

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



ШЕВЧЕНКО ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 54-126:66.095.26]:54-386:66-922.3(043.3)

МОДИФІКАЦІЯ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНИМИ
 β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕТАЛІВ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро — 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова
Міністерства освіти і науки України, м. Одеса

**Науковий
консультант:**

доктор технічних наук, професор
Сухий Костянтин Михайлович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний
університет» МОН України, м. Дніпро,
ректор, завідувач кафедри технологій палив,
полімерних та поліграфічних матеріалів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Скорохода Володимир Йосипович
Національний університет «Львівська політехніка»
МОН України, м. Львів,
директор Інституту хімії та хімічних технологій

доктор хімічних наук, професор
Желтоножська Тетяна Борисівна
Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, м. Київ, старший науковий
співробітник відділу фізики полімерів

доктор хімічних наук, професор
Колендо Олексій Юрійович
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ,
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

Захист відбудеться «17» грудня 2020 р. о 13.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03 у Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, к.220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий « 07» листопада 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03
кандидат хімічних наук, доцент



К.В.Янова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення нових полімерних матеріалів з наперед заданими властивостями, націленими на широкий спектр практичного застосування, як відомо, є одним з пріоритетних напрямків полімерної хімії. Останнім часом увагу дослідників привертають функціональні полімерні матеріали, модифіковані металоорганічними сполуками (МОС). Симбіоз хімії полімерів та металоорганічної хімії породжує багато нових сучасних напрямлень для створення функціональних високомолекулярних матеріалів, наприклад, *Metal–Organic Frameworks (MOFs)* або *Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP)*. Металовмісні полімери (МВП) мають цінні, а іноді досить неочікувані корисні властивості, що обумовленні подвійним характером цих об'єктів. Вони одночасно поєднують багатогранність властивостей металів (електропровідність, магнітні властивості, термічна стійкість, біологічна активність тощо), яка доповнюється властивостями полімерної матриці. Тому МВП та модифіковані за їх участю традиційні полімери, широко застосовують як каталізатори хімічних процесів, прекурсори для створення нанокompatитних матеріалів, добавки до відомих полімерів для поліпшення різноманітних властивостей, які зрештою впливають на їх експлуатаційні характеристики. Одним з важливих аспектів при синтезі подібних об'єктів є іммобілізація МОС на полімерній матриці міцними ковалентними зв'язками, які запобігатимуть мікрофазовій неоднорідності та втрачання модифікатора під час використання МВП.

Модифікацію полімерних матеріалів металами здійснюють різними шляхами, використовуючи дуже широке коло МОС, серед яких є β -дикетонати металів. Існує два принципових підходи до синтезу β -дикетонатвмісних (β d-ВП) полімерів, в яких хелатні фрагменти хімічно пов'язані з макромолекулою. Перший полягає у використанні β -дикетонатів як одного з компонентів полімеризаційного процесу ((ко)мономер, ініціатор, добавка). Другий метод передбачає комплексоутворення солей металів з полімерною матрицею, яку попередньо функціоналізували β -дикетонними групами. Кожен з цих методів має свої особливості, впливає як на хімічну будову хелатного вузла, так і на структуру полімерної молекули в цілому, що відбивається на її властивостях. І якщо відомості про методи синтезу β d-ВП з одним металом на цей час мають місце (хоча вони є нечисленними та носять несистемний характер), то подібні об'єкти, які містять одночасно декілька металів (гетерометалічні) в світовій літературі є взагалі не висвітленими. Дослідження зв'язків будови та властивостей β d-ВП на сьогодні також є практично відсутніми.

В літературі останнім часом отримав розвиток один з напрямків *OMRP* по дослідженню кобальтових МОС як зворотних інгібіторів в процесах контрольованої радикальної полімеризації (*Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP)*). Ацетилацетонат кобальту (II) застосовують в таких реакціях як інгібітор для запобігання бімолекулярного обриву радикалів. Хелат зв'язується з полімерною матрицею лабільним кінцевим Co-C зв'язком, здатним в певних умовах продовжувати зростаючий ланцюг внаслідок прищеплення іншого мономера. Це надало можливість застосування β d-ВП як макроініціаторів (МІ) для модифікації макромолекул шляхом створення блок-кополімерів. Але всі дослідження обмежувались застосуванням МІ лише

на основі полівінілацетату, при цьому прищепити до нього було можливим тільки один блок іншого мономеру.

Цілком очевидно, β d-ВП на основі хелатів ненасиченої природи, що містять β -дикетонатні групи не лише на кінці, а і всередині ланцюга, створюють нові перспективи для макромолекулярного дизайну. Відповідно, детальне систематизоване дослідження різних підходів до методів синтезу МВП на основі ненасичених β -дикетонатів металів, зв'язку їх будови з властивостями та подальше використання β d-ВП як макроініціаторів, є актуальним та представляє значний науковий і практичний інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до держбюджетних тем: «Дослідження механізму ініціювання радикальної полімеризації β -дикетонатів металів на основі застосування нових макроініціаторів» (2003-2005 рр., № держреєстрації 0103U003798); «Теоретичне обґрунтування створення полімерних металокомплексів з β -дикетонатними фрагментами та розробка технологічних основ одержання сучасних матеріалів» (2006-2008 рр., № держреєстрації 0106U001709); «Вивчення взаємозв'язку в послідовності "синтез-будова-властивості" у полімерах з β -дикетонатними фрагментами» (2009-2011 рр. № держреєстрації 0109U000498); «Нові рішення у створенні синтетичних аналогів природних біологічно активних речовин на основі координаційних сполук металів» (2012-2015 рр. № держреєстрації 0112U001745); «Створення теоретичних та практичних основ синтезу полімерів β -дикетонатного типу та їх використання для модифікації полімерних матеріалів» (2017-2021 рр. № держреєстрації 0117U004381). Здобувач є науковим керівником останньої теми, а в решті тем була відповідальним виконавцем.

Метою дослідження є встановлення основних закономірностей синтезу металовмісних матеріалів на основі ненасичених β -дикетонатів, зв'язків синтез-будова-властивості, особливостей дії β -дикетонатвмісних полімерів як макроініціаторів для подальшого макромолекулярного дизайну та напрямків практичного використання модифікованих матеріалів.

Для досягнення визначеної мети в роботі необхідно було виконати наступні **завдання**:

- синтезувати моно- та гетерометалічні β d-ВП шляхом їх радикальної (ко)полімеризації зі стиролом (Ст) та метилметакрилатом (ММА) та комплексоутворенням кополімерних β -дикетонів з солями металів;
- вивчити особливості радикальної полімеризації стиролу та метилметакрилату за присутності ненасичених β -дикетонатів перехідних металів та визначити фактори, які їх обумовлюють;
- дослідити макроініціюючі властивості β d-ВП для здійснення синтезу прищеплених гомо- та блок-кополімерів з розгалуженою будовою; визначити фактори, що впливають на кількість та довжину щеплень;
- виявити чинники, які впливають на процес комплексоутворення β -дикетонними макролігандами та визначити оптимальні умови для створення ефективних МП хелатного типу;
- встановити будову металополімерів в залежності від способу модифікації та її вплив на термогравіметричні та теплофізичні властивості β d-ВП;

- оцінити люмінесцентні властивості вінілових полімерів, модифікованих ненасиченими β -дикетонатами деяких лантанидів, та встановити вплив природи металу, β -дикетону та полімерної матриці на інтенсивність люмінесценції;
- вивчити бактерицидні та фунгіцидні властивості β d-ВП полімерних матеріалів по відношенню до деяких мікроорганізмів.

Об'єктом дослідження є процеси модифікації вінілових полімерів на основі стиролу та метилметакрилату ненасиченими β -дикетонатами металів, закономірності їх перебігу та взаємозв'язок між методом синтезу, будовою і властивостями модифікованих продуктів.

Предметом дослідження є синтез та властивості вінілових полімерів (полістиролу та поліметилметакрилату), що містять ковалентно зв'язані фрагменти β -дикетонатів металів.

Методи дослідження. Кінетику радикальної полімеризації досліджували дилатометричним і гравіметричним методами; молекулярні маси полімерів і молекулярно-ваговий розподіл оцінювали методами гель-проникаючої хроматографії (ГПХ) і віскозиметрії; вміст металу в полімерах визначали за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії; дослідження будови модифікованих полімерів здійснювали ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією; оцінку мікрофазової структури β -дикетонатвмісних полімерів проводили методом малокутового розсіяння рентгенівських променів (МКРРП), а теплофізичні властивості методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК); стійкість до термоокиснювальної деструкції вивчена методом термогравіметричного аналізу (ТГА); бактерицидна активність полімерів досліджена за стандартними методиками; люмінесцентні властивості вивчені методом спектрофлуориметрії.

Наукова новизна отриманих результатів.

В представленій роботі вперше:

- проведено системне дослідження різних методів синтезу моно- та гетерометалічних β d-ВП, в яких β -дикетонати металів є хімічно зв'язаними з полімерною матрицею;
- встановлено особливості поведінки ненасичених β -дикетонатів перехідних металів до багатофункціональної дії під час їх участі в радикальній полімеризації вінілових мономерів (ініціатор, інгібітор, кономер) та запропоновані способи інтенсифікації процесу;
- встановлено якісні та кількісні фактори, що впливають на вміст металу та спосіб його зв'язування з полімерною матрицею при утворенні β d-ВП методом комплексоутворення;
- застосований системний підхід до вивчення МІ β -дикетонатного типу: виявлено вплив різних факторів на кількість та довжину прищеплених ланцюгів, знайдені оптимальні умови для підвищення ефективності МІ в залежності від методу їх синтезу;
- виявлено особливості будови β d-ВП, синтезованих різними методами, та їх вплив на молекулярно-вагові, реологічні, надструктурні, теплофізичні властивості та стійкість до термоокиснювальної деструкції;
- розроблено методи синтезу біметалічних β d-ВП, встановлені фактори, що впливають на кількісне співвідношення двох металів в залежності від методу

синтезу; запропоновано принципово новий підхід для отримання гетерометалічних β d-ВП;

- встановлено характер впливу різних факторів на люмінесцентні властивості кополімерних β -дикетонатів з іонами Eu^{3+} та Tb^{3+} ;
- виявлено особливості бактерицидної та фунгіцидної дії полімерних плівок ПС та ПММА, модифікованих моно- та біметалічними β -дикетонатами перехідних металів.

Практичне значення отриманих результатів полягає в можливості використання ненасичених β -дикетонатів перехідних металів як поліфункціональних компонентів радикальної полімеризації, що приводить до отримання МВП з розгалуженою будовою в одну стадію за спрощеною методикою без додавання додаткового ініціатора. Застосування збільшених концентрацій металокомплексів приводить до структурування.

β d-ВП можна застосовувати як МІ для макромолекулярного дизайну: від синтезу гребенеподібних структур до утворення полімерів з довжиною блоків, що дорівнює або перевищує матричний ланцюг. При цьому такі МІ є стабільними, не потребують спеціальних умов зберігання, а прищеплені полімери, синтезовані на їх основі, не містять низькомолекулярних домішок.

Введення до складу ПС та ПММА ненасичених β -дикетонатів металів – шлях до підвищення стійкості цих вінілових полімерів до термоокиснювальної деструкції, що розширює температурний інтервал експлуатації виробів з подібних матеріалів.

Модифікація ПС та ПММА шляхом хімічного закріплення на них β -дикетонатів перехідних металів надає їм протимікробних та протигрибкових властивостей, що є перспективним для виготовлення з них різноманітних полімерних виробів або плівкоутворюючих бактерицидних та фунгіцидних засобів широкого спектру дії.

Вінілові полімери (ПС та ПММА), що містять фрагменти β -дикетонатів Eu^{3+} та Tb^{3+} , мають перспективу для виготовлення елементів електролюмінесцентних пристроїв та люмінесцентних матеріалів спеціального призначення.

Зв'язування іонів, як перехідних металів, так і лантанідів, вініловими матрицями, на яких іммобілізовані β -дикетони може бути використано для селективного видалення окремих іонів металів із їх суміші та створення високочутливих способів їх визначення.

Особистий внесок здобувача полягає у виборі теми, формулюванні загальної проблеми та постановці задач дослідження, обґрунтуванні методологічних підходів, плануванні та організації експерименту, участі у експериментальних і теоретичних дослідженнях, інтерпретації та узагальненні результатів, підготовці та написанні публікацій, формулюванні висновків дисертаційної роботи. Основні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно.

У виконанні та обговоренні експериментальних досліджень брали участь: к.х.н. Бутова Т.Д., Манаєва Т.І., Краснова Є.А. (синтез ненасичених β -дикетонів та хелатів); к.х.н. Буренкова К.В., к.х.н. Бербат Т.І. (полімеризаційні дослідження); к.х.н. Захарія О.М. (атомно-адсорбційний аналіз); к.х.н. Гомза Ю.П. (МКРРП), д.х.н. Козак Н.В. (ТГА); д.х.н. Кузаєв О.І. (ГПХ), д.х.н. Мешкова С.Б. (дослідження люмінесценції); к.б.н. Зінченко О.Ю. (біологічна активність).

