

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

М.В. Павловская, Д.Ф. Гришин

Марина Викентьевна Павловская*, Дмитрий Федорович Гришин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, Российская Федерация, 603950

E-mail: pavlovskaya@ichem.unn.ru *, grishin@ichem.unn.ru

Исследованы особенности радикальной полимеризации метилметакрилата при использовании иницирующих систем на основе пероксида бензоила и комплексов железа с различным лигандным окружением, включая ферроцены, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные заместители в циклопентадиенильных кольцах, а также циклопентадиенильные карбонилсодержащие производные железа. Оценено влияние строения комплексов железа на кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата, а также молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров. Установлено, что по влиянию на скорость полимеризации метилметакрилата в присутствии исследуемых иницирующих систем металлокомплексы можно расположить в ряд: 1,1'-дибромоферроцен, бромо(η^5 -циклопентадиенил)дикарбонил железо > 1,2,3,4,5-пентафенил-1'-(ди-трет-бутил фосфиноферроцен) > ферроцен > 1-ди-третбутилфосфиноферроцен > 1,1-бис-ди-третбутил-фосфиноферроцен > бис(η^5 -циклопентадиенил)дикарбонилжелезо > 1-бромо-1'-дифенил-фосфино ферроцен > 1-дифенилфосфино-1'-ди-трет-бутилфосфиноферроцен. Полимеры на основе полиметилметакрилата, синтезированные в присутствии исследуемых циклопентадиенильных комплексов железа и пероксида бензоила, способны выступать в качестве макроинициаторов в процессах постполимеризации. В частности, выявлено, что полиметилметакрилат, синтезированный с участием 1,1'-дибромоферроцена и бромо(η^5 -циклопентадиенил)дикарбонила железа в присутствии пероксидного инициатора, позволяет синтезировать постполимеры. Методом ЯМР спектроскопии установлено, что полимеры на основе метилметакрилата, синтезированные как в присутствии указанных выше комплексов железа, так и его аналоги, получаемые путем традиционной радикальной полимеризации, имеют атактическое строение. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что полимеры на основе метилметакрилата, полученные в присутствии циклопентадиенильных и карбонильных комплексов железа, характеризуются более высокой температурой стеклования по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными путем радикальной полимеризации с участием лишь пероксидного инициатора. При этом температура начала разложения указанных полимеров остается практически неизменной.

Ключевые слова: метилметакрилат, радикальная полимеризация, комплексы железа, пероксид бензоила, молекулярно-массовые характеристики, температура стеклования

POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN PRESENCE OF INITIATING SYSTEMS BASED ON IRON COMPLEXES OF VARIOUS STRUCTURES

M.V. Pavlovskaya, D.F. Grishin

Marina V. Pavlovskaya*, Dmitry F. Grishin

National Research Nizhny Novgorod State University named after N.I. Lobachevsky, Gagarina ave., 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russia

E-mail: pavlovskaya@ichem.unn.ru *, grishin@ichem.unn.ru

The features of the radical polymerization of methyl methacrylate using initiating systems based on benzoyl peroxide and iron complexes with various ligand environments, including ferrocenes containing electron-donating and electron-withdrawing substituents in cyclopentadienyl rings, as well as cyclopentadienyl carbonyl-containing derivatives of iron, have been studied. The influence of the structure of iron complexes on the kinetics of the radical polymerization of methyl methacrylate, as well as the molecular weight characteristics of the synthesized polymers, was estimated. It was established that, according to the effect on the methylmethacrylate polymerization rate in the presence of the initiating systems under study, the metal complexes are arranged in the series: 1,1'-dibromoferrocene, bromo (η^5 -cyclopentadienyl)dicarbonyl iron > 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1'-(di-tert-butylphosphino-ferrocene) > ferrocene > 1-di-tert-butylphosphinoferrocene > 1,1-bis-di-tert-butyl-phosphino-ferrocene > bis (η^5 -cyclopentadienyl) dicarbonyl iron > 1-bromo-1'-diphenyl phosphino ferrocene > 1-diphenylphosphino-1'-di-tert-butylphosphinoferrocene. Polymers based on polymethylmethacrylate synthesized in the presence of the studied cyclopentadienyl complexes of iron and benzoyl peroxide are capable of acting as macroinitiators in postpolymerization processes. In particular, it was found that polymethylmethacrylate synthesized with the participation of 1,1'-dibromoferrocene and bromo (η^5 -cyclopentadienyl) dicarbonyl iron in the presence of a peroxide initiator allows the synthesis of postpolymers. Using NMR spectroscopy, it was found that methyl methacrylate-based polymers synthesized both in the presence of the above iron complexes and its analogs obtained by traditional radical polymerization have an atactic structure. Using differential scanning calorimetry, it was shown that methyl methacrylate-based polymers obtained in the presence of cyclopentadienyl and carbonyl iron complexes have a higher glass transition temperature compared to similar polymers synthesized by radical polymerization involving only the peroxide initiator. The temperature of the onset of decomposition of these polymers remains almost unchanged.

