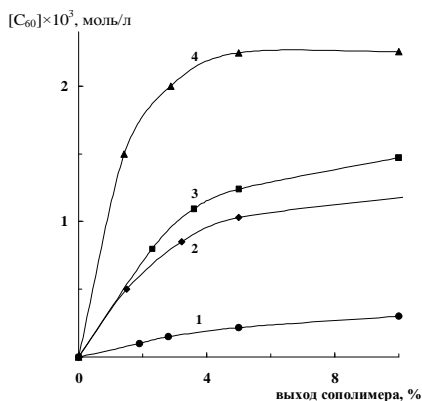


Рис. 8. Содержание фуллерена  $C_{60}$  в сополимерах АХ с ММА для образцов разных степеней превращения. Содержание АХ в исходной смеси, мол. %: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70.

Количественное вхождение фуллерена в полимерную цепь доказано при изучении материального баланса реакций. Увеличение мольной доли АМА и АХ в исходной смеси приводит к снижению количества фуллерена в растворе осадителя (маточном растворе)

(рис. 9, кр. б) и к более быстрому возрастанию концентрации фуллерена в продуктах реакции (рис. 9, кр. а). Для системы АМА с ММА включение фуллерена  $C_{60}$  в макромолекулу происходит при более низких конверсиях 5-10 %, чем в случае аллилового соединения.

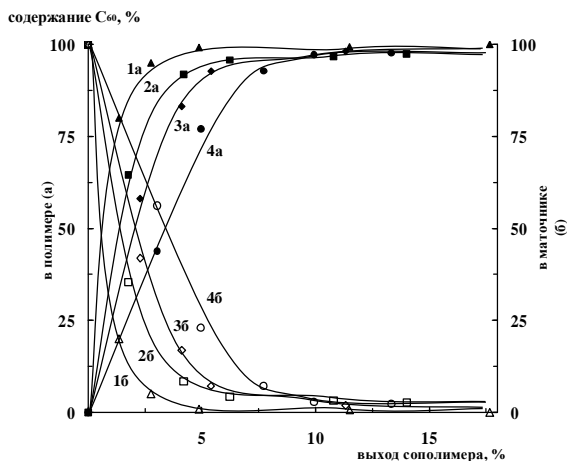


Рис. 9. Содержание фуллерена  $C_{60}$  в сополимерах ММА с АМА, АХ (а) и в маточном растворе (б) для образцов разных степеней превращения. Содержание АМА (АХ) в исходной смеси, мол. %: 2 (4) – 10, 1 (3) – 50.

Вовлечение веществ с аллильными связями в реакцию сополимеризации с ММА позволяет ввести фуллерен в продукт в количествах до  $4.5 \times 10^{-2}$  моль/моль сополимера еще на начальных степенях превращения смеси мономеров (до 10 %).

В то же время, содержание  $C_{60}$  в гомо-ПММА составляет всего  $3.0 \times 10^{-3}$  моль/моль.

Составлен алгоритм, позволяющий определять как истинный коэффициент молярного поглощения, так и количество фуллерена в синтезированном полимере и маточном остатке.

Экспериментально полученные значения коэффициента экстинкции фуллерена (использовали полосу с максимумом поглощения  $C_{60}$  при 330 нм) снижаются с повышением конверсии и мольного содержания мономера с аллильной связью, что соответствует возрастанию числа присоединений к молекуле фуллерена  $C_{60}$  (табл. 3).

Таблица 3.  
Изменение коэффициента молярного поглощения фуллерена  
в реакции сополимеризации MMA с АМА и АХ

Содержание сомономера, мол. %	Конв., %	Коэф. экстин., л/моль×см	Конв., %	Коэф. экстин., л/моль×см	Конв., %	Коэф. экстин., л/моль×см	Конв., %	Коэф. экстин., л/моль×см
в исходной смеси в сополимере	10	1.2	30	4.4	50	7.2	70	10.8
АХ	7.71	39488	3.31	32000	4.82	28385	2.37	26440
	9.93	39044	10.1	29255	5.05	24130	4.27	22838
	13.33	34926	16.92	29215	8.03	22947	7.69	22772
АМА	10	18.7	30	36.9	50	59.5	70	73.4
	4.87	45000	10.58	37770	6.23	38500	5.78	36470
	11.5	47250	13.43	37035	10.79	35048	9.07	34250
	18.66	43317	17.82	36000	13.06	32158	13.20	32880