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити глибоку вдячність *д.х.н., проф. Волошановському І.С.* за цінні поради та зауваження під час роботи над дисертацією, а також зав. лаб. Натальчишиній Є.І. за всебічну підтримку та сприяння при здійсненні експериментальної частини роботи.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на 10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (Moscow, 18-23.05.2003); Polish-Ukrainian conference "Polymers of special applications": III (Radom, 15-18.06.2004), IV (Дніпропетровськ, 11-14.09.2006), V (Radom, 17-19.06.2008), VI (Дніпропетровськ, 20-23.09.2010), VII (Radom, 24-27.09.2012), VIII (Буковель 01-04.10.2014), X (Львів, 24-27.09.2020); World Polym. Congress «MACRO 2004» (Paris, 04-09.07.2004); Науково-технічній конференції „Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”: III (Львів, 12-14.10.2004), IV (Львів, 11-14.09.2007), V (Львів, 09-12.06.2009); Международной Чугаевской конференции по координационной химии: XXII (Кишинев, 20-24.06.2005), XXIII (Одесса, 04-07.2007); European Polymer Congress-2005 (Moscow, 27.06-01.07.2005); Українській конференції з органічної хімії: XX (Одеса, 20-24.09.2004), XXII (Ужгород, 20-25.09.2010,) XXIV (Полтава, 19-23.09.2016); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії»: I (Донецьк, 30.08-02.09.2004), VI (Донецьк, 09-12.09.2013); International conference "Polymers in XXI century" (Київ, 27-30.10.2003); Науковій конференції "Львівські хімічні читання IX (Львів, 21-23.05.2003), X (Львів, 25-27.05.2005), XI (Львів, 30.05-01.06.2007), XII (Львів, 01.06-04.06.2009), XIII (Львів, 28.05-01.06.2011), XIV (Львів, 26-29.05.2013), XV (Львів, 24-27.05.2015), XVI (Львів, 28-31.05.2017), XVII (Львів, 02-05.06.2019); Українській конференції з високомолекулярних сполук: X (Київ, 12-14.10.2004), XI (Дніпропетровськ, 01-05.2010), XII (Київ, 18-21.10.2010), XIII (Київ, 07-10.10.2013), XIV (Київ, 15-18.10.2018);

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладено у 89 наукових працях, зокрема 32 статтях (11 статей у виданнях, які входять до наукометричної бази Scopus), 2 патентах України та 55 тезах наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, **шести розділів**, висновків, списку використаних джерел та додатків; основний зміст викладений на 284 стор., містить 69 рисунків, 108 таблиць. Список використаних джерел складається з 292 посилань на праці вітчизняних і закордонних авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання досліджень, надано загальну характеристику роботи, наукове та практичне значення її результатів, а також наведено інформацію про апробацію роботи та публікації.

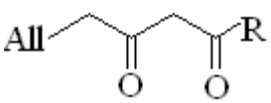
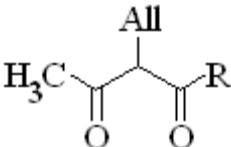
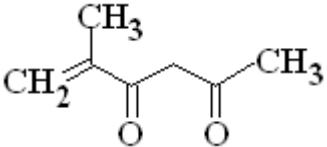
У **першому розділі** узагальнено і систематизовано дані щодо методів синтезу полімерів з β -дикетонатними групами та їх застосування для модифікації різноманітних властивостей полімерних матеріалів, що існують на теперішній час

У **другому розділі** наведено методики здійснення експериментів щодо синтезу β d-ВП різними методами, їх використання як МІ, а також досліджень полімерних матеріалів.

У **третьому розділі** наведені результати досліджень з синтезу гомо- та гетерометалічних β d-ВП шляхом участі ненасичених β -дикетонатів перехідних металів у процесі полімеризації стиролу та ММА як ініціаторів, комономерів та інгібіторів.

МОДИФІКАЦІЯ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНИМИ β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ (КО)ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

У представленій роботі були використані ненасичені β -дикетони та їх металокомплекси з вінільним (МГД) та алільними (всі решта) подвійними зв'язками:

		
де R = - CH ₃ [7-октен-2,4-діон (ОД)]; - CF ₃ [1,1,1-трифлуор-7-октен-2,4-діон (ТОД)]; - C ₆ H ₅ [1-феніл-6-гептен-1,3-діон (ФГД)]	де R - CH ₃ [3-алілпентан-2,4-діон (АПД)]; - CF ₃ [3-аліл-1,1,1-трифлуорпентан-2,4-діон (АТПД)]; - C ₆ H ₅ [2-аліл-1-фенілбутан-1,3-діон (АФБД)]	5-метил-5-гексен-2,4-діон (МГД)

Оскільки ненасичені β -дикетонати металів містять у складі ліганда подвійний зв'язок, вони є потенційними металомономерами і можуть кополімеризуватись з ВМ. В роботі було використано стирол та метилметакрилат.

Схематичне зображення процесу синтезу β d-ВП шляхом радикальної (ко)полімеризації, представлено на рис. 1.

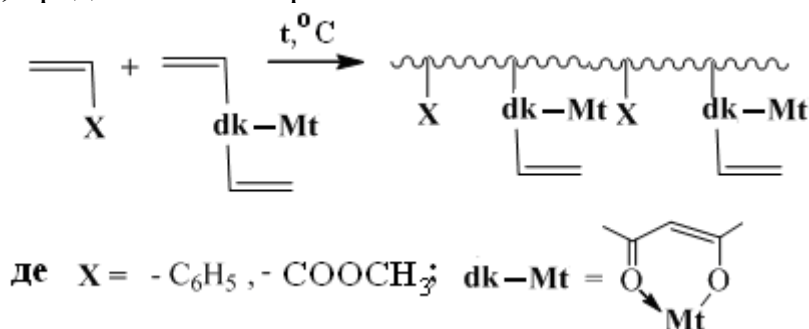


Рис. 1. Схема синтезу β d-ВП методом радикальної кополімеризації.

В ході досліджень радикальної полімеризації Ст та ММА за участю ненасичених β -дикетонатів перехідних металів було встановлено, що вони виявляють поліфункціональну дію, як комомери, ініціатори та інгібітори. Наявність одночасної дії по трьох напрямках забезпечує входження цих металокомплексів у полімерний ланцюг та обумовлює відхилення процесу від класичних залежностей радикальної полімеризації: порядки реакції за хелатом є меншими за 0,5 (табл. 1,2), а початкова швидкість полімеризації (V_0) нелінійно залежить від концентрації металокомплексів (рис. 2).

Таблиця 1.

Кінетичні та молекулярно-вагові параметри полімеризації стиролу за участю некон'югованих β -дикетонатів кобальту. $C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 85^\circ\text{C}$. $S \sim 10\%$.

Хелат	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	ΔV	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$n_{\text{хел}}$
ОД-Со	17,2	4,4	3,9	4,05	2,10	5,55	2,64	0,4
АПД-Со	21,5	3,4	6,3	-	1,13	3,11	2,75	0,3
ФГД-Со	34,0	4,3	7,9	4,39	2,65	4,74	2,32	0,3
Со(асас) ₂	6,9	4,3	1,6	4,10	1,76	4,66	2,65	-
ПБ	17,7	17,7	1,0	2,14	1,14	2,11	1,86	-
відсутній	2,2	2,2	1,0	-	-	-	-	-

де V_0 - початкова швидкість полімеризації; $V_{\text{ср}}$ - середня швидкість полімеризації за конверсії $\sim 10\%$; $\Delta V - V_0 / V_{\text{ср}}$; $n_{\text{хел}}$ - порядок за хелатом.

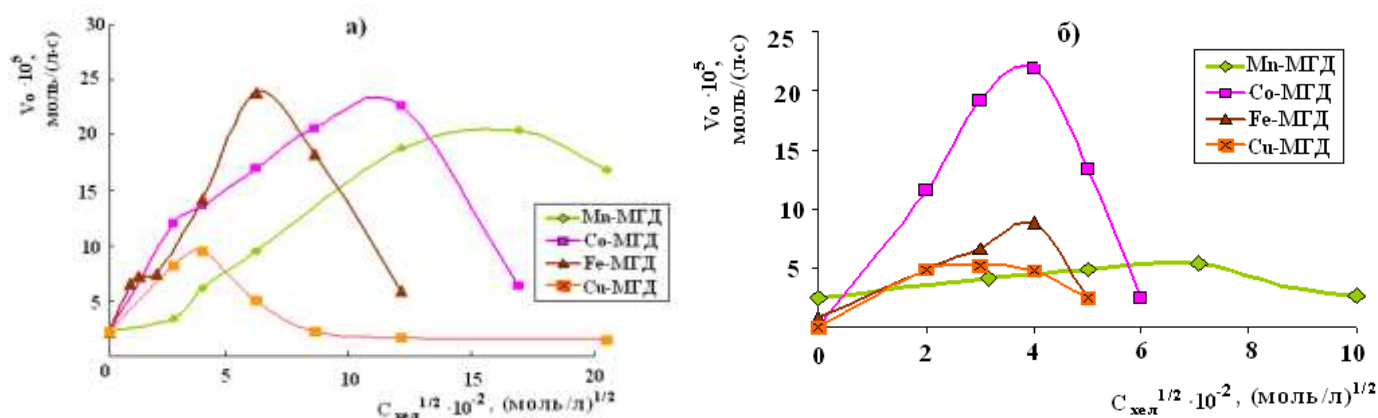


Рис.2. Графічна залежність початкової швидкості полімеризації від концентрації МГД-Mt. Мономер (t, °C): а) стирол (85); б) ММА (70).

У разі використання як основного мономеру Ст, швидкість полімеризації згодом починає зменшуватися, особливо у випадку хелатів МГД-Mt (табл. 2).

Таблиця 2.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу за участю МГД-Mt.

$C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 85^\circ\text{C}$.

Mt	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	ΔV	$M_n \cdot 10^{-5}$	$n_{\text{хел}}$	S_d , %	S_g , %
Со (II)	20,6	2,9	7,1	6,19	0,2	9,1	6,5
Mn (II)	19,5	8,0	2,4	2,58	0,5	10,3	6,4
Fe (III)	18,3	*зуп.	-	0,24	0,3	4,7	4,4
Cu(II)	2,2	**1,4	-	-	-	8,2	7,6
Zn (II)	4,3	3,0	1,4	2,5	0,4	9,6	7,4

S_d , S_g - конверсія, визначена дилатометричним та гравіметричним способами, відповідно;

*- полімеризація зупиняється при конверсії S_d ; ** - швидкість після випадіння осаду за $S_d = 2,8\%$.

Для сполук з Со та Mn спостерігається суттєва невідповідність між S_d та S_g , яка вказує на наявність низькомолекулярних фракцій, обумовлених утворенням

стійких комплексів β -дикетонатів зі зростаючими радикалами. Реакція за присутності комплексів купруму та феруму на певній конверсії зупиняється або уповільнюється, що супроводжується утворенням осаду (для хелатів Cu) або зміною забарвлення розчинів (для хелату МГД-Fe), і свідчить про дезактивацію ініціюючих радикалів продуктами розкладу металокомплексів. Цікаво, що приблизно за однакової початкової швидкості для сполук Co(II), Mn(II), Fe(III) молекулярна вага продуктів, які отримали за їх присутності сильно різняться, що вказує на різний характер впливу природи металу на перебіг процесу.

Аналіз полімерів на вміст металу (табл. 3) підтверджує входження β -дикетонатів до складу макромолекул у кількості, що прямопорційно залежить від вихідної концентрації хелату, яка обмежується максимальною розчинністю металокомплекса в основному мономері. Порівняння з ацетилацетонатами підтверджує мономерну функцію ненасичених β -дикетонатів перехідних металів. При цьому для хелатів кобальту при максимальних великих концентраціях спостерігається структурування утворених продуктів, яке більшою мірою проявляється у випадку реакції з ММА.

Таблиця 3.

Вміст металу в ПС та ПММА, що отримали за участю ненасичених β -дикетонатів кобальту та мангану.

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	ПС, 85°C			ПММА, 70°C		
		$w_{\text{Mt}} \cdot 10^2$, %	N_{Mt}	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$w_{\text{Mt}} \cdot 10^2$, %	N_{Mt}	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$
ОД-Co	5	26	24	4,05	-	-	-
АПД-Co	5	19	10	¹ 3,11	² 22	9	1,43
ФГД-Co	5	20	16	4,39	43	29	¹ 4,01
МГД-Co	20	53	> 35	^{3*}	-	-	-
	10	32	35	6,52	102	^{3*}	^{3*}
	5	23	24	6,19	42	^{3*}	^{3*}
Co(acac) ₂	5	2	2	4,10	1	1	4,35
МГД-Mn	30	42	20	2,63	120	15	0,7
	10	20	11	3,07	33	12	2,0
	5	15	7	2,68	25	16	3,4
Mn(acac) ₂	30	25	6	1,23	11	8	3,9
	15	29	13	2,40	11	13	6,7
	5	12	8	4,10	11	24	11,8

де w_{Mt} - вміст металу в полімері; N_{Mt} - середня кількість атомів металу в одній макромолекулі, розрахована на основі M_{η} ; ¹ - M_w ; ² - 50°C; ^{3*} - частково або повністю структурований полімер.

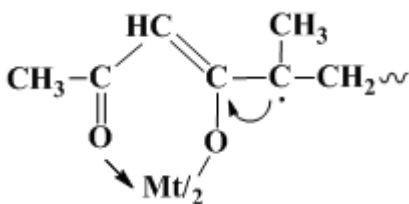


Рис. 3. Будова радикалу МГД-Mt.