Key words: methyl methacrylate, radical polymerization, iron complexes, benzoyl peroxide, molecular weight characteristics, glass transition temperature

Для цитирования:

Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Полимеризация метилметакрилата в присутствии иницирующих систем на основе комплексов железа различного строения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 30–36

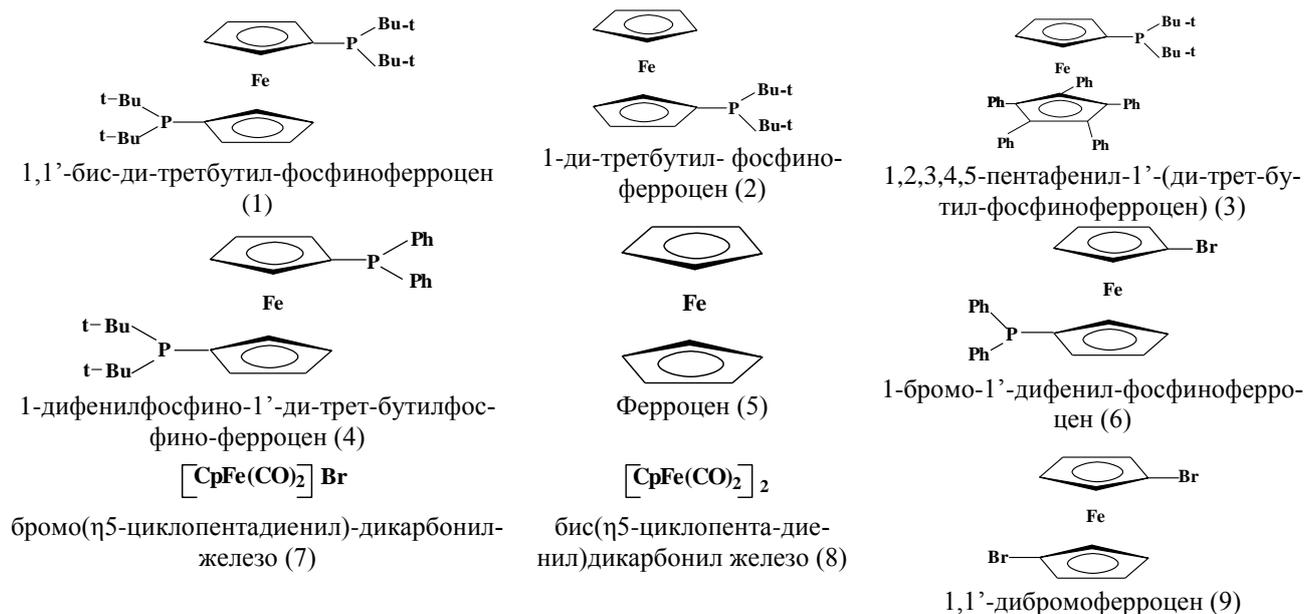
For citation:

Pavlovskaya M.V., Grishin D.F. Polymerization of methyl methacrylate in presence of initiating systems based on iron complexes of various structures. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 3. P. 30–36

ВВЕДЕНИЕ

Более половины полимеров, производимых промышленностью, получают методом радикальной полимеризации как наиболее эффективным методом синтеза высокомолекулярных соединений [1]. При этом особое внимание уделяется разработке эффективных путей регулирования кинетики радикальной (со)полимеризации, а также молекулярно-массовых характеристик (ММХ) синтезируемых полимеров с использованием металлокомплексов [2-9]. Именно применение металлокомплексных соединений способствовало развитию новых направлений синтетической химии полимеров, включая контролируемую радикальную полимеризацию по механизму с переносом атома [2-7], комплексно-радикальную и координационно-радикальную полимеризацию [8], и привело к созданию ряда новых высокоэффективных иницирующих систем [9].