Для фуллерена  $C_{60}$   $\epsilon = 60780$  л/моль×см

На основе представленных выше данных установлено, что, несмотря на уменьшение средней степени полимеризации с увеличением в полимеризационной системе доли мономера с аллильной связью, соотношение количества сомономерных звеньев в макромолекуле остается постоянным

(табл. 4). В сополимерах ММА с типичным аллиловым мономером – АХ заметно снижается содержание виниловых звеньев.

Таблица 4.

Относительный состав макромолекул в сополимерах ММА с АХ и АМА  
(содержание сомономерных звеньев, приходящихся на молекулу фуллерена C<sub>60</sub>)

Содержание сомономера в исходной смеси, мол. %	Относительное содержание сомономерных звеньев		Соотношение сомономерных звеньев	
	АМА (АХ)	ММА		
АМА	10	115	64	1.80
	30	110	61	1.80
	50	104	58	1.79
	70	100	55	1.81
АХ	10	4	236	0.02
	30	3	192	0.01
	50	3	177	0.02
	70	2	139	0.01

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С фуллеренсодержащих образцов отсутствуют сигналы в фуллереновой области – 135-160 м.д. Вероятно, идентификация по фуллерену затруднена ввиду невысокой концентрации C<sub>60</sub> в макроцепях.

На основе спектров ЯМР <sup>13</sup>С образцов ПММА и сополимеров ММА с АХ и АМА при разных мольных соотношениях мономеров в исходной смеси показано, что в отсутствие фуллерена образуются продукты атактической структуры. При введении фиксированной концентрации C<sub>60</sub> соотношение сигналов выявило синдиотакрическое расположение звеньев.

Рост полимерной цепи в гомо- и сополимерах с участием АМА происходит по винильной связи мономера. Боковая аллильная группа также участвует в реакции. Причем, в спектрах обнаруживается наличие двух сигналов в области 128.29 и 130.92 м.д., соответствующих углеродам при двойной СН=СН связи. По-видимому, наблюдаемое следует объяснить отрывом α-метиленового протона в аллильной группе и последующим перераспределением электронной плотности.

## 5. Молекулярные параметры и оценка разветвленности фуллеренсодержащих макромолекул

Результаты эксперимента, проведенного для изучения состава синтезированных сополимеров, подтверждаются данными по молекулярно-

массовым характеристикам соответствующих образцов. Прослеживается четкая зависимость последних от присутствия  $C_{60}$ , активности аллиловых соединений, мольного соотношения сомономеров, а также степени превращения ингредиентов реакционной смеси.

Для всех изученных сополимеров присуще следующее: молекулярные массы (ММ) фуллеренсодержащих образцов меньше ММ, полученных в отсутствие  $C_{60}$  (табл. 5, 6) Динамика формирования макромолекул имеет ряд особенностей. В отличие от стационарных зависимостей, характерных для реакций радикальной гомо- и сополимеризации, в присутствии фуллере-на для продуктов на основе ММА рост ММ заметен практически в течение всего процесса (табл. 5)