Під час полімеризації ММА за присутності хелатів МГД-Mt було знайдено, що їх інгібуюча дія є значно більшою, ніж у випадку Ст та порівняно з некон'югованими хелатами. Аналогічні результати були отримані і у випадку кополімеризації безметального МГД, що дозволило зробити висновок про участь в інгібванні не лише металохелатного циклу, а і радикалу,

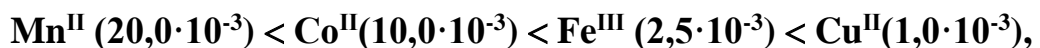
що утворюється з ліганду внаслідок розриву подвійних зв'язків (рис. 3). У кон'югованих β -дикетонах та їх металокомплексах такий радикал є назвичайно стійким, оскільки неспарений електрон делокалізований по хелатному циклу, а стеричний та полярний фактори ММА не сприяють реакції з цим радикалом. Разом з тим електроноакцепторний вплив хелатного циклу приводить до збільшення реакційної здатності хелатів МГД-Mt як комономерів, внаслідок чого полімери суттєвого збагачуються металохелатними групами (табл. 4). Такі ж результати були встановлені і для МГД.

Таблиця 4.

Швидкість полімеризації, мольна частка хелату МГД-Co у вихідній суміші ($f_{\text{хел}}$) та кополімерах ($F_{\text{хел}}$) зі стирилом та ММА.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	$f_{\text{хел}} \cdot 10^3$	Стирол, 95°C				ММА, 70°C			
		$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ Л·С	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$, %	$F_{\text{хел}} \cdot 10^3$	$\frac{F_{\text{хел}}}{f_{\text{хел}}}$	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ Л·С	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$, %	$F_{\text{хел}} \cdot 10^3$	$\frac{F_{\text{хел}}}{f_{\text{хел}}}$
20,0	2,4	25,1	95	17,3	7,2	0	—	—	—
10,0	1,2	54,3	47	8,4	7,0	11,6	102	17,4	14,5
5,0	0,6	56,6	19	3,3	5,5	19,2	42	7,2	12,0
2,5	0,3	28,5	7	1,3	4,3	21,9	19	3,2	10,7
1,0	0,1	31,9	5	0,8	6,7	13,3	7	1,2	10,0

Отже, інгібуюча дія в залежності від природи металу проявляється у вигляді: а) різкого зменшення швидкості полімеризації або повної зупинки за певної конверсії, (для комплексів Cu(II) та Fe(III)); б) в наявності значної кількості низькомолекулярних продуктів (для комплексів Co(II) та Mn(II)). Для полімеризації Ст під дією хелатів МГД-Mt вивчена залежність інгібуючої дії від природи металу. Її оцінювали за значенням концентрації β -дикетонату, яка забезпечує максимальну швидкість процесу (див. рис.1 (а)). Отримали наступний ряд збільшення інгібуючої функції в залежності від природи катіону (в дужках значення $C_{\text{хел}}$, МОЛЬ/Л):



який корелює з відомим рядом Ірвінга – Вільямса, що характеризує стійкість комплексів, утворених відповідними металами. Це підтверджує справедливість висновку про те, що інгібуюча дія металохелатів обумовлена їх здатністю до комплексоутворення зі зростаючими радикалами.

Таким чином, кінетичними дослідженнями було встановлено, що для кожного ненасиченого металокомплексу у відповідному мономері існує певна концентраційна межа, по досягненні якої інгібування починає переважати над ініціюванням, що призводить до зниження загальної швидкості процесу. Цей факт концентраційно обмежує комомерну функцію ненасичених β -дикетонатів, що не дає можливості отримувати полімери з вмістом металу більше 1 %. Тому подальші дослідження були спрямовані на пошук факторів, які б дозволили зменшити інгібуючий ефект, аби підвищити швидкість полімеризації та вміст металу в полімері.

На прикладі АПД-Co показано, що для некон'югованих металокомплексів такими факторами виявилися: збільшення температури процесу та проведення реакції

у донорних розчинниках (МЕК, ДМФА) (табл. 5). Використання цих прийомів дозволило одночасно збільшити швидкість отримання полімеру та привело до зростання вмісту металу в полімері, оскільки розчинність хелатів у донорних розчинниках краща, ніж в мономері.

Таблиця 5.

Кінетичні параметри полімеризації ММА та вміст металу у полімерах, отриманих за участю АПД-Со за різних умов реакції.

$^1C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$^2R_{\text{розчинник}}$	t, °C	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\tau_{\text{інд}}$, хв	$S_{\text{д}}$, %	$S_{\text{г}}$, %	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$ %	Позн. зразка
2,5	-	60	29,9	19,9	189	10,4	10,3	2	-
5,0	-	70	61,3	25,1	150	10,0	10,0	4	-
5,0	-	85	169,8	42,3	19	10,2	10,0	6	-
10,0	толуен	70	28,8	25,3	164	11,7	9,1	7	1-пм
5,0			23,6	23,1	198	9,9	9,0	11	2-пм
20,0	МЕК		73,8	55,6	45	10,7	7,0	9	3-пм
10,0			93,0	79,0	31	10,7	5,9	4	4-пм
250,0	ДМФА		32,5	16,2	12	10,1	9,1	26	5-пм
100,0			33,0	17,5	15	11,4	9,3	19	6-пм

$\tau_{\text{інд}}$ – період індукції, який пов'язаний з утворенням комплексу між хелатом та мономером;

1 концентраційна межа, за якої V_0 є максимальною; 2 у розчинах $[MMA] = 3,54$ моль/л.

Також було встановлено, що для полімеризації ММА під дією кон'югованих β -дикетонатів слід обирати розчинник з помірною донорною силою, оскільки, сильні донори, такі як ДМФА, утворюють дуже міцні комплекси з кон'югованими хелатами тим самим створюють конкуренцію мономеру, що унеможливує ініціювання.

Таблиця 6.

Вміст металу в ПММА, який отримали за участю МГД-Со в різних умовах. T=70°C.

$w_{\text{Со}}$ $\cdot 10^2$, %	умови	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л				
		30,0	10,0	5,0	2,5	1,0
	блок	н.у.	*102	*42	*19	7
	толуен	н.у.	*35	20	6	3
	МЕК	*43	23	12	5	2
	ДМФА	н.у.	н.у.	н.у.	н.у.	н.у.

н.у. – полімер не утворюється, * - структурований полімер.

вання хелату та запобігти структуруванню внаслідок зниження концентрації хелат-мономеру (табл. 6). Це є важливим фактором для отримання в подальшому розчинних МІ.

Використання додаткового ініціатора – пероксиду бензоїлу (ПБ) також підсилює ініціюючу дію ненасичених β -дикетонатів, особливо у випадку некон'югованих структур. Полімеризація ММА, яку ініціювали системами (табл.7), відбувається навіть за температури 40°C, при цьому вона є в ~ 10 разів ефективнішою за використання індивідуальних компонентів. Енергія активації складала: для системи АПД-

тамії тим самим створюють конкуренцію мономеру, що унеможливує ініціювання. За ініціювання МГД-Со та МГД-Си у концентраційному інтервалі $3,0-0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, полімеризація ММА в ДМФА не відбувається. В той же час проведення процесу в МЕК, дозволяє збільшити концентраційний максимум застосу-

Со-ПБ – 54 кДж/моль; МГД-Со-ПБ – 68 кДж/моль. Аналогічний показник для індивідуального ПБ – 75 кДж/моль. Отже, розрахунок активаційного параметру підтвердив кінетичні дані про адитивність інгібуючої складової металу та ліганду у випадку кон'югованих металокомплексів. Слід зауважити, що цей прийом значно пришвидшує полімеризацію, проте не сприяє входженню β -дикетонату в ланцюг внаслідок його участі у розкладанні ПБ. Це підтверджується тим фактом, що при застосуванні як додаткового ініціатора 2,2'-азобісізообутиронітрилу (AIBN), що не утворює комплексів з хелатами, не спостерігали вищезначеного ефекту.

Таблиця 7.

Кінетичні параметри полімеризації вінілових мономерів, яку ініціювали системами АПД-Со – ПБ та МГД-Со – ПБ. $C_{\text{хел}} = C_{\text{ПБ}}$.

Система або ініціатор	$C_{\text{ін}} \cdot 10^2$, Моль/л	$V_o \cdot 10^4$, Моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^4$, Моль/(л·с)	$\tau_{\text{пол}}$, хв	S_r , %	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$, %
Мономер - ММА, $t=70^\circ\text{C}$						
АПД-Со-ПБ	1,0	24,6	22,2	42	82,6	2
АПД-Со		3,5	1,2	125	9,4	3
ПБ		4,4	4,4	33	9,3	-
МГД-Со-ПБ	0,5	5,8	3,5	110	18,3	25
МГД-Со		1,9	1,1	220	7,0	42
ПБ		3,1	3,1	50	10,3	-
Мономер - стирол, $t=85^\circ\text{C}$						
АПД-Со - ПБ	1,0	103,2	38,5	38	10,7	10
АПД-Со		23,1	4,3	260	8,0	19
ПБ		29,0	29,0	46	9,9	-
МГД-Со - ПБ	1,0	64,5	12,4	323	29,7	15
МГД - Со		22,6	3,2	110	10,1	32

Використання потрійної кополімеризації стирол-МГД- Mt_1 -МГД- Mt_2 ($Mt_1 = Mn, Co$; $Mt_2 = Cu, Zn$) дозволило отримати гетерометалічні βd -ВП. Подібні об'єкти на основі β -дикетонатів у світовій літературі не описані. В ході синтезу було встановлено, що за ініціювання сумішами інгібуюча складова зростає більше за ініціюючу і визначається не стільки природою металу, як його сумарною кількістю в системі (рис. 4). При цьому

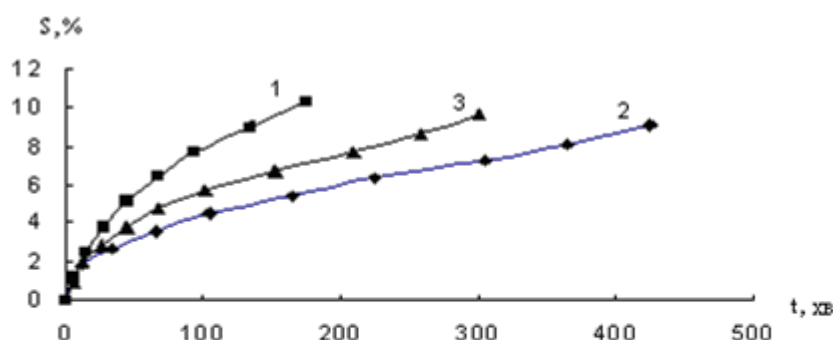


Рис.4. Залежність конверсії від часу при полімеризації стиролу під дією хелатів МГД-Со та МГД-Mn.

$C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 85^\circ\text{C}$.

1 - МГД-Mn; 2 - МГД-Со; 3- суміш.

но, що за ініціювання сумішами інгібуюча складова зростає більше за ініціюючу і визначається не стільки природою металу, як його сумарною кількістю в системі (рис. 4). При цьому вміст металів в продуктах є прямопропорційним їх концентрації у вихідній суміші незалежно від умов реакції (в блоці чи розчині, наяв-

ність або відсутність ПБ), що дозволяє легко регулювати кількість того чи іншого металу в полімері (табл. 8).

Таблиця 8.

Вміст металів у полімерах, що отримали потрійною (ко)полімеризацією стиролу з МГД-Mt₁ та МГД-Mt₂. T=85°C.

C _{хел} · 10 ³ , МОЛЬ/Л		W _{Mt} · 10 ² , %									
		Mt ₁	Mt ₂	Mt ₁	Mt ₂	Mt ₁	Mt ₂	Mt ₁	Mt ₂	Mt ₁	Mt ₂
Mt ₁	Mt ₂	Co	Mn	Co	Zn	Co	Cu	¹ Mn	Zn	Mn	Cu
30,0	30,0	¹ 300	350	-	-	-	-	² 44/62	58/86	-/54	-/160
20,0	20,0	-/35	-/11	-/43	-/41	-/91	-/100	42/46	68/68	-/42	-/66
10,0	10,0	40	32	-	-	-	-	32/28	52/48	-/59	-/53
5,0	5,0	27/7	25/5	21/6	4/1	-	-	-	-	-	-
5,0	2,5	16	1	7	1	40	25	-	-	-	-
5,0	1,0	27	4	13	3	30	8	-	-	-	-

¹ у розчині, [M]= 2,04 моль/л: для Co-Mn – МЕК (зшитий полімер), для Mn-Zn – ДМФА.

² цифра через / вміст металу в полімері за присутності ПБ, *C_{пб}* · 10⁻², моль/л: 2,0-для пар Mn-Zn, Mn-Cu; 5,0- для пар Co-Mn, Co-Zn, Co-Cu.

З даних таблиці 8 прослідковується тенденція до зростання мономерної функції в ряду: **Mn < Zn < Co ≈ Cu**, яка корелює з рядом зростання інгібувальної функції, встановленому на основі кінетичних досліджень. Подібна кореляція у випадку інгібування пов'язана зі стійкістю комплексів зростаючих радикалів з хелатом, а збільшення мономерної дії у вищезазначеному ряду обумовлена акцепторним впливом хелатного кільця на розрив подвійного зв'язку у складі ліганда. Обидва фактори залежать від значень електронегативності атомів металу, які так само зростають у відповідній послідовності.

У **четвертому розділі** міститься інформація стосовно можливостей застосування βd-ВП, отриманих методом кополімеризації, як макроініціаторів для синтезу гомо- та блок-кополімерів з розгалуженою будовою.