Среди металлокомплексов, применяемых в процессах радикальной полимеризации, особое место занимают металлоценовые соединения, которые активно используются в процессах полимеризации как олефинов, так и виниловых мономеров [10-12]. Использование металлоценов в составе иницирующих систем оказывает влияние как на кинетические параметры полимеризации и ММХ синтезируемых полимеров, так и на микроструктуру полимерных образцов, а также свойства полимерных материалов на их основе [8-11]. В данной работе исследованы особенности полимеризации метилметакрилата (ММА) как одного из наиболее промышленно значимых мономеров при использовании иницирующих систем на основе пероксида бензоила (ПБ) и комплексов железа с различным лигандным окружением.



Исследуемые комплексы железа с различными заместителями
The investigated iron complexes with various substituents

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые комплексы железа являются коммерческими продуктами фирмы Dalchem (содержание основного продукта более 99%). Пероксид бензоила очищали перекристаллизацией из этанола по известной методике [13]. Физико-химические константы растворителей и всех использованных соединений соответствовали литературным данным. Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Полученный полимер высаживали в гексан. Образцы дважды переосаждали, сушили в вакууме до постоянной массы и рассчитывали степень превращения мономера. Молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров анализировали методом гель-проникающей хроматографии. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиметилметакрилата (ПММА). Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate. Микроструктуру ПММА определяли с помощью метода ¹H ЯМР спектроскопии на спектрометре «Bruker DPX 200».

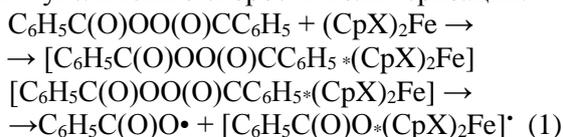
Определение температуры стеклования проводили на дифференциально-сканирующем калориметре SetaramDSK-131. Интерпретацию полученных данных проводили с помощью программного пакета SetSoft.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор комплексов железа в качестве объектов исследования обусловлен тем, что металлоцены (МЦ), содержащие в своем составе атом переходного металла и циклопентадиенильный фрагмент, весьма эффективны как компоненты каталитических и иницирующих систем при полимеризации широкого круга мономеров [9, 14]. При этом производные титана и циркония традиционно используются в качестве катализаторов при полимеризации олефинов [10], а комплексы железа, как правило, применяются для проведения полимеризации акриловых и метакриловых мономеров в сочетании с пероксидами или с азосоединениями [8, 9, 11, 12]. Несомненно, что лигандное окружение металлокомплекса должно оказывать существенное влияние на активность иницирующих систем. В этой связи нами на примере ряда комплексов железа, содержащих в своем составе циклопентадиенильный фрагмент, оценено влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на кинетические параметры полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров.

В результате исследования полимеризации ММА, иницируемой при 70 °С пероксидом бензоила в присутствии комплексов железа, установлено, что наличие электроноакцепторных атомов галогена в лигандном окружении металлокомплекса приводит к увеличению скорости синтеза ПММА

(рис. 1 а, б). Так, при использовании 1,1'-дибромферроцена в композиции с ПБ наблюдается ускорение полимеризации ММА и увеличение конверсии (кр. 1, 2 рис. 1 а) по сравнению с аналогичным процессом в присутствии лишь пероксидного инициатора (кр. 3, рис. 1 а). Очевидно, что атомы брома, обладая электроноакцепторными свойствами, смещают на себя электронную плотность, и тем самым способствуют более эффективному взаимодействию комплексов железа с ПБ (схема 1), что приводит к повышению радикалообразования в системе и к увеличению скорости полимеризации.