Таблица 5.  
Молекулярные характеристики сополимеров ММА с АХ, АМА и ДАИФ

Содержание сомо- номера в исходной смеси, мол. %		Конверсия мономерной смеси, %	$M_n^* \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
АХ	10	5	225/75	422/106	1.9/1.4
		10	228/77	452/109	2.0/1.4
		30	256/109	568/156	2.2/1.4
		40	264/114	613/163	2.3/1.4
	30	5	108/34	189/53	1.8/1.5
		10	107/35	188/49	1.8/1.4
		30	115/73	189/103	1.6/1.4
		40	116/79	188/131	1.6/1.6
АМА	10	5	915/81	372/130	2.5/1.6
		10	1365/90	421/145	3.2/1.6
		15	**/120	**/240	**/2.0
	30	5	336/64	607/99	1.8/1.5
		10	367/89	723/172	2.0/1.9
		15	**/97	**/268	**/2.7
ДАИФ	10	5	226/66	133/47	1.7/1.4
		10	235/78	134/55	1.8/1.4
		15	239/87	137/60	1.7/1.4
	30	5	225/49	110/33	2.0/1.5
		10	230/58	118/45	1.9/1.3
		15	232/139	120/84	1.9/1.6

Примечание: \* В числителе – без фуллере-на, в знаменателе – в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллере-на  $C_{60}$ ;

\*\* образуются сетчатые структуры.

Таблица 6.

Молекулярные характеристики сополимеров Ст с АХ, АМА, ДАИФ и АБ

Содержание со- мономера в ис- ходной смеси, мол. %		Конверсия мономерной смеси, %	$M_n^* \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
АХ	10	5	74/59	137/174	1.8/2.9
		20	83/72	144/199	1.7/2.7
		30	89/74	154/243	1.7/3.3
	30	5	50/42	88/137	1.8/3.3
		20	52/44	91/172	1.7/3.9
		30	61/47	100/133	1.6/2.8
АМА	10	5	100/64	201/267	2.0/4.2
		20	116/89	255/348	2.2/3.9
		30	143/99	342/462	2.4/4.7
	30	5	109/68	485/446	4.4/6.5
		20	**/71	**/515	**/7.2
		30	**/119	**/1496	**/12.6
ДАИФ	10	5	110/91	54/46	2.0/2.0
		20	128/112	69/60	1.9/1.9
		30	136/125	71/63	1.9/2.0
	30	5	78/67	38/31	2.0/2.2
		20	92/71	41/35	2.2/2.0
		30	101/89	49/44	2.1/2.0
АБ	10	5	39/56	69/161	1.7/2.9
		20	45/62	77/164	1.7/2.6
		30	74/63	132/168	1.8/2.7
	30	5	44/24	76/53	1.7/2.2
		20	35/66	68/125	1.9/1.9
		30	83/68	153/131	1.8/1.9
АА	10	5	163/93	270/166	1.6/1.8
	30	5	108/74	180/124	1.7/1.7
	50	5	59/50	93/83	1.6/1.7
	70	5	35/28	56/45	1.6/1.6

Примечание: \* В числителе – без фуллерена, в знаменателе – в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ ;  
\*\* образуются сетчатые структуры

Для систем со Ст в присутствии фуллерена в исследуемом интервале конверсий возрастает средневесовая и уменьшается среднечисленная ММ, что приводит к увеличению полидисперсности (табл. 6). Возможно, это про-



исходит за счет вторичных реакций образования разветвленных структур при взаимодействии растущих макрорадикалов с фуллереном как в составе обрамляющих группировок, так и входящими в главную цепь.

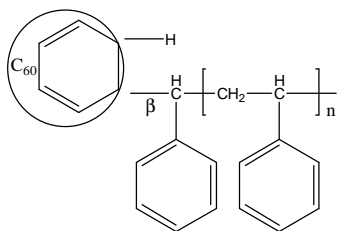
Исследование синтезированных продуктов сочетанием методов ГПХ и скоростной седиментации обнаружило отсутствие длинноцепной разветвленности. Однако стандартные и фуллеренсодержащие образцы сополимеров одинаковой конверсии, характеризующиеся разными молекулярными массами, имеют одинаковые размеры. Следовательно, фуллеренсодержащий сополимер с меньшей ММ имеет более рыхлую, т.е. разветвленную структуру.

## 6. Влияние фуллерена $C_{60}$ на термостабильность сополимеров

Включение фуллерена в состав макромолекул приводит не только к изменению молекулярных характеристик полимера, но и свойств, чувствительных к составу и структуре цепей. Изучение фуллеренов как ингибиторов цепных радикальных реакций распада макромолекул и выяснение механизма ингибирующего действия обозначенных соединений открывает новую область исследований в химии этих веществ.