ВІНІЛ-β-ДИКЕТОНАТИ МЕТАЛІВ У МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНІ: УТВОРЕННЯ ГОМО- ТА БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ З РОЗГАЛУЖЕНОЮ БУДОВОЮ

В ході досліджень особливостей полімеризації ВМ за участю ненасичених β-дикетонатів перехідних металів було неодноразово відмічено одночасне зростання швидкостей полімеризації та молекулярних мас (М.М.) продуктів, що є нехарактерним для класичних монофункціональних ініціаторів. З даних, наведених в табл. 1, можна бачити, що при близькому значенні V₀ для ПБ та ОД-Со, M_w продукту, отриманого за участю останнього, є майже у 2 рази більшою. Для ФГД-Со зростання швидкості полімеризації вдвічі, порівняно з ПБ, приводить також до зростання М.М. полімеру. При цьому для Со(асас)₂, який є їх насиченим аналогом, такої особливості не спостерігається. Подібна кінетична картина має місце у разі, якщо макромолекула, що утворюється, містить в собі декілька осередків ініціювання. Вона фактично виступає в ролі МІ, при цьому утворюються розгалужені полімери. Загально відомо, що розгалужені полімерні матеріали мають ліпші фізико-хімічні та фізико-механічні

властивості. Контрольоване розгалуження ланцюгів є одним з промислових методів модифікації властивостей термопластиків.

Зрозуміло, що осередками ініціювання прищеплених ланцюгів будуть β -дикетонатні групи, що потрапили в ланцюг завдяки комономерній функції. Отже, ненасичені β -дикетонати є поліфункціональними ініціаторами (ПФІ) радикальної полімеризації, які одночасно поєднують і функцію мономера (так звані *інімери*). В літературі відомі ПФІ на основі поліпероксидів та поліазосполук. Дослідження ПФІ на основі ненасичених β -дикетонатнатів перехідних металів, які описані нами в цій роботі, є піонерськими.

Розгалужені полімери характеризуються більш високою щільністю сегментів ланцюга та меншими гідродинамічними об'ємами порівняно з лінійними молекулами, що проявляється в більш низьких значеннях характеристичної в'язкості таких полімерів ($[\eta]_p$) порівняно з характеристичною в'язкістю лінійної макромолекули ($[\eta]_l$) з такою самою М.М. Їх співвідношення $[\eta]_p/[\eta]_l$ (фактор Зімма-Штокмайера (g')) є меншим за 1 і слугує мірою розгалуженості полімерного ланцюга. В табл. 9 наведені дані по визначенню МВР та параметру g' для βd -ВМ ПС, синтезованих на основі металокомплексу МГД-Со.

Таблиця 9.

Залежність молекулярно-вагових характеристик та фактору g' від вмісту металу у полістиролах, отриманих на основі МГД-Со. Конверсія $\sim 10\%$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	t, °C	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$ %	$[\eta]_p$, дл/г	$[\eta]_l$, дл/г	g'	M_w $\cdot 10^{-5}$	M_N 10^{-5}	$\frac{M_w}{M_N}$	$N_{\text{Со}}$	Позн. зразка
10,0	90	22	1,15	1,33	0,86	4,01	0,80	5,01	15	1-nc
5,0		16	1,00	1,15	0,87	3,28	0,92	3,57	6	2-nc
2,5		7	1,04	1,15	0,90	3,29	1,13	2,91	4	3-nc
10,0	95	47	1,01	1,83	0,55	6,25	0,55	11,4	50	4-nc
5,0		19	0,75	1,03	0,72	2,80	0,42	6,68	9	5-nc
2,5		7	1,04	1,04	1,00	2,85	0,60	4,77	3	6-nc

Як видно з даних табл. 9, фактор Зімма-Штокмайера має значні відхилення від 1, що підтверджує утворення розгалужень. Чим більша кількість хелатних фрагментів входить до макромолекули, тим це відхилення більше. Окрім того, зростання показника полідисперсності (M_w/M_N) також прямо залежить від кількості ініціюючих груп в макромолекулі. Чим більший ступінь розгалуженості полімеру, тим більшу полідисперсність виявляє полімер, оскільки кількість ініціюючих центрів впливає на довжину бокових ланцюгів.

Отже, βd -ВП, синтезовані методом кополімеризації, є розгалуженими, при цьому одержання таких матеріалів є доволі простим з точки зору промислового використання, бо не потребує технічного переобладнання апаратури для проведення традиційної ініційованої радикальної полімеризації. Самі ненасичені β -дикетонати є стійкими сполуками, що довго зберігаються за звичайних умов і, порівняно з поліпероксидами, не є вибухонебезпечними. Отримання розгалужених полімерів можна також здійснювати у дві стадії, використавши βd -ВП як МІ для прищеплення того

самого або іншого мономеру. В першому випадку отримуємо розгалужені гомополімери, у другому – блок-кополімери (БКП).

На прикладі полімеризації ММА за участю мономерного та полімерного ініціатора АПД-Со порівняли молекулярно-масові характеристики розгалуженого ПММА (РПММА), отриманого в одну та дві стадії (табл. 10).

Таблиця 10.

Умови синтезу та молекулярно-вагові характеристики РПММА, синтезованого у різний спосіб. T=85°C.

Спосіб синтезу	Ініціатор	Умови синтезу			Молекулярно-вагові характеристики					
		C _{ін} , %	τ _{пол} , год	S _г , %	M _N · 10 ⁻⁵	M _w · 10 ⁻⁵	M _w /M _N	[η] _р , дл/г	[η] _л , дл/г	g'
в I стадію	мономерний АПД - Со	0,2	2	30	1,45	5,0	3,45	1,86	2,02	0,92
у II стадії	*полімерний АПД-Со	2,0	3	12	2,00	5,4	2,70	1,95	2,14	0,56
			4	30	1,70	10,0	5,88	3,07	3,41	0,90

* - ПММА, отриманий за участю хелату АПД-Со. C_{хел} = 5 · 10⁻³ моль/л. T=70°C. w_{Со} = 0,04 %, S=10 %.

Закономірно, що полімеризація, яка відбувається в одну стадію, проходить швидше (рис. 5). По-перше концентрація β-дикетонату в перерахунку на хелат є значно більшою, по-друге, в'язкість полімеризаційного розчину для двостадійного процесу більша. Перелічені фактори, а також іммобілізація хелату на ланцюгу, обмежує дифузію мономеру. Як можна бачити з даних табл. 10, в обох випадках утворюється РПММА, проте при однаковій конверсії їх М.М. різняться. Більші значення М.М. та показника полідисперсності при двостадійному процесі обумовлені відсутністю інгібування хелатом АПД-Со та невеликою швидкістю утворення полімера.

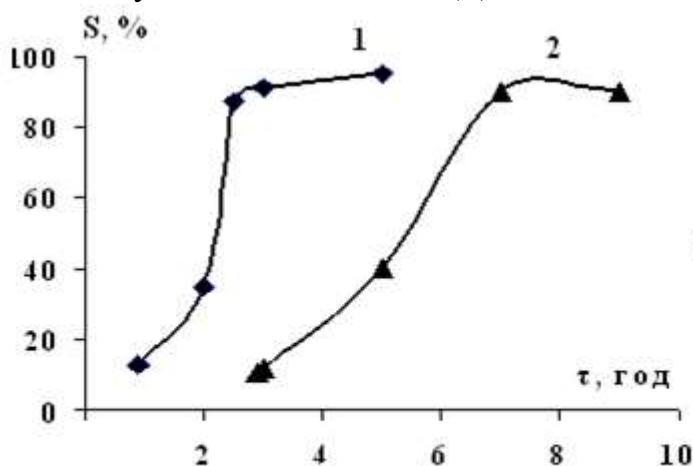


Рис. 5. Залежність конверсії від часу при синтезі РПММА: 1- в одну стадію; 2 – у дві стадії. T=85°C.

бувається з різними швидкостями, проте прямої залежності швидкості від кількості атомів кобальту (N_{Со}) в МІ не спостерігається. Такий факт може бути обумовлений наявністю у внутрішній сфері АПД-Со молекул донорного розчинника, в якому отримували відповідні МІ. На другій стадії утворюється комплекс між іммобілізованим АПД-Со та мономером, при цьому ММА заміщує розчинник. Очевидно, що ця

При цьому вже при конверсії 30% утворюються продукти з мільйонними М.М.

Двостадійний метод синтезу розгалуженого полімеру є зручним для дослідження впливу кількості ініціюючих центрів на довжину щеплень. В табл. 11 наведені дані щодо синтезу РПММА з використанням МІ на основі АПД-Со, які отримували в розчинах (див. табл. 5). З цих даних видно, що прищеплення від-

стадія є лімітуючою, і від швидкості її проходження залежить швидкість прищепленої полімеризації.

Таблиця 11.

Кінетичні та молекулярно-вагові параметри синтезу РПММА з використанням МІ на основі АПД-Со, отриманих в розчинах. Т=85°С. С_{МІ}= 2 %. Конверсія 10 %.

*МІ	Параметри МІ			Параметри РПММА				
	N _{Со}	[η], дл/г	M _η ·10 ⁻⁵	V ₀ ·10 ⁵ , моль/(л·с)	V _{ср} ·10 ⁵ , моль/(л·с)	[η], дл/г	M _η ·10 ⁻⁵	**M _η ^{ПЛ} ·10 ⁻⁵
<i>1-нм</i>	10	1,44	6,26	13,0	10,4	2,93	15,35	0,91
<i>2-нм</i>	12	1,49	6,52	13,3	10,9	4,68	27,77	1,77
<i>3-нм</i>	3	0,54	1,80	19,6	12,8	3,95	22,41	6,87
<i>4-нм</i>	1	0,57	1,93	18,1	12,6	4,06	23,20	21,30
<i>5-нм</i>	19	1,08	4,34	26,6	15,7	3,68	20,49	0,85
<i>6-нм</i>	9	0,73	2,64	31,4	17,9	3,44	18,81	1,80

* - умови отримання МІ див. табл. 5;

**M_η^{ПЛ} - середньов'язкісна молекулярна маса одного прищепленого ланцюга

На основі значень M_η МІ та РПММА розрахована середньов'язкісна маса одного прищепленого ланцюга (M_η^{ПЛ}), яка має певну залежність від кількості фрагментів ініціатору (рис. 6). Чим більше β-дикетонатних фрагментів містить макромолекула, тим коротшими є прищеплені ланцюги, вірогідно, внаслідок стеричних перешкод. З результатів цих дослідів також видно, що варіювання кількості металу дозволяє змінювати не тільки кількість прищеплень, а суттєво корегувати їх довжину, та, відповідно, і структуру макромолекули. Якщо кількість металу досить велика, утворюються полімери з гребенеподібною будовою: маса прищеплених ланцюгів складає 15-20 % від маси МІ. При невеликій кількості ініціюючих фрагментів довжина прищеплених ланцюгів збільшується порівняно з довжиною МІ у

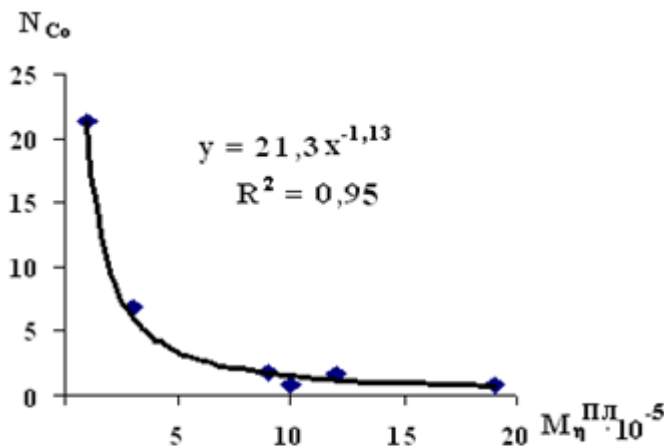


Рис. 6. Залежність середньов'язкісної молекулярної маси одного прищепленого ланцюга від кількості груп в МІ на основі ПММА та АПД-Со.

3-10 разів, і має основний внесок в загальні молекулярно-вагові характеристики РПММА. Один зі зразків РПММА був фракціонований на 3 фракції, всі вони містили метал.

Для синтезу розгалуженого ПС у дві стадії також було застосовано біметалеві МІ, отримані потрійною кополімеризацією стиролу, МГД-Со та МГД-Мп без використання ПБ (див. табл.8). При цьому для порівняння паралельно оцінювали також зразки відповідних монометальних МІ, синтезованих за тих же вихідних концентрацій металокомплексів. З графіків, зображених на рис. 7, можна бачити, що при застосуванні бі-

металевих МІ, отриманих потрійною кополімеризацією стиролу, МГД-Со та МГД-Мп без використання ПБ (див. табл.8). При цьому для порівняння паралельно оцінювали також зразки відповідних монометальних МІ, синтезованих за тих же вихідних концентрацій металокомплексів. З графіків, зображених на рис. 7, можна бачити, що при застосуванні бі-

металевих МІ швидкості полімеризації є нижчими, ніж при використанні індивідуальних хелатів. Найбільшу V_0 виявляє зразок, в якому сумарна концентрація обох металокомплексів є близькою до концентраційної межі монометалевих зразків.