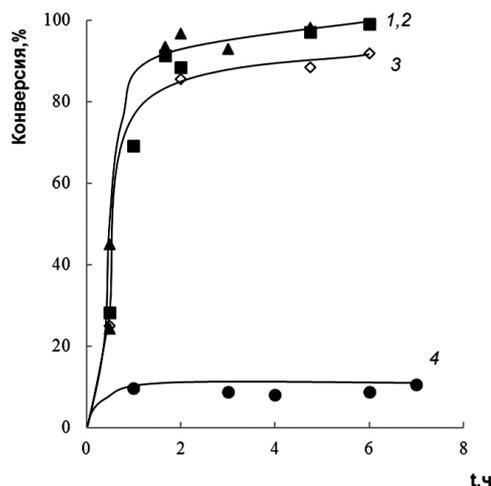
где $(\text{CpX})_2\text{Fe}$ - комплекс железа

Аналогичные закономерности наблюдаются при сравнительном анализе полимеризации ММА в присутствии ПБ, а также комплексов $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]\text{Br}$ и $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$: металлокомплекс, содержащий в своем составе бромный заместитель ускоряет протекание полимеризации ММА (рис. 1 а, б).

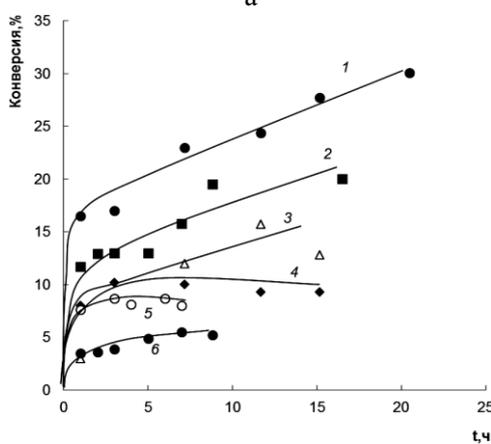
Металлокомплексы с дифенилфосфиновыми и ди-трет-бутилфосфиновыми заместителями в ферроценовом кольце несколько снижают скорость полимеризации и предельную конверсию, которая не превышает 30% (рис. 1б). Вероятно, указанное влияние обусловлено стерическими затруднениями, создаваемыми объемными фосфиновыми группами в ферроценовом кольце, что препятствует эффективному взаимодействию комплексов железа с пероксидом и снижает скорость радикалообразования и полимеризации в целом.

Кроме того, циклопентадиенильные комплексы железа с электроно-донорными лигандами способны необратимо взаимодействовать с пероксидами по гетеролитическому механизму (без образования радикалов). Это приводит к снижению концентрации пероксида и, как следствие, вызывает уменьшение скорости полимеризации [15].

Таким образом, наличие заместителей в ферроценовых комплексах и их строение оказывают непосредственное влияние на зависимость конверсии ММА от времени полимеризации. По влиянию на скорость полимеризации ММА в присутствии иницирующих систем на основе ферроценов, используемые комплексы можно расположить в следующий ряд: CpBrFeCpBr , $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]\text{Br}$ > $(\text{Ph})_5\text{CpFeCpP}(\text{t-Bu})_2$ > CpFeCp > $\text{CpFeCpP}(\text{t-Bu})_2$ > $(\text{t-Bu})_2\text{PCpFeCpP}(\text{t-Bu})_2$ > $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ > $\text{BrCpFeCpP}(\text{P}(\text{Ph})_2)$, $(\text{t-Bu})_2\text{PCpFeCpP}(\text{P}(\text{Ph})_2)$.



а



б

Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от времени при полимеризации ММА в присутствии ПБ (0,1 моль%) и комплексов железа (0,125 моль%) при $T=70$ °C: а) 1 - 9; 2 - 7; 3 - без металлокомплексов; 4 - 6; б) 1 - 3; 2 - 5; 3 - 2; 4 - 1; 5 - 8; 6 - 4 Fig. 1. The dependence of the conversion of monomer on time during the polymerization of MMA in the presence benzoyl peroxide (0.1 mol.%) and iron complexes (0.125 mol.%) at 70 °C а) 1 - 9; 2 - 8; 3 - without iron complexes; 4 - 6; б) 1 - 3; 2 - 5; 3 - 2; 4 - 1; 5 - 8; 6 - 4

Природа заместителей в комплексах железа оказывает заметное влияние на ММХ синтезируемых полимеров. В частности, при использовании металлокомплексов (табл. 1) наблюдается уменьшение ММ полученных полимеров относительно образцов, синтезируемых в присутствии только ПБ.

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что из композиций [металлокомплекс + ПБ] наиболее активными в плане высокой конверсии являются бинарные системы на основе пероксидного инициатора и бромсодержащих комплексов железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]\text{Br}$ и BrCpFeCpBr , в случае которых предельная конверсия мономера составляет более 90%. При этом коэффициент полидисперсности (M_w/M_n) синтезируемого ПММА значительно ниже, чем при использовании пероксидного инициатора в отсутствие металлокомплекса (табл. 1).