Электроноакцепторные свойства  $C_{60}$  позволяют выдвинуть предположение, что фуллерены играют стабилизирующую роль при любых видах деструкции полимеров.

Однако в случае систем с ковалентной связью фуллерен-полимер следует ожидать, что в результате перераспределения электронной плотности в макроцепи образуются ослабленные  $\beta$ -связи.

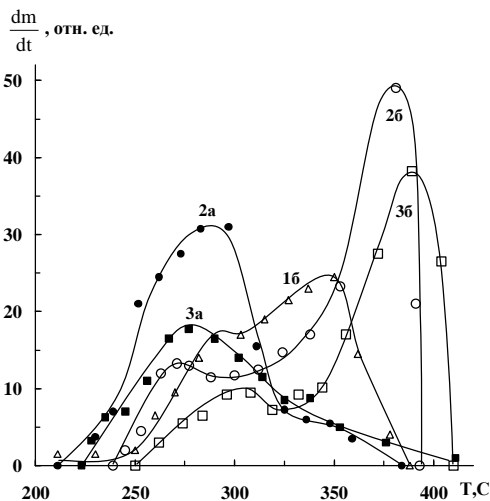


В соответствии с литературными данными, подобные  $\beta$ -связи С-С имеют энергию разрыва на  $\sim 40$  кДж/моль меньше, чем у С-С основной цепи (260-270 кДж/моль). И, как следствие, это должно приводить к уменьшению термостойкости системы. В то же время при термоокислительном распаде ПММА и ПС в присутствии фуллеренов  $T_0^{\max}$  существенно зависит от химического строения полимера, поэтому эта величина для них отличается на 60-68°C.

Как правило, термостойкость сополимеров занимает промежуточное положение между термостойкостью соответствующих гомополимеров. Но в ряде случаев, если мономеры существенно отличаются по своему строению, отмечается значительное повышение термостойкости сополимеров по сравнению с гомополимерами. В частности, для термически деполимеризующихся полимеров ММА и стирола изменение состава и структуры макромолекул приводит к заметному изменению их термической стабильности, что выражается в изменении как температуры начала разложения, так

и температурной области интенсивной потери массы. Для фуллеренсодержащих полимеров характерно значительное отличие обозначенных параметров от полимеров без  $C_{60}$ .

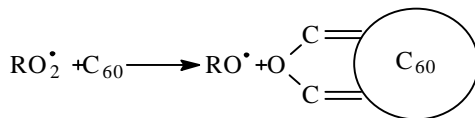
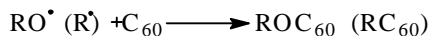
Для сополимера MMA с АХ наблюдается унимодальный характер выхода основных продуктов термической деструкции (рис. 10, кр. 1а - 3а).



АХ в исходной смеси, мол. %: 1 - 0; 2 - 10, 3 - 30.

Температура начала процесса деструкции, определенная по кривым термогравиметрического анализа, сдвинута в сторону больших значений по сравнению с таковой для сополимеров без фуллерена.

Возникновение плеча или первого пика, естественно, следует приписать деструкции более слабой ковалентной связи  $C_{60}$ -сополимер. Для интерпретации последующего высокотемпературного пика предполагается, что после разрушения слабой связи образующиеся свободные радикалы лишь частично деструктируют. Основная же масса свободных радикалов ПММА дезактивируется и трансформируется в аддукты с фуллереном по следующей схеме:



Именно «удержанные» цепи, возникшие при дезактивации свободных радикалов, при последующем нагревании вызывают выход повторяю-

У фуллеренсодержащих образцов на масс-термограммах регистрируется низкотемпературное плечо или иногда слабо выраженный максимум. Основной выход продуктов термической деструкции происходит в последующем высокотемпературном пике.