Характеристична в'язкість отриманих РПС у 2-3 рази перевищує відповідну величину для вихідних МІ, що свідчить про прищеплення нових ланцюгів. В цілому поведінка гетерометалічних полімерних β -дикетонатів, при застосуванні їх як МІ радикальної полімеризації,

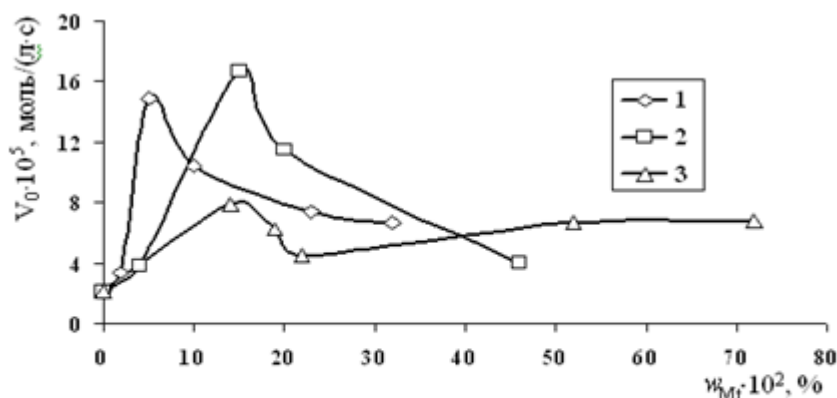


Рис. 7. Залежність швидкості прищепленої полімеризації стиролу від кількості металу в полістирольних МІ, що містять: 1 - МГД-Со; 2 - МГД-Мп; 3 - обидва хелати.

Со (див. табл. 9) та проведено прищеплення на них ММА. При цьому концентрація МІ знаходилась у межах 0,5-5 % від ваги мономеру. Процес відбувається з прийнятними швидкостями, які прямо пропорційно залежать від вмісту хелату в МІ (рис. 8) та концентрації останнього (рис. 9), що підтверджує участь груп МГД-Со в ініціюванні.

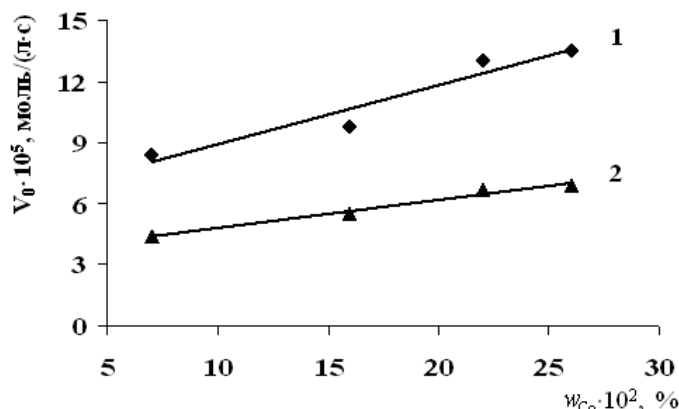


Рис. 8. Графічна залежність швидкості прищепленої полімеризації ММА на ПС МІ з фрагментами МГД-Со від вмісту металу в МІ. $T=70^\circ\text{C}$. C_{M1} : 1 - 5 %; 2 - 2 %.

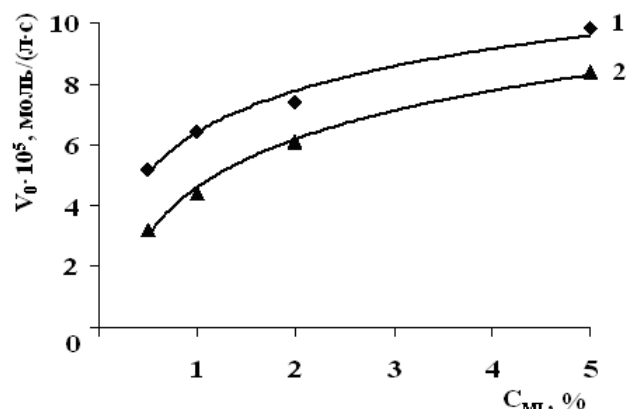


Рис. 9. Графічна залежність швидкості прищепленої полімеризації ММА на ПС МІ з фрагментами МГД-Со від концентрації МІ. $T=70^\circ\text{C}$. МІ: 1 - 2-нс; 2 - 3-нс.

При вивченні ініціювання ММА за присутності мономерного МГД-Со була відмічена адитивна інгібуюча дія металу та ліганду, що призводила до низьких швидкостей процесу порівняно з полімеризацією стиролу та зміщення концентраційного максимуму у бік менших концентрацій (див. рис.1 та табл. 4). Імобілізація МГД-Со на полістирольній матриці приводить до суттєвого зменшення інгібування, оскільки

має ті ж закономірності, що і суміші їх мономерних аналогів.

Прищепленням мономеру іншої природи на β d-ВП можна отримувати розглужені БКП. Для детального дослідження цього питання були взяті зразки ПС з фрагментами МГД-

в реакції прищеплення не відбувається кополімеризації з утворенням радикалу ліганда (див. рис. 3). Цей факт однозначно підтверджується даними табл. 12, в якій проведено порівняння дії мономерного та полімерного металокомплексу. Швидкості полімеризації ММА є зіставними з відповідними значеннями під дією мономерного МГД-Со, але при цьому МІ забезпечує швидкість реакції при значно меншому вмісті хелату у вихідній системі.

Таблиця 12.

Порівняння вмісту кобальту в системі на швидкість полімеризації ММА* за ініціювання мономерним та полімерним МГД-Со. Т=70°C.

Мономерний МГД-Со			МГД-Со, іммобілізований на ПС матриці				
$C_{\text{хел}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$m_{\text{Со}}$, г	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	МІ	$C_{\text{МІ}}$, %	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$, %	$m_{\text{Со}}$, г	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)
1,0	0,059	13,3	<i>1-nc</i>	5	22	0,110	13,5
			<i>5-nc</i>				
10,0	0,590	11,6	<i>1-nc</i>	2	22	0,044	9,8
			<i>2-nc</i>	5	16	0,080	9,8

* - розрахунок проводили на 1 л ММА.

Основними характеристиками БКП є: ступінь ($\omega_{\text{ПЛ}}$) та ефективність ($f_{\text{ПЛ}}$) прищеплення, а також питома вага прищеплень ($m_{\text{ПВ}}$), які розраховуються на підставі гравіметричних вимірювань ваги мономеру ($m_{\text{М}}$), МІ ($m_{\text{МІ}}$), блок-кополімеру ($m_{\text{БКП}}$) та прищеплених ланцюгів ($m_{\text{ПЛ}}$). В табл. 13 представлені дані для деяких отриманих БКП.

Таблиця 13.

Гравіметричні характеристики прищеплення ММА на полістирольні МІ, що містять МГД-Со та параметри БКП. Т=70°C.

МІ	$C_{\text{МІ}}$, %	$m_{\text{М}}$, г	$m_{\text{МІ}}$, г	$m_{\text{БКП}}$, г	$m_{\text{ПЛ}}$, г	$\omega_{\text{ПЛ}}$, %	$f_{\text{ПЛ}}$, %	$m_{\text{ПВ}}$ $\cdot 10^2$, г	Познач. БКП
<i>1-nc</i>	5	4,475	0,250	0,63	0,380	152	60,3	8,49	<i>nc-1-np-пмма-5</i>
	2	4,163	0,089	0,42	0,331	371	78,5	7,93	<i>nc-1-np-пмма-2</i>
	1	3,740	0,040	0,40	0,360	900	90,0	9,63	<i>nc-1-np-пмма-1</i>
<i>2-nc</i>	5	4,500	0,225	0,54	0,315	142	59,3	7,11	<i>nc-2-np-пмма-5</i>
<i>3-nc</i>	5	4,475	0,250	0,70	0,450	180	64,3	10,06	<i>nc-3-np-пмма-5</i>
<i>4-nc</i>	5	3,020	0,160	0,45	0,290	184	64,8	60,87	<i>nc-4-np-пмма-5</i>
<i>5-nc</i>	5	4,250	0,225	0,54	0,315	141	58,5	33,11	<i>nc-5-np-пмма-5</i>
<i>6-nc</i>	5	2,830	0,150	0,29	0,140	94	48,4	33,20	<i>nc-6-np-пмма-5</i>

$m_{\text{ПЛ}} = m_{\text{БКП}} - m_{\text{МІ}}$; $\omega_{\text{ПЛ}} = (m_{\text{ПЛ}} / m_{\text{МІ}}) \cdot 100$; $f_{\text{ПЛ}} = (m_{\text{ПЛ}} / m_{\text{БКП}}) \cdot 100$; $m_{\text{ПВ}} = (m_{\text{ПЛ}} / m_{\text{М}}) \cdot 100$.

Як видно з даних, представлених в табл. 13, $\omega_{\text{ПЛ}}$ та $f_{\text{ПЛ}}$ так само, як і швидкість процесу, залежать від вмісту металу у вихідній системі, що вказує на участь метало-вмісних центрів у ініціюванні. При цьому ступінь прищеплення найбільш суттєво залежить від $C_{\text{МІ}}$, оскільки пов'язаний з довжиною бічних ланцюгів. Параметр $f_{\text{ПЛ}}$ зростає при зменшенні $C_{\text{МІ}}$ до 2 %, подальше розведення вихідного розчину слабо впливає на ефективність, яка є досить високою і знаходиться у межах 60-90 %. Питома вага, яка характеризує вагу щеплень на 1 г мономеру, не має чітких залежностей від кількості хелатних груп в системі. Це може бути пов'язано з тим, що частина

ініціюючих груп втратила свою активність на стадії синтезу МІ, через утворення бічних ланцюгів ПС, що є головним недоліком даного методу синтезу β -дикетонатних МІ.

В табл. 14 наведені молекулярно-вагові характеристики отриманих БКП, з яких видно, що порівняно з вихідними МІ (табл. 9) показники $[\eta]$ та М.М. суттєво збільшилися, що підтверджує факт утворення прищеплених продуктів. Показники полідисперсності також зросли, що вказує на значну довжину прищеплених ланцюгів (ПЛ), окрім МІ *nc-1* та *nc-4*, які містять найбільшу кількість металу і, відповідно, значну кількість розгалужень від самого початку. Прищеплення ланцюгів ПММА на такі МІ робить їх більш однорідними («вирівнює» їх будову), що призводить до падіння значень M_w/M_n .

Таблиця 14.

Молекулярно-вагові характеристики прищеплених БКП, отриманих за участю полістирольних МІ, що містять МГД-Со, до (чисельник) та після (знаменник) екстракції ацетонітрилом. Час екстракції - 30 год.

Познач. БКП	$[\eta]_{\text{БКП}}$, дл/г	M_n $\cdot 10^{-5}$	M_w $\cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{[\eta]_{\text{БКП}}}{[\eta]_{\text{МІ}}}$	ΔM_n $\cdot 10^{-5}$	ΔM_w $\cdot 10^{-5}$	$M_n^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-4}$	$M_w^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-4}$
<i>nc-1-np-пмма-5</i>	<u>2,24</u>	<u>1,31</u>	<u>5,49</u>	<u>4,19</u>	<u>1,9</u>	<u>0,51</u>	<u>1,48</u>	<u>0,34</u>	<u>1,00</u>
	2,64	1,65	7,00	4,24	2,3	0,85	2,99	0,57	2,00
<i>nc-1-np-пмма-2</i>	<u>2,83</u>	<u>1,73</u>	<u>7,04</u>	<u>4,07</u>	<u>2,5</u>	<u>0,93</u>	<u>3,03</u>	<u>0,62</u>	<u>2,02</u>
	3,35	2,00	8,40	4,20	2,9	1,20	4,39	0,80	2,93
<i>nc-1-np-пмма-1</i>	<u>3,56</u>	<u>4,70</u>	<u>13,00</u>	<u>2,77</u>	<u>3,1</u>	<u>3,90</u>	<u>8,99</u>	<u>2,60</u>	<u>6,00</u>
	4,12	5,64	14,5	2,57	3,6	4,84	10,49	3,23	6,99
<i>nc-2-np-пмма-5</i>	<u>2,04</u>	<u>0,98</u>	<u>5,79</u>	<u>5,90</u>	<u>2,0</u>	<u>0,06</u>	<u>2,51</u>	<u>0,10</u>	<u>4,18</u>
	2,61	1,80	6,60	3,67	2,6	0,88	3,32	1,47	5,53
<i>nc-3-np-пмма-5</i>	<u>2,47</u>	<u>1,36</u>	<u>6,33</u>	<u>4,66</u>	<u>2,5</u>	<u>0,23</u>	<u>3,04</u>	<u>0,58</u>	<u>7,60</u>
	2,85	1,80	6,00	3,33	2,7	0,67	2,71	1,68	6,78
<i>nc-4-np-пмма-5</i>	1,30	0,74	7,12	9,65	2,4	0,19	0,87	0,04	0,17
<i>nc-5-np-пмма-5</i>	2,29	0,58	6,04	10,44	3,1	0,16	3,24	0,18	3,60
<i>nc-6-np-пмма-5</i>	3,17	0,92	7,53	8,14	3,0	0,32	4,68	0,80	11,7

$[\eta]_{\text{МІ}}$, $[\eta]_{\text{БКП}}$ – характеристичні в'язкості МІ та блок-кополімера, відповідно;

ΔM_n та ΔM_w – різниця М.М. блок-кополімеру та відповідного МІ;

$M_n^{\text{ПЛ}}$, $M_w^{\text{ПЛ}}$ – середня M_n та M_w одного прищепленого ланцюга.

Розрахунок значень $M_n^{\text{ПЛ}}$ та $M_w^{\text{ПЛ}}$ прищепленого ланцюга вказує на те, що їх довжина значно менша за довжину МІ, що дозволяє стверджувати про утворення прищеплених БКП гребенеподібної будови, а знайдена залежність $M_w^{\text{ПЛ}}$ від кількості хелатних груп в МІ є подібною до тої, що була знайдена для МІ на основі АПД-Со (див. рис. 6).