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии ПБ (0,1 мол.%) и комплексов железа (0,125 мол.%) при 70 °С
Table 1. Molecular mass characteristics of PMMA synthesized in the presence of benzoyl peroxide (0.1 mol%) and iron complexes (0.125 mol%) at 70 °C

Комплекс железа	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
-	91	486	2856	5,9
1	15	219	1152	5,3
2	16	362	2759	7,6
3	28	81	548	6,8
4	10	443	1489	3,4
5	14	57	236	4,1
6	6	373	2846	7,6
7	98	128	499	3,9
8	10	17	33	2,0
9	91	98	346	3,5

Кривые ММР синтезированных образцов ПММА являются уширенными, причем на ряде образцов наблюдается ярко выраженная бимодальность (рис. 2). Уширение кривых ММР и бимодальность могут быть связаны с протеканием конкурирующих реакций и так называемой полицентровостью, на наличие которой при полимеризации в присутствии металлсодержащих инициаторов, в том числе циклопентадиенильных комплексов титана и железа, указывал Ю.Б. Монаков с сотрудниками [16, 17].

Интересной особенностью полимеров, синтезированных в присутствии исследуемых металлокомплексов, является их способность выступать в качестве макроинициаторов в процессах постполимеризации ММА. На примере бромсодержащих комплексов CpBrFeCpBr и $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ установлено, что ПММА, полученный с их участием, способен инициировать постполимеризацию ММА (рис. 2). При этом на кривых ММР наряду с бимодальностью наблюдается нарастание ММ постполимера. Так, в случае использования в качестве макроинициатора ПММА, синтезированного в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (рис. 2а), наблюдается три неярко выраженных моды, одна из которых соответствует исходному макроинициатору, а две других — полученному постполимеру. Данный факт может свидетельствовать о формировании как минимум двух активных реакционных центров, т.е. реализации двух механизмов полимеризации, что хорошо согласуется с литературными данными об особенностях полимеризации стирола в присутствии циклопентадиенильных комплексов титана, циркония и железа [17]. При получении постполимера на макроинициаторе, синтезированном в присутствии двухкомпонентной системы на основе CpBrFeCpBr , кривые ММР постполимера являются также бимодальными (рис. 2б).

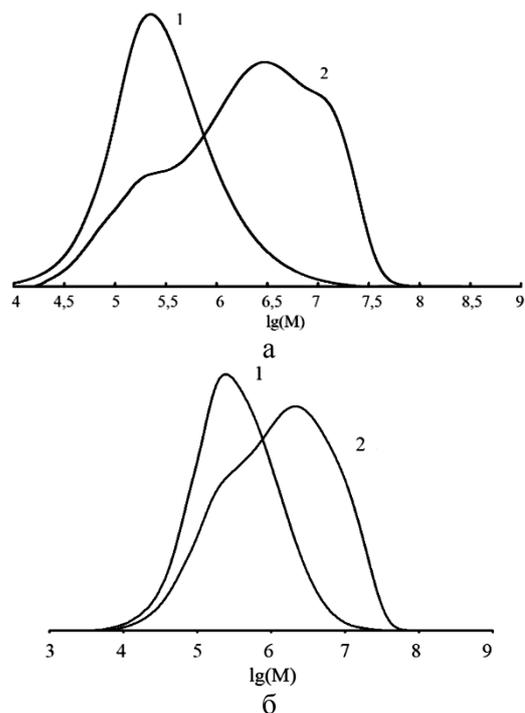


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения образцов ПММА, синтезированных при 70 °С: а) 1 - ПММА-макроинициатор, синтезированный в присутствии 7 (0,125 мол.%) и ПБ (0,1 мол.%) ($M_n = 128160$, $M_w = 499700$, $M_w/M_n = 3,9$, конверсия 98%); 2 - постполимер ($M_n = 271000$, $M_w = 3761300$, $M_w/M_n = 13,9$). б) 1 - ПММА-макроинициатор, синтезированный в присутствии 9 (0,125 мол.%) и ПБ (0,1 мол.%) ($M_n = 117700$, $M_w = 550600$, $M_w/M_n = 4,7$, конверсия 97%); 2 - постполимер ($M_n = 194600$, $M_w = 2572600$, $M_w/M_n = 13,2$)