Рис. 10. Дериватографические кривые сополимеров MMA с АХ, полученных при 60°C: а) в отсутствие фуллерена  $C_{60}$ ; б) в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ . Содержание

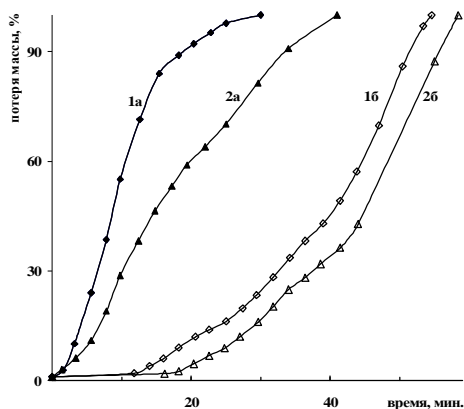
щихся звеньев и других фрагментов в высокотемпературном пике на масс-термограммах.

Кривая термоокислительной деструкции фуллеренсодержащего ММА более широкая по сравнению с образцами в отсутствие  $C_{60}$  (рис. 10, кр. 1б). Выписываются два слабых пика, уступающих по интенсивности сополимерным продуктам, высокотемпературный максимум которых сдвигнут в сторону больших значений.

Что касается сополимеров со Ст, то для них четкая зависимость не обнаруживается. В фуллеренсодержащих образцах Ст с АХ основной пик выхода продуктов несколько смещен в высокотемпературную область. Мольное соотношение сомономеров в синтезированном веществе также не играет существенной роли.

В случае сополимеров с АМА, наоборот, сдвиг идентифицируется в низкотемпературной области. По-видимому, интерпретировать полученный результат можно имея в виду тот факт, что связь ПС- $C_{60}$  является слабой  $\beta$ -связью. Причем, как по отношению к связи С=С ароматического ядра звена ПС-цепи, так и по отношению к связи С=С циклодиенового кольца в молекуле  $C_{60}$ .

Повышение термической стабильности фуллеренсодержащих сополимеров в системах с ММА убедительно демонстрируют зависимости потери массы от времени (рис. 11). Так, в условиях эксперимента для образцов в присутствии  $C_{60}$  регистрируются индукционные периоды, величина которых возрастает с повышением мольной доли мономеров с алильной связью.



После индукционного периода скорость потери массы сополимеров практически повторяет начальную скорость деструкции сополимеров без фуллерена.

Рис. 11. Кривые потери массы от времени при термоокислительной деструкции сополимеров ММА с АХ полученных: а) в отсутствие фуллерена  $C_{60}$ ; б) в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л  $C_{60}$ . Содержание АХ в исходной смеси мол. %: 1 – 10; 2 – 30.

На основании данных, приведенных в таблице 7, можно утверждать, что наиболее стабильны при термоокислительной деструкции продукты сополимеризации ММА и Ст с диаллиловым мономером – ДАИФ.

Термостойкость сополимеров, полученных при 60°C.  
 Концентрация инициатора  $2.0 \times 10^{-2}$  моль/л,  
 фуллерена  $C_{60}$  –  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л

Содержание сомономера ( $M_2$ ) в исходной смеси, мол. %			Температура, соответствующая потере массы (°C)			
			5 %		10 %	
			без $C_{60}$	с $C_{60}$	без $C_{60}$	с $C_{60}$
ММА ( $M_1$ )	АХ	10	226	244	250	255
		30	230	240	255	246
		50	241	216	256	238
		70	250	200	268	223
	ДАИФ	10	230	222	234	233
		30	234	225	248	240
		50	239	233	257	256
		70	278	257	312	287
	АМА	10	241	251	247	264
		30	212	234	218	242
		50	202	220	220	229
		70	210	222	213	227
СТ ( $M_1$ )	АХ	10	307	321	339	348
		30	303	315	335	343
		50	223	278	307	312
		70	159	205	281	256
	ДАИФ	10	287	294	320	332
		30	302	303	327	345
		50	318	311	334	347
		70	324	326	352	352

Изучение термомеханических характеристик сополимеров ММА с АМА и АХ позволило установить значения температур текучести и стеклования, которые определяются химическим составом и строением макромолекулярной цепи. Выявлено, что в присутствии фуллерена во всех рассматриваемых образцах происходит некоторое повышение  $T_{\text{стекл.}}$ , что особенно ярко проявляется для аллилового сомономера (табл. 8). В случае сочетания ММА с АХ, при мольном содержании последнего в исходной смеси 30 %, еще увеличивается и  $T_{\text{текуч.}}$ .