Отримані БКП протягом 30 годин відмивали в апараті Сокслета, при цьому було встановлено, що молекулярно-вагові показники дещо збільшилися, а кількість відмитого ПММА дорівнювала кількості термополімера, який утворюється при будь-якій полімеризації. На підставі аналізу даних ГПХ та вигляду кривих МВР було зроблено висновок про те, що при ініціюванні МІ β -дикетонатного типу не відбувається розкладу ініціюючих центрів з утворенням малого радикала, внаслідок чого низькомолекулярні

фракції в БКП відсутні. Цей факт надає перевагу таким МІ порівняно з МІ на основі поліпероксидів, для яких зафіксована значна кількість домішок низькомолекулярного гомополімеру внаслідок утворення малих пероксидних радикалів, що відщеплюються від макромолекули.

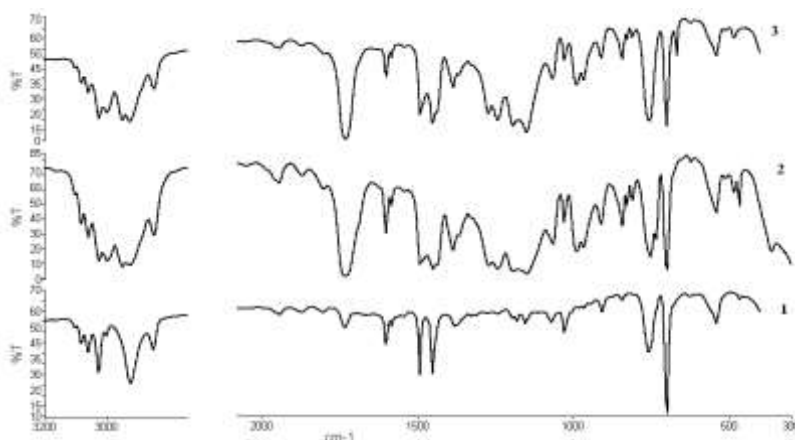


Рис. 10. ІЧ спектри плівок:
1 – МІ 1-nc; 2 – БКП nc-1-np-пмма-5;
3 – суміш ПС+ПММА.

В ІЧ спектрах БКП (рис. 10) наявні як смуги, які відповідають коливанням ПС МІ, так і смуги коливань ПММА блоків. При цьому спостерігаються певні відмінності при порівнянні ІЧ спектрів БКП (спектр 2) і суміші ПС+ПММА (спектр 3) з однаковим ваговим співвідношенням блоків, що свідчить про різницю в будові цих систем, обумовлену, вочевидь, процесом прищеплення.

Враховуючи, що хелатні групи, які входять до складу β d-ПМ, ініціюють прищеплення вже на стадії синтезу МІ, можна припустити, що конверсія, за якої виділяють МІ, впливає на його ініціюючу активність в подальшому. Для з'ясування цього питання МІ 5-nc (див. табл. 9) був виділений за конверсій 5, 10, 15, 20, 25 %. Аналіз даних по дослідженню кінетики та вмісту металу в цих полімерах (табл. 15) показав, що до МІ потрапляє ~ 60 % хелату, а до конверсії 15 % відбувається суттєве збагачення МІ металохелатними групами. Мольна частка хелату в полімері ($F_{\text{хел}}$) є значно більшою за аналогічну величину у вихідній кополімерній суміші ($f_{\text{хел}}$). При цьому молекулярно-вагові характеристики полімерів зростають зі збільшенням конверсії (рис. 11).

Враховуючи, що хелатні групи, які входять до складу β d-ПМ,

Таблиця 15.

Залежність деяких характеристик МІ та *БКП на їх основі від конверсій виділення МІ. МІ – 5-nc. $V_0 = 56,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). $f_{\text{хел}} = 0,62 \cdot 10^{-3}$.

S_d , %	МІ						БКП				
	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль л·с	$w_{\text{Co}}^{\text{МІ}}$, $\cdot 10^2$, %	$F_{\text{хел}}$ $\cdot 10^3$	N_{Co}	$\frac{m_{\text{Co}}^{\text{МІ}}}{m_{\text{Co}}^0}$, %	$[\eta]_{\text{МІ}}$ дЛ/Г	$w_{\text{Co}}^{\text{БКП}}$, $\cdot 10^2$, %	$\frac{m_{\text{Co}}^{\text{БКП}}}{m_{\text{Co}}^{\text{МІ}}}$ %	$[\eta]_{\text{БКП}}$ дЛ/Г	$[\eta]_{\text{БКП}}$ $[\eta]_{\text{МІ}}$	
5	36,2	29,0	5,8	7	27	0,51	7,0	95	1,17	2,3	
10	11,5	19,0	3,3	9	59	0,75	4,7	93	2,29	3,1	
15	11,1	20,0	3,5	13	66	1,19	4,2	75	2,95	2,5	
20	8,6	10,0	1,6	7	58	1,52	2,7	97	3,10	2,0	
25	5,9	9,4	1,4	11	61	1,87	2,7	92	3,29	1,8	

* Прищеплення ПММА, $C_{\text{МІ}} = 5$ %. $T = 70^\circ\text{C}$.

Внаслідок комономерної дії кількість фрагментів β -дикетонату в макромолекулі (N_{Co}) зростає до 15 %-ої конверсії. Після 15 % спостерігається суттєве зменшення швидкості реакції та вмісту металу в МІ (рис. 12). Це означає, що подальше зростання М.М. відбувається за рахунок груп, які вже увійшли до ланцюга.

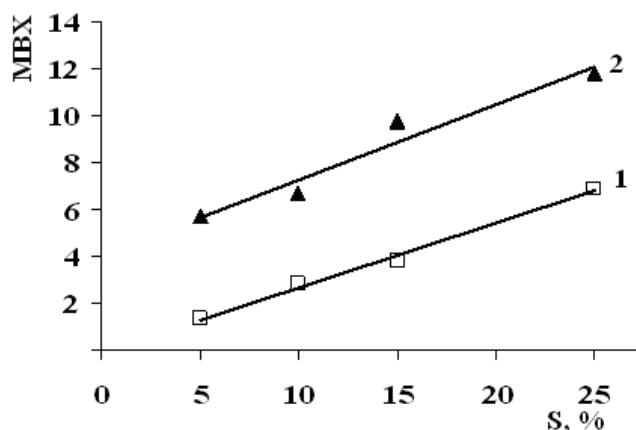


Рис. 11. Залежність молекулярно-вагових характеристик МІ 5-nc від конверсії: 1- $M_w \cdot 10^5$; 2 - M_w/M_N .

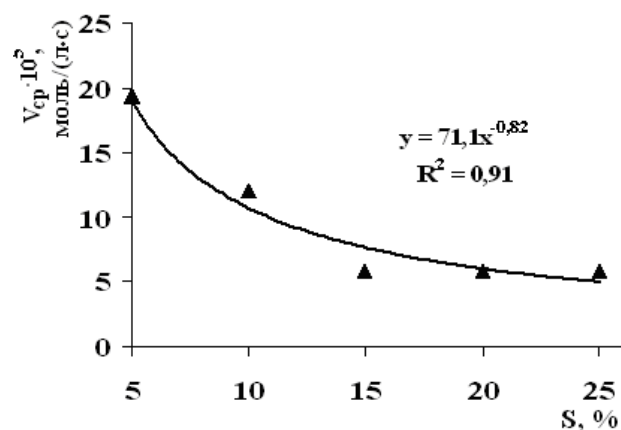


Рис. 12. Залежність швидкості прищеплення ПММА на МІ 5-nc, від конверсії виділення МІ. $T=70^\circ\text{C}$.

Застосування цих полімерів як МІ для прищеплення ПММА підтверджує вищевказані результати. Швидкість прищеплення на ПС стрімко зменшується з конверсією МІ за степеневу функцією, і після 15 % є майже не змінною. З даних табл. 15 та рис. 12 видно, що найбільшу ефективність виявляє МІ, виділений за конверсії 10 %. Він забезпечує максимальне збільшення $[\eta]$ при достатньо прийнятних значеннях швидкості реакції. Дані з аналізу вмісту металу в продуктах показали, що весь метал, який знаходиться в МІ, потрапляє до прищепленого БКП, що підтверджує висновок про відсутність розкладу хелатних груп з утворенням низькомолекулярних продуктів.

У п'ятому розділі описані дослідження щодо синтезу МІ - гомо- та гетерометалічних β -дикетонатів перехідних металів методом комплексоутворення (КПУ) солей металів з кополімерними β -дикетонами; досліджено будову та теплофізичні властивості вінілових полімерів, модифікованих β -дикетонатами металів, у різний спосіб.

СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ ХЕЛАТІВ β -ДИКЕТОНАТНОГО ТИПУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЯК МАКРОІНІЦІАТОРІВ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Імобілізацію β -дикетонатів металів на полімерній матриці можна здійснювати реакцією солей металів з β -дикетонами, попередньо закріпленими на макромолекулі (рис. 13).

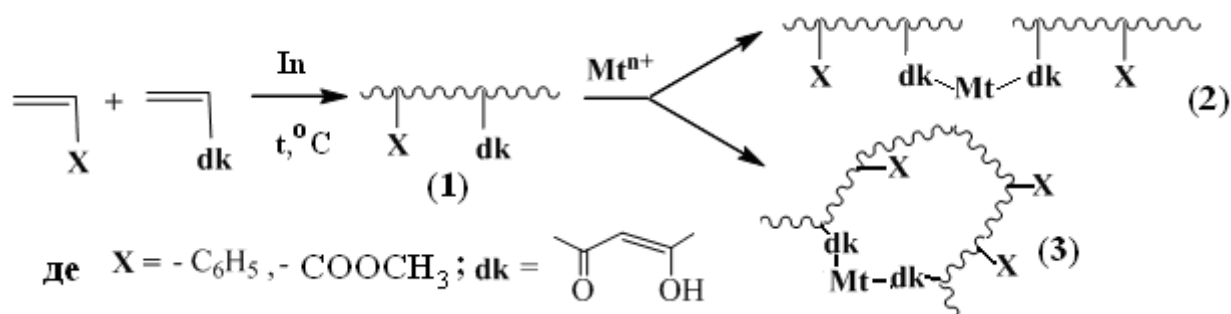


Рис. 13. Схема синтезу β d-ВП методом комплексоутворення.

У цьому випадку кополімерні β -дикетони, отримані на першій стадії (1), є макромолекулярними лігандами (ММЛ), що при взаємодії з солями металу утворюють

макромолекулярні хелати (ММХ) шляхом міжмолекулярного (2) або внутрішньомолекулярного (3) зв'язування. Синтез ММЛ β -дикетонного типу супроводжується значним інгібуванням, особливо у випадку кон'югованих сполук, що призводить до певної кількості олігомерних макромолекул і відбивається на значеннях показника полідисперсності (табл.16). Для ММА цей ефект виражений значно сильніше. Вхідження МГД груп до ММЛ підтвержували методами ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії. При цьому було встановлено, що єнольні групи дикетону взаємодіють із функціональними групами полімерних матриць.

Таблиця 16.

Швидкість полімеризації та молекулярно-вагові характеристики деяких ММЛ β -дикетонного типу. $T = 80^\circ\text{C}$. Ініціатор – ПБ. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

βd	ВМ	Об'ємне співвідн. $\beta d:\text{ВМ}$	$V_0 \cdot 10^5$ моль (л·с)	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$[\eta]$, дл/г	Умовне познач. ММЛ
МГД	Ст	1:5	16,4	0,31	1,35	4,35	0,38	1- <i>ps</i>
	ММА		3,4	0,19	1,25	6,58	0,21	1- <i>pmma</i>
ФГД	Ст	1:2	15,0	0,38	0,85	2,24	-	-
	ММА		*66,6	0,24	1,05	4,38	0,77	2- <i>pmma</i>

* $C_{\text{ПБ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Досліджували вплив будови β -дикетона (кон'югований, некон'югований), природи розчинника (ДМФА, ацетон, 1,4-діоксан) та ацидосолі (MtX_2 , де $\text{Mt} = \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}^-$) на утворення ММХ β -дикетонатного типу та їх властивості як МІ. Окрім того додатково оцінювали вплив таких факторів як концентрація полімерного ліганду та ацидосолі, порядок змішування реагентів та додаткове очищення продуктів.

На прикладі МГД встановлено, що кон'юговані β -дикетони при кополімеризації з ВМ з вмістом дикетону у вихідній суміші $\geq 10\%$ містять значну кількість щільнорозташованих β -дикетонових груп у макроланцюзі, що приводить до утворення ММХ за міжмолекулярним з'єднанням (рис. 13, (2)). Крім того, частина металу потрапляє до МВП шляхом утворення інших комплексів нехелатного типу з дикетоном або матрицею, які не виявляють властивостей МІ. Некон'юговані β -дикетони, внаслідок алільної будови, входять до ланцюга у меншій кількості, що потребує більшої кількості β -дикетонатного мономеру (не менш 50 % у вихідній суміші з ВМ). При цьому застосування солей Mt(II) приводить до утворення ММХ шляхом внутрішньомолекулярної реакції (рис. 13, (3)).

Вплив розчинника проявляється у сольватації єнольних груп іммобілізованого дикетона, що позначається на утворенні комплексів того чи іншого типу. У випадку використання ДМФА відбувається фракціонування продуктів: високомолекулярну (зеленого кольору) та низькомолекулярну (рожевого кольору) фракції, в яких за даними електронної спектроскопії металокомплексні центри мають тетраедричну та октаедричну будову, відповідно (табл.17). При цьому лише сполуки першого типу здатні до МІ. При застосуванні ацетону або 1,4-діоксану, які є менш полярними порівняно з ДМФА, фракціонування не відбувається. Заміна ацидоліганда з хлориду на ацетат у 1,4-діоксані виявила найбільшу ефективність цієї системи для утворення металовузлів за хелатним типом, що було показано за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Деякі характеристики ММХ β -дикетонатного типу, утворених в розчинах ДМФА та *ацетону. $T=25^\circ\text{C}$. $C_{\text{ММЛ}} = 3\%$. $T = 25^\circ\text{C}$. Сіль - CoCl_2 (насич. розчин).