Fig. 2. Curves of molecular weight distribution of PMMA samples synthesized at 70 °C. a) 1 - PMMA - macroinitiator, synthesized in the presence 7 (0.125 mol.%) and benzoyl peroxide (0.1 mol.%) ($M_n=128160$, $M_w=499700$, $M_w/M_n=3.9$, conversion 98%); 2 - post-polymer ($M_n=271000$, $M_w=3761300$, $M_w/M_n=13.9$). b) 1 - PMMA-macroinitiator, synthesized in the presence 9 (0.125 mol.%) and benzoyl peroxide (0.1 mol.%) ($M_n=117700$, $M_w=550600$, $M_w/M_n=4.7$, conversion 97%); 2- post-polymer ($M_n=194600$, $M_w=2572600$, $M_w/M_n=13.2$)

Согласно литературным данным [18-20], металлокомплексные иницирующие системы и композиции на основе циклопентадиенильных комплексов титана в ряде случаев могут оказывать влияние на стереорегулярность синтезируемых полимеров. В связи с этим, нами методом ^1H ЯМР была изучена микроструктура некоторых образцов ПММА, полученных в присутствии исследуемых комплексов железа (табл. 2).

Установлено, что синтезированный в присутствии комплексов железа ПММА, как и его аналоги, получаемые путем традиционной радикальной полимеризации, имеет атактическое строение. Таким образом, в отличие от циклопентадиенильных комплексов титана [18, 19] их железоорганические аналоги не оказывают заметного влияния на микроструктуру синтезируемых образцов (табл. 2).

Для решения задач, связанных с переработкой полимеров в изделия, необходимы данные о физико-химических свойствах полимеров, в частности, о температуре стеклования ($T_{ст.}$), которая определяет оптимальный температурный интервал эксплуатации полимеров и материалов на их основе. Данный параметр в значительной степени зависит от химического строения исследуемых полимеров.

Таблица 2

Результаты исследования микроструктуры синтезированных образцов ПММА, полученных в присутствии комплексов железа и ПБ

Table 2. The results of the microstructure study of PMMA samples synthesized in the presence of iron complexes and benzoyl peroxide

Триады	Инициатор		
	ПБ	ПБ+7	ПБ+9
синдиотактические	56	54	56
гетеротактические	36	35	34
изотактические	7	10	10

Нами исследовано влияние комплексов железа на значение $T_{ст.}$ и температуры начала разложения ($T_{раз.}$) синтезированных полимеров и установлено, что $T_{ст.}$ ПММА, полученного в присутствии бромсодержащих циклопентадиенильных комплексов железа, значительно увеличивается относительно образца ПММА, синтезированного методом классической радикальной полимеризации с участием пероксидного инициатора (табл. 3). При этом $T_{раз.}$ полимера остается практически неизменной. Наблюдаемое повышение $T_{ст.}$ ПММА, синтезированного в присутствии комплексов

железа, хорошо согласуется с литературными данными по исследованию влияния металлокомплексов на термодинамические свойства полимеров [20, 21].

Таблица 3

Данные о температурах стеклования и начала разложения ПММА, синтезированного в присутствии ПБ и комплексов железа

Table 3. The glass transition temperature and the temperature of the beginning of the decomposition of PMMA synthesized in the presence of benzoyl peroxide and iron complexes

Система	$T_{ст.}, ^\circ\text{C}$	$T_{раз.}, ^\circ\text{C}$
ММА+ПБ	112	250
ММА+ПБ+7	128	253
ММА+ПБ+9	130	250