Отсутствие температуры текучести в остальных образцах и низкие значения температуры стеклования по сравнению с гомо-ПММА ( $T_{\text{стекл.}} = 105^\circ\text{C}$ ), вероятно, связано с относительно малыми ММ получаемых сопо-

лимеров. В подобных ситуациях возможен переход в вязкотекучее состояние непосредственно из стеклообразного, при этом  $T_{\text{стекл.}}$  совпадает с  $T_{\text{текуч.}}$ .

Таблица 8.

Термомеханические характеристики сополимеров ММА с АХ и АМА  
Концентрация фуллерена  $C_{60}$  –  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л

Содержание сомономера в исходной смеси, мол. %		$T_{\text{стекл.}}, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{текуч.}}, ^\circ\text{C}$	
		без $C_{60}$	с $C_{60}$	без $C_{60}$	с $C_{60}$
АХ	30	78	108	124	136
	70	32	116	–	–
АМА	30	56	58	–	–
	70	60	62	–	–

## ВЫВОДЫ

1. Оценено участие фуллерена  $C_{60}$  в элементарных реакциях радикальной сополимеризации. Установлено, что на стадии инициирования фуллерен эффективно конкурирует с мономером за радикалы инициатора, что особенно ярко проявляется для виниловых мономеров и практически отсутствует в аллиловых системах; на стадии роста цепи фуллерен участвует в параллельно происходящих процессах образования разветвленных структур и функционализации аллильных обрамляющих группировок;  $C_{60}$  задействован в стадиях обрыва цепей вследствие возможности протекания до 6 реакций присоединения макрорадикалов роста.
2. Показано, что для всех исследованных систем наблюдается повышение относительных активностей мономеров с аллильной связью в результате взаимодействия радикалов с фуллереном, что приводит к увеличению содержания мономера с аллильной связью в продуктах сополимеризации.
3. Составлен алгоритм, позволяющий определять как истинный коэффициент экстинкции, так и количество фуллерена в синтезированном полимере и маточном остатке. Значения коэффициента молярного поглощения фуллерена уменьшаются с возрастанием числа присоединений к молекуле  $C_{60}$ , конверсии и содержания мономера с аллильной связью.
4. Проведено определение содержания ковалентно связанного фуллерена по аналитической полосе поглощения  $C_{60}$  при 330 нм в электронных спектрах. Выяснено, что в полимеризационных системах соединений с аллильной связью при сопоставимых условиях осуществления процесса (одинаковая конверсия) степень функционализации продуктов реак-

- ции фуллереном почти на порядок выше, чем в полимерах, полученных из мономеров только с винильной связью (метилметакрилат, стирол).
5. Установлено, что за счет вторичных реакций образования разветвленных структур при взаимодействии растущих макрорадикалов с фуллереном, содержащимся и в главной цепи, и в обрамляющих группировках, рост молекулярных масс в фуллеренсодержащих полимеризационных системах имеет место практически в течение всего процесса. Изменение состава и структуры макромолекул заметно повышает их термическую стабильность, что выражается в увеличении температуры начала разложения и температурной области интенсивной потери массы.
  6. Выявлено, что количественное вхождение фуллерена  $C_{60}$  в состав макроцепей и наиболее значительное изменение свойств сополимеров наблюдается в системах с низким содержанием соединений с аллильной связью (10 мол. %), что приводит к сохранению эффективности процесса.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Biglova Yu.N., Sigaeva N.N., Talipov R.F., Monakov Yu.B. The review of fullerene organic chemistry. // Oxidation communications. -2005. Book 4. -V.28. -№ 12. -P. 1-67.
2. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. О радикальной (со)полимеризации аллилметакрилата в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Доклады АН РАН. -2006. -Т.408. -№ 5. -С.625-626.
3. Monakov Yu.B., Yumagulova R.Kh., Biglova Yu.N., Talipov R.F., Kolesov S.V. The effect of  $C_{60}$  fullerene on radical (co)polymerization of allylmetacrylate and allylchlorid. In book «New Topics in Monomer and Polymer Research». New York, Nova Science Publishers. -2007. -P.171-176.
4. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация хлористого аллила с метилметакрилатом в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Известия ВУЗов. -2007. -Т.50. -№ 6. -С.62-64.
5. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Ионова И.А., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Фуллерен  $C_{60}$  в реакции сополимеризации хлористого аллила с метилметакрилатом. // Высокомогл. соед. А. -2008. -Т.50. -№ 3. -С.418-423.
6. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Изменение параметров сополимеризации метилметакрилата с соединениями, содержащими аллильную связь, в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // ЖПХ. -2008. -Т.81. -№ 4. -С.627-631.