ММЛ	**Вихід фракц., %	Колір	$[\eta]$, дл/г	$M_N \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %	N_{Co}	Позн. ММХ
<i>1-ps</i>	95,0	зел.	0,54	5,40	17,5	3,24	104	31	<i>1-ps.1</i>
	5,0	рож.	-	0,97	1,70	1,75	1445	42	<i>1-ps.2</i>
<i>1-ptma</i>	24,0	зел.	1,31	-	-	-	20	-	<i>1-ptma.1</i>
	76,0	рож.	0,06	-	-	-	70	-	<i>1-ptma.2</i>
	*76,0	зел.	0,64	3,70	16,6	4,49	88	23	<i>1-ptma.3</i>
<i>2-ptma</i>	*56,0	зел.	0,11	2,60	10,1	3,88	23	4	-

**загальний вихід обох фракцій: для *1-ps*, *1-ptma*, *2-ptma* 99,2; 78,0; 54,0 %, відповідно;

Застосування утворених ММХ як МІ прищепленої полімеризації ММА виявила залежність параметрів щеплення від вмісту кобальту у вихідній системі, схожу до β -дикетонатних МІ, отриманих методом кополімеризації (КПЛ) (рис. 14 (а)), вочевидь, внаслідок подібності механізму прищеплення. Проте на відміну від останніх, питома вага щеплень має чітку лінійну залежність (рис. 14(б)) від ваги металу у вихідній суміші, оскільки метод КПУ виключає прищеплення ланцюгів на стадії синтезу МІ. Швидкість прищеплення полімеризації ММА з часом зменшується, що вказує на інгібування, проте значної різниці між S_d та S_r , як у випадку застосування мономерних хелатів, не спостерігається. Це означає, що обрив радикалів відбувається на металоцентрах, закріплених на макроланцюгах, а низькомолекулярні продукти не утворюються.

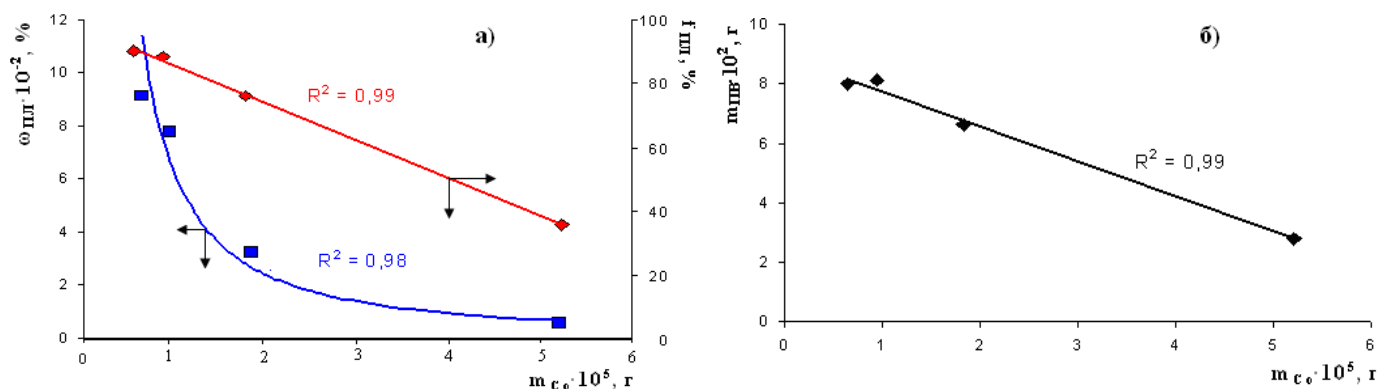


Рис.14. Графічні залежності ступеню ($\omega_{\text{пл}}$), ефективності прищеплення ($f_{\text{пл}}$) (а) та питомої ваги прищеплень ММА (б) від ваги кобальту у вихідній системі на МІ *1-ps.1*. $C_{\text{MI}} = 0,8 - 5\%$. $T=70^\circ\text{C}$.

Розрахунок гравіметричних параметрів синтезу БКП, виявив, що на відміну від методу КПЛ, не весь метал, який знаходиться в МІ потрапляє до БКП (табл. 18). Ймовірно, нехелатні солеві комплекси, які з'єднані з матрицею менш міцними зв'язками нековалентного типу, руйнуються і утворюють комплекси з мономером, а потім втрачаються при віділенні БКП. А отже в БКП метал потрапляє переважно у вигляді хелату. Така особливість β -дикетонатних МІ, синтезованих за цим методом, ускладнює розрахунок кількості та довжини прищеплених ланцюгів.

Таблиця 18.

Швидкість та гравіметричні характеристики прищепленої полімеризації Ст на ПММА МІ з фрагментами МГД – Со та вміст металу в БКП. Т=85°С.

МІ	C_M I, %	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·с)	m_{MI} $\cdot 10^2$, Г	$w_{Co MI}$ $\cdot 10^2$ %	m_{Mt}^o $\cdot 10^5$, Г	$m_{БКП}$ $\cdot 10^2$ Г	$w_{Co БКП}$ $\cdot 10^2$ %	$m_{Mt}^{БКП} \cdot 10^5$, Г	$\frac{m_{Mt}^{БКП}}{m_{Mt}^o}, \%$
1-рмма.1	1	6,1	3,0	20	6,0	0,300	0,6	1,8	30
1-рмма.2	2	10,2	5,0	70	35,0	0,247	11	27,2	78
1-рмма.3	5	14,0	6,5	88	57,2	8,09	17	13,75	24
	2	10,3	8,8		77,4	40,06	14	56,08	72
	1	7,9	8,1		71,3	66,69	9	60,08	84

де $w_{Co MI}$ та m_{Mt}^o , $w_{Co БКП}$ та $m_{Mt}^{БКП}$ – вміст та вага металу в МІ та БКП, відповідно.

З точки зору просторової доступності найбільша ефективність хелатоутворення досягається у випадку розділення реакційних груп не менш ніж 10-ма метиленовими фрагментами. Тому для синтезу МІ на основі Ст та МГД-Со було отримано ММЛ при об'ємному співвідношенні Ст:МГД = 1:30 (позн. 2-рs), який забезпечував склад ММЛ 1:12 (МГД : ПС). Для розрахунку вмісту МГД у вихідній суміші використали константи кополімеризації Ст та МГД, наведені в літературі. Контроль за складом кополімеру здійснювали методом 1H ЯМР спектроскопії за співвідношенням інтенсивностей сигналів ароматичних протонів та протонів $-CH_3$ групи МГД.

На основі цього ММЛ були отримані ММХ з такими металами як Cu(II), Zn(II), Ag(I), Co(II), Co(III). У випадку іонів двовалентних металів хелатні структури утворювались за рахунок внутрішньоланцюгової реакції, хелати Co(III) – шляхом міжмолекулярного комплексоутворення, що встановлено на підставі порівняння характеристичної в'язкості ММХ та відповідної величини для ММЛ (табл. 19).

Таблиця 19.

Умови синтезу та деякі характеристики ММХ Со (II) та Со (III), отриманих на основі ММЛ 1ps -2 в системі 1,4-діоксан - $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$. $C_{ММЛ} = 1$ %.

Умовне позн. ММХ	Т, °С	$m_{соли} \cdot 10^2$, Г	Вихід, %	$w_{Co} \cdot 10^2$ %	$[\eta]$, дл/г
2-рs -Co(II)-1	25	3,11	92	92	0,44
2-рs -Co(II)-2		1,56	76	80	0,28
2-рs -Co(II)-3		0,78	83	57	0,35
2-рs -Co(III)-1	250	3,11	90	110	³ ч.р.
2-рs -Co(III)-2		1,56	90	88	ч.р.
2-рs -Co(III)-3		0,76	90	53	0,91

¹ $[\eta]_{ММЛ} = 0,51$ дл/г; ² синтез з додаванням ПБ; ³ частково розчиний в бензені.

Макрохелати кобальту, незалежно від валентного стану металу, виявились дуже ефективними МІ для прищеплення Ст та ММА. В'язкість продуктів за ініціювання цими ММХ зростала у 3-8 разів порівняно з вихідними МІ. При цьому використовувались ММХ у доволі малій кількості (0,2 %). Зауважимо, що метод комплексоутворення дозволяє отримувати макрохелати з Mt(III) (де Mt = Co, Mn), тоді як у мономері

рному стані їх синтез неможливий внаслідок руйнування подвійних зв'язків в ліганді при нагріванні солей $Mt(II)$ з пероксидами, як того потребує методика.

Враховуючи вищезазначені дані з вимірювання в'язкості ММХ, а також результати наведені в розд. 3, 4, можна запропонувати будову МІ β -дикетонатного типу в залежності від методу синтезу, зображену на рис. 14.

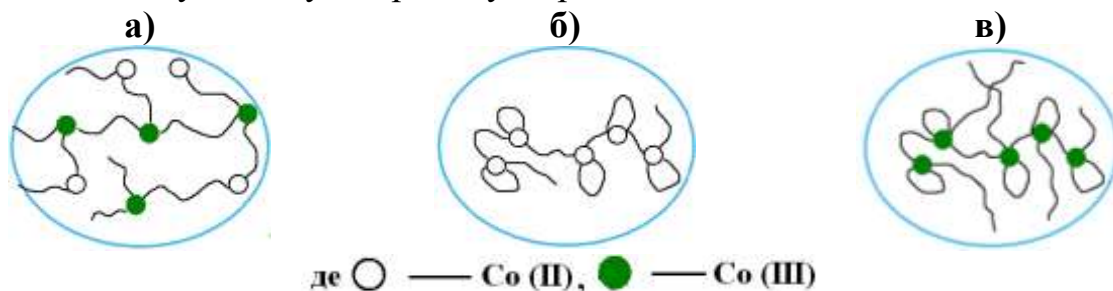


Рис. 14. Схематична будова полімерних β -дикетонатів кобальту, синтезованих методами: кополімеризації (а) та комплексоутворення (б, в).

Зразок (а), утворений шляхом КПЛ, містить розгалуження, які утворюються внаслідок проявлення властивостей МІ вже на стадії його синтезу. При цьому як процес ініціювання, так і інгібування, передбачає перехід $Mt(II) \rightarrow Mt(III)$, що було показано методом спектрофотометрії. Зразок (в), утворений методом міжмолекулярного КПУ з тривалентним металом, буде найбільш подібним за будовою до зразка (а). Зразок (б), синтезований шляхом внутрішньомолекулярної реакції хелатоутворюючих груп, містить петлі невеликих розмірів і є найбільш близьким за будовою до лінійного ПС. Ці міркування, викладені на підставі кінетичних досліджень та вимірювання реологічних показників, підтвердилися дослідженнями МКРРП (рис.15). Характеристика досліджених зразків та їх тепло-фізичні властивості наведені в табл.20. Зразок № 4 представляє собою немодифікований ПС, отриманий радикальною полімеризацією за допомогою ПБ.

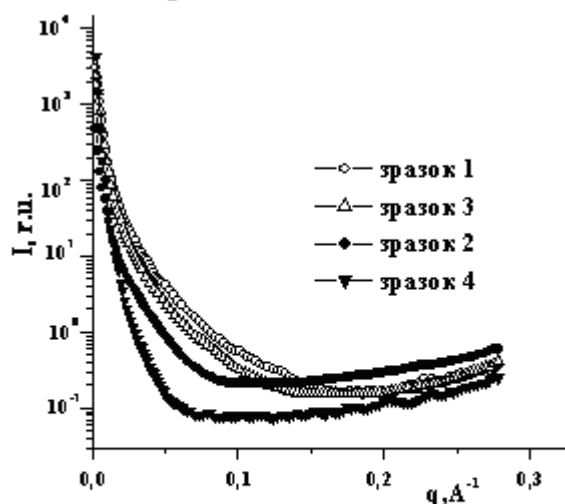


Рис. 15. Криві МКРРП ПС, модифікованого МГД-Co, різними методами.

Всі отримані профілі мають дифузний характер, що свідчить про відсутність просторової впорядкованості гетерогенних нанорозмірних областей в досліджуваних зразках. Порівняння профілів інтенсивності свідчить, що вже при введенні мінімальної кількості β -дикетонатних фрагментів з'являється надлишкове розсіювання, яке свідчить про виділення в композитах агрегатів масово-фронтального типу з розмірами від 6 до 100 нм. Фрагментами цих агрегатів є прищеплені ланцюги і зшивки в макромолекулах. Зразок 1, отриманий за методом кополімеризації, має велику кількість прищеплень (розгалужень) і проявляє максимальну гетерогенність. Близьким йому за гетерогенністю є зразок 3, отриманий за

методом комплексоутворення з Со(III), який має елементи зшивання. Зразок 2, що містить Со(II), має значно меншу гетерогенність у порівнянні із зразками 1 та 3 і близький за гетерогенністю до лінійного полістиролу (зразок 4).

Таблиця 20.

Опис зразків ПС, модифікованих МГД-Со у різний спосіб, та їх теплофізичні характеристики, визначені методом ДСК .