ВЫВОДЫ

Циклопентадиенильные комплексы железа в сочетании с пероксидом бензоила способны иницировать радикальную полимеризацию метилметакрилата. При этом лигандное окружение металлокомплекса оказывает непосредственное влияние на скорость полимеризации, молекулярно-массовые характеристики и температурные свойства синтезированных полимеров, но практически не влияет на их микроструктуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00150). Авторы выражают признательность к.х.н. Дрэгичу А.И. за предоставленные комплексы железа и профессору Маркину А.В. за проведение термографических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments. Springer. 2013. 404 p.
- Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*. 2012. V.45. P. 4015–1039. DOI: 10.1021/ma3001719
- Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization (ATRP). *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6513–6533. DOI: 10.1021/ja408069v.
- Ouchi M., Terashina T., Sawamoto M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 4963–5050. DOI: 10.3390/polym6030860.
- Matyjaszewski K., di Lena F. The influence of the activating agent on the controlled synthesis of polyacrylonitrile using systems based on copper (I) bromide and tris(2-pyridylmethyl)amine. *Prog. Polymer Sci.* 2010. V. 35. N 8. P. 959–1021. DOI: 10.1134/S1560090417030071.
- Axel H. E., Matyjaszewski K. Controlled and Living Polymerization: Methods and Materials. London: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press. 2014. 466 p.

REFERENCES

- Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments. Springer. 2013. 404 p.
- Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*. 2012. V.45. P. 4015–1039. DOI: 10.1021/ma3001719
- Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization (ATRP). *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6513–6533. DOI: 10.1021/ja408069v.
- Ouchi M., Terashina T., Sawamoto M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 4963–5050. DOI: 10.3390/polym6030860.
- Matyjaszewski K., di Lena F. The influence of the activating agent on the controlled synthesis of polyacrylonitrile using systems based on copper (I) bromide and tris(2-pyridylmethyl)amine. *Prog. Polymer Sci.* 2010. V. 35. N 8. P. 959–1021. DOI: 10.1134/S1560090417030071.
- Axel H. E., Matyjaszewski K. Controlled and Living Polymerization: Methods and Materials. London: Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press. 2014. 466 p.

7. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Контролируемая радикальная полимеризация: Перспективы практического применения в условиях промышленного синтеза полимеров. *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. № 12. С.1937-1945.
8. Tereshchenko K.A., Ulitin N.V., Kolesov S.V., Burakova A.O., Shiyan D.A., Temnikova N.E. Catalytic and inhibiting effects of ferrocene on the bulk radical-coordination polymerization of methyl methacrylate from the standpoint of formal kinetics. *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 2. P. 133-139. DOI: 10.1134/S0023158417020124.
9. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Парфенова Л.В., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б. Влияние дициклопентадиенил- и диинденилцирконоцендихлоридов на радикальную полимеризацию метилметакрилата. *Высокомолекулярная химия*. 2006. Т. 48А. № 7. С. 1101-1107.
10. Bochmann M. Cationic group 4 metallocene complexes and their role in polymerization catalysis: the chemistry of well defined ziegler catalyst. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. N 3. P.255-270. DOI: 10.1039/DT9960000255.
11. Крайкин В.А., ИONOва И.А., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. Влияние добавок ферроцена на молекулярную массу и термостойкость полиметилметакрилата. *Высокомолекулярная химия*. 2000. Т. 42А. № 9. С. 1569-1573.
12. Агарева Н.А., Иванова В.Ф., Александров А.П., Битюрин Н.М., Смирнова Л.А. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии высоких концентраций ферроцена. *Высокомолекулярная химия*. 2004. Т. 46А. № 2. С. 217-227.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Иностранная литература. 1958. 520 с.
14. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Каталитические системы на основе железа в процессах контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. *Высокомолекулярная химия*. 2015. Т. 57С. № 1. С. 38-74. DOI: 10.1134/S1811238215010038.
15. Puzin Y.I., Yumagulova R.K., Kraikin V.A. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *Eur. Polymer J.* 2001. V. 37. N 9. P. 1801-1802. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00038-6.
16. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Прокудина Е.М., Никончук Е.Ю., Монаков Ю.Б. О кинетической неоднородности в радикальной полимеризации в присутствии системы пероксид бензоила – металлоцен. *Докл. АН*. 2002. Т. 386. № 6. С. 785-788.
17. Колесов С.В., Сигаева Н.Н., Абдулгалимова А.У., Прокудина Е.М., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. Полимеризация стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2005. № 4. С. 30-34.
18. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Колесов С.В. О стереоспецифической полимеризации метилметакрилата в присутствии титаноцена. *Докл. АН*. 2002. Т. 386. № 1. С. 69-71.
19. Rodrigyes-Delgado A., Mariott W.L., Chen E.Y.-X. Living and syndioselective polymerization of methacrylates by constrained geometry titanium alkyl and enolate complexes. *Macromolecules*. 2004. V. 37. N 9. P. 3092-3100. DOI: 10.1021/ma049774g.
20. Grishin D.F., Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Shchepalov A.A. Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride. *Appl. Organometal. Chem.* 2004. V. 18. N 6. P. 271-276.
21. Kotani, Y., Kamigaito M., Sawamoto M. Living radical polymerization of styrene by half-metallocene iron carbonyl complexes. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 3543-3549. DOI: 0.1021/ma991990f.
7. Grishin I.D., Grishin D.F. Controlled radical polymerization: prospects for application for industrial synthesis of polymers. *J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 12. P. 2021-2029. DOI: 10.1134/S1070427211120019.
8. Tereshchenko K.A., Ulitin N.V., Kolesov S.V., Burakova A.O., Shiyan D.A., Temnikova N.E. Catalytic and inhibiting effects of ferrocene on the bulk radical-coordination polymerization of methyl methacrylate from the standpoint of formal kinetics. *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 2. P. 133-139. DOI: 10.1134/S0023158417020124.
9. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Fatykhov A.A., Parfenova L.V., Dgemilev U.M., Monakov Yu.B. Effect of dicyclopentadiene- and diindenylzirconocene dichlorides on free-radical polymerization of methyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* 2006. V. 48. N 7. P. 712-716. DOI: 10.1134/S0965545X06070078.
10. Bochmann M. Cationic group 4 metallocene complexes and their role in polymerization catalysis: the chemistry of well defined ziegler catalyst. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. N 3. P.255-270. DOI: 10.1039/DT9960000255.
11. Kraikin V.A., Ionova I.A., Puzin Y.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B. The effect of ferrocene additives on the molecular mass and thermal stability of polymethylmethacrylate. *Polymer Sci. Ser. A*. 2000. V. 42. N 9. P. 1042-1045.
12. Agareva N.A., Ivanov V.F., Aleksandrov A.P., Bituryn N.M., Smirnova L.A. Free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of high ferrocene concentrations. *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* 2004. V. 46. N 2. P. 105-113.
13. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. Organic Solvents. M.: Izd. Inostr. lit. 1958. 520 p. (in Russian).
14. Grishin D.F., Grishin I.D. Iron-based catalytic systems in atom-transfer controlled-radical-polymerization processes. *J. Polym. Sci. Part C.: Polym. Chem.* 2015. V. 57. N 1. P. 32-64. DOI: 10.1134/S1811238215010038.
15. Puzin Y.I., Yumagulova R.K., Kraikin V.A. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *Eur. Polymer J.* 2001. V. 37. N 9. P. 1801-1802. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00038-6.
16. Sigaeva N.N., Kolesov S.V., Prokudina E.M., Nikonchuk E.Yu., Monakov Yu.B. Kinetic inhomogeneity in the radical polymerization of styrene in the presence of the benzoyl peroxide-metallocene system. *Doklady Chem.* 2002. V. 386. N 4-6. P. 285-288. DOI: 10.1023/A:1020795425144.
17. Kolesov S.V., Sigaeva N.N., Abdulgaliyeva A.U., Prokudina E.M., Spivak S.I., Monakov Yu.B. Polymerization of styrene in the presence of metallocene initiating systems. *Vestn. Bashkir. Unta*. 2005. N 4. P. 30-34 (in Russian).
18. Puzin Yu.I., Prokudina E.M., Yumagulova R.Kh., Muslukhov R.R., Kolesov S.V. Stereospecific radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of titanocene dichloride. *Doklady Chem.* 2002. V. 386. N 1-3. P. 211-213. DOI: 10.1023/A:1020343820445.
19. Rodrigyes-Delgado A., Mariott W.L., Chen E.Y.-X. Living and syndioselective polymerization of methacrylates by constrained geometry titanium alkyl and enolate complexes. *Macromolecules*. 2004. V. 37. N 9. P. 3092-3100. DOI: 10.1021/ma049774g.
20. Grishin D.F., Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Shchepalov A.A. Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride. *Appl. Organometal. Chem.* 2004. V. 18. N 6. P. 271-276.
21. Kotani, Y., Kamigaito M., Sawamoto M. Living radical polymerization of styrene by half-metallocene iron carbonyl complexes. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 3543-3549. DOI: 0.1021/ma991990f.

Поступила в редакцию (Received) 08.04.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 02.12.2019