7. Биглова Ю.Н. Сопоставление процессов радикальной полимеризации аллилового и метилового эфиров метакриловой кислоты в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Тез. докл. Республиканской научно-практической конференции “Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям”. Уфа. -2006. -С.175.
8. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Влияние фуллерена  $C_{60}$  на реакционную способность аллиловых соединений. // Тез. докл. Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов – 2006”. Москва. -2006. -Т.1. -С.58.
9. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Сравнение процессов радикальной полимеризации аллилового и метилового эфиров метакриловой кислоты в присутствии фуллерена  $C_{60}$  // Тез. докл. Международной конференции “Органическая химия от Бутлерова до Бейльштейна до современности”. Санкт-Петербург. -2006. -С.724.
10. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация аллилового и метилового эфиров метакриловой кислоты в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции “Новые материалы и технологии” НМТ-2006. Москва. -2006. -Т.1. -С.116.
11. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация хлористого аллила с метилметакрилатом в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Тез. докл. IX Научной школы-конференции по органической химии. Москва. -2006. -С.76.
12. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Фуллерен  $C_{60}$  в радикальной сополимеризации аллилового и метилового эфиров метакриловой кислоты. // Тез. докл. IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку». Москва. -2007. -Т.2. -С.59.
13. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров хлористого аллила и метилметакрилата в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Тез. докл. VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. -2007. -С.106.
14. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Изменение кинетических параметров реакции сополимеризации в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. -2007. -Т.1. -С.523.
15. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Влияние фуллерена  $C_{60}$  на молекулярно-массовые характеристики сополимеров. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. -2007. -Т.2. -С.130.
16. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Влияние фуллерена  $C_{60}$  на параметры радикальной сополимеризации ал-

- лиловых и виниловых мономеров. // Тез. докл. Всероссийской школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». Уфа. -2007. -С.36.
17. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Особенности влияния на фуллерена  $C_{60}$  на сополимеризацию виниловых и аллиловых мономеров. // Тез. докл. II Международной конференции «Наноразмерные системы строение – свойства – технологии» НАНСИС 2007. Киев. -2007. -С.217.
  18. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Особенности (со)полимеризации стирола с аллиловыми соединениями в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . // Тез. докл. X Всероссийской научной конференции по органической химии. Уфа. -2007. -С.112.
  19. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Талипов Р.Ф., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Некоторые аспекты участия фуллерена  $C_{60}$  в радикальном процессе. // Тез. докл. X Всероссийской научной конференции по органической химии. Уфа. -2007. -С.113.
  20. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Фуллерен  $C_{60}$  в реакциях сополимеризации диаллилизифталата с метилметакрилатом. // Тез. докл. XII Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного комплекса России». Уфа. -2008. -Т.2. -С.89-90.
  21. Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Володина В.П., Колесов С.В., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Молекулярно-массовые характеристики фуллеренсодержащих сополимеров стирола. // Тез. докл. IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых (с международным участием) «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. -2008. -С.70.