№	Метод синтезу	Познач. зразка	$w_{\text{Со}}$, %	$[\eta]$, дл/г	$T_{\text{скл}}$, °С	$\Delta T_{\text{скл}}$, °С	ΔC_p , Дж/г
1	КПЛ	4-нс , табл. 9	0,47	1,01	108,2	4,7	0,1844
2	КПУ	2- <i>ps</i> -Со(II)-3, табл. 19	0,57	0,35	116,7	8,2	0,2024
3		2- <i>ps</i> -Со(III)-3, табл. 19	0,53	0,91	109,8	9,9	0,2332
4	Радик. полім.	*ПС	-	0,84	106,2	4,1	0,2485

* - ініціатор ПБ, $C_{\text{ПБ}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 85$ °С.

Дослідження теплофізичних властивостей, наведених в табл. 20, корелюють з даними методу МКРРП. Для всіх зразків металополімерів, $T_{\text{скл}}$ збільшується порівняно з немодифікованим ПС, що вказує на зменшену рухливість ланцюгів внаслідок впливу металохелатних фрагментів. Найменшу рухливість має зразок 2, в якому утворюються петлі невеликих розмірів (див. рис. 14 (б)), що ускладнює обертання сегментів макромолекули та суттєво знижує гнучкість. Наступним є його аналог з Со(III) (зразок 3, див. рис. 14 (в)). Для нього спостерігається найбільше значення $\Delta T_{\text{скл}}$, яке вказує на найбільшу неоднорідність по М.М. та конформаціям. Це відбувається внаслідок об'єднання макромолекул з різною довжиною в одну велику макромолекулу, що приводить до зростання показника полідисперсності. Близьким до зразку 3 за значенням $\Delta T_{\text{скл}}$ є зразок 2, в якому так само комплексоутворення призводить до збільшення неоднорідності, оскільки петлі, що утворюються, можуть бути різні за розміром. Для зразка 1 спостерігається найменше значення ΔC_p , що вказує на зменшену частку ланцюгів, які приймають участь у процесі склування і відповідає розгалуженій псевдосітчастій будові зразка (див. рис. 14 (а)), яка була встановлена шляхом вимивання металу з βd -ВП.

Аби запобігти «ефекту сусіди», обумовленому збагаченням кон'югованим β -дикетоном внаслідок більшої полімеризаційної активності порівняно зі Ст, синтез ММЛ *ps*-2 провели *компенсаційним способом*. Більш активний комономер МГД додавали трьома порціями при конверсіях 0, 5, 10 %. Процес проводили до конверсії 15 %. При цьому отримали ММЛ (позн. *K-ps*-2), в якому хелатоутворюючі групи більш рівномірно розташовувались у ланцюзі. Застосування останнього для синтезу ММХ β -дикетонатного типу з Со(II) приводила до більшої кількості хелатних металоцентрів, та, як наслідок, збільшенню активності βd -ВП як МІ.

На основі ММЛ *K-ps*-2, окрім кобальтових ММХ, були отримані βd -ВП з Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), а також гетерометалічні полімерні β -дикетонати з вищезначеними металами. При цьому продукти отримували як в умовах конкурентного комплексоутворення, коли в систему одразу вносили суміш солей, так і послідовним додаванням солі одного металу, потім іншого. Результати показали, що вміст того чи іншого металу мало залежить від послідовності додавання солей до розчину ММЛ і є близьким для

кожної взятої пари. Кількість того чи іншого металу (табл. 21) обумовлена стійкістю хелатних фрагментів, яка залежить переважно від природи металу і є близькою до відомого ряду Вільямса-Ірвінга: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, як для моно-, так і для гетерометалічних ММХ. Враховуючи вибірккову дію в процесі хелатування декількох металів, β -дикетони, іммобілізовані на дешевих полімерних матрицях, можуть мати перспективу для сорбційного розділення металів. Такі сорбенти є багаторазовими, їх легко регенерувати обробкою слабким розчином кислоти.

Таблиця 21.

Вміст металу в моно- та гетерометалічних ММХ β -дикетонатного типу, синтезованих на основі ММЛ *K-ps-2* в умовах конкурентного комплексоутворення.

$C_{\text{ММЛ}} = 1\%$. Розчинник – 1,4-діоксан. *Солі– $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mt} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Температура – 25 °С. Час реакції – 30 хв.

монометальні		гетерометальні			
Mt ₁	w _{Mt} · 10 ² , %	Mt ₁ +Mt ₂	w _{Mt} · 10 ² , %	Mt ₁ +Mt ₂	w _{Mt} · 10 ² , %
<i>Mn</i>	1,00	<i>Mn</i>	8	<i>Mn</i>	29
<i>Co</i>	1,89	<i>Co</i>	138	<i>Cu</i>	170
<i>Cu</i>	2,50	<i>Mn</i>	49	<i>Zn</i>	80
<i>Zn</i>	0,97	<i>Zn</i>	74	<i>Cu</i>	300

*наважки солей при отриманні моно- та гетерометалічних ММХ однакові.

Модифікація ПС та ПММА гетерометалічними β -дикетонатами шляхом КПЛ дозволяє більш прогнозовано регулювати вміст того чи іншого металу, змінюючи його кількість у вихідній комономерній суміші, проте, як було показано в розд. 3, вміст металів є меншим за 1 % внаслідок неможливості використання великих концентрацій хелат-мономеру. Метод КПУ дозволяє отримувати ММХ зі значно більшою кількістю металів, проте вміст того чи іншого металу в біметалевих полімерних β -дикетонатах залежить від констант стійкості металокомплексів, тому важко піддається регулюванню. Окрім того, до складу таких МВП можуть входити солі металів у вигляді комплексів з матрицею, що може призводити до обмеження розчинності продуктів.

Для більш надійного контролю вміст того чи іншого металу нами був розроблений принципово новий підхід до синтезу гетерометалічних ММХ β -дикетонатного типу, який дозволяє мінімізувати вищезначені недоліки обох методів. Сутність цього способу представлена на рис. 16 і полягає у комбінації методів КПЛ та КПУ.

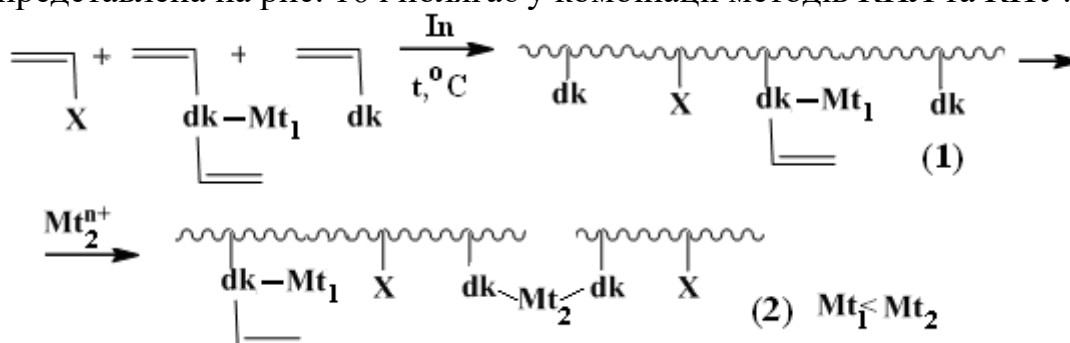


Рис.16. Схема синтезу β d-ВП комбінованим методом.

На першій стадії проводимо потрібну кополімеризацію ВМ, ненасиченого β -дикетону та хелату- Mt_1 . При цьому отримується полімер, який одночасно містить в ланцюзі як β -дикетонат Mt_1 , так і вільні хелатоутворюючі групи (продукт (1) на рис.16). За умов використання на цій стадії малоактивних хелатів можна застосувати запропоновані в розд. 3 прийоми для інтенсифікації (наприклад, донорний розчинник або додатковий ініціатор-ПБ). На другій стадії проводимо комплексоутворення полімера (1) з сіллю Mt_2 та отримуємо кінцевий продукт (2), який має хелатні фрагменти обох металів. Описаним способом нами були отримані полімери, які містять комбінації металів Cu-Zn, Cu-Ag, Mn-Co (табл. 22).

Таблиця 22.

Деякі характеристики біметалічних полімерних β -дикетонатів синтезованих на основі стиролу, МГД та МГД- Mt_1 комбінованим методом.

<i>*Продукт 1</i>			<i>**Продукт 2</i>				
Mt_1	ω_{Mt_1} , %	$[\eta]$, дл/г	Mt_2	Вихід,%	ω_{Mt_1} , %	ω_{Mt_2} , %	$[\eta]$, дл/г
Cu	2,75	0,30	Zn	90	1,20	0,30	0,85
			Ag	85	0,09	7,38	-
Zn	0,50	0,50	Cu	75	0,30	5,50	***ч.р.
Co	2,41	0,42	Mn	90	1,63	1,72	-
Mn	0,62	0,36	Co	90	0,38	2,33	0,53

*Концентрації Ст, МГД, МГД- Mt_1 , ПБ, моль/л: 4,3; 0,13; 0,02-0,03; 0,01-0,02, відповідно. $T=85^\circ C$; **умови реакції аналогічні табл.21; ***частково розчинний полімер.

З даних, наведених в табл. 22, видно, що цей метод дозволяє отримувати полімери з досить високим вмістом одного з металів; його природою можна керувати на другій стадії, яка представляє собою міжмолекулярне комплексоутворення. У випадку полімерів, що містять пару Mn-Co та представляють інтерес як МІ, вдається досягти значної кількості обох металів, що неможливо отримати жодним з вищенаведених методів.

У шостому розділі наведені результати досліджень: а) люмінесцентних властивостей ПС та ПММА матриць, модифікованих β -дикетонатами деяких лантанідів; б) стійкості до термоокиснювальної деструкції βd -ВП та отриманих за їх участю прищеплених кополімерів; в) бактерицидних та фунгіцидних властивостей βd -ВП з перехідними металами.

Люмінесцентні властивості кополімерних β -дикетонатів лантанідів.

Ненасичені β -дикетони алільної будови та МГД, як представник кон'югованих βd (див. формули на стор. 6), були іммобілізовані на ПС та ПММА матрицях шляхом їх кополімеризації з відповідними мономерами при різних об'ємних співвідношеннях βd : ВМ та використані як ММЛ для утворення комплексів з деякими лантанідами (Ln^{3+}), які забезпечують інтенсивну люмінесценцію.

На прикладі ММЛ на основі МГД та стиролу були досліджені люмінесцентні властивості по відношенню до іонів Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} . З рис. 17 видно, що всі ММЛ мають значно вищу інтенсивність порівняно з (полі)5-метил-5-гексен-2,4-діоном (пунктир 1 на рис. 17), який містить β -дикетонну групу у кожній ланці макромолекули. Це обумовлює стеричні ускладнення («ефект сусіди») для утворення ММХ з

Ln^{3+} . Для всіх Ln^{3+} найбільш оптимальним співвідношенням $\beta\text{d}:\text{Ст}$, що забезпечує максимальну люмінесценцію є 1:10 (крива 3). Зразок зі співвідношенням 1:30 (крива 4), який у разі перехідних $\text{Mn}(\text{II})$ був кращим для хелатоутворення, також показав непогані результати щодо інтенсивності, але його використання потребує значно більших концентрацій.

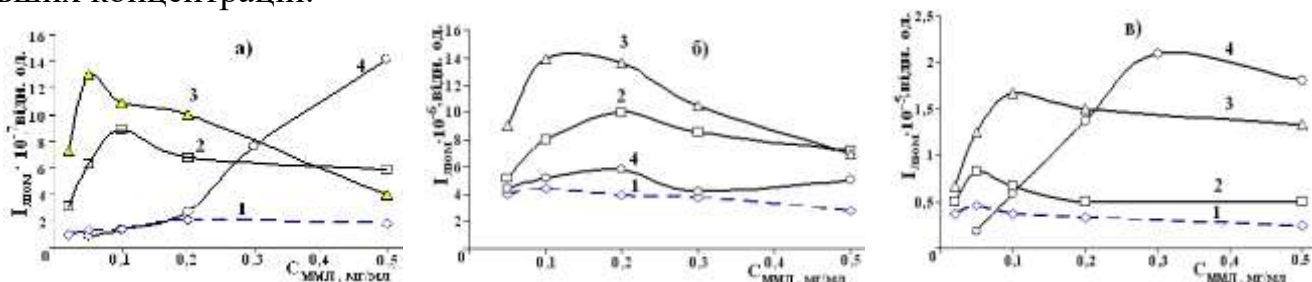


Рис. 17. Залежність інтенсивності люмінесценції іонів Tb^{3+} (а), Dy^{3+} (б), Tm^{3+} (в) від концентрації ММЛ на основі МГД та стиролу. Об'ємне співвідн. $\beta\text{d}:\text{стирол}$: 1- 1:0; 2- 1:5; 3-1:10; 4- 1:30. $C(\text{Ln}^{3+})=1\cdot 10^{-4}$ М.

Метод люмінесценції кополімерними β -дикетонами може бути використаний як високочутливий спосіб визначення відповідних Ln^{3+} . Мінімальна концентрація виявлення відповідних Ln^{3+} складає: Tb^{3+} - $1\cdot 10^{-6}$ М; Dy^{3+} , Tm^{3+} - $1\cdot 10^{-5}$ М. З усіх досліджених Ln^{3+} найбільш перспективним як люмінофор виявився Tb^{3+} , який і був обраний для подальших досліджень. Інтенсивність з Dy^{3+} та Tm^{3+} є суттєво меншою: на один та два порядки, відповідно.

В табл. 23 представлені оптимальні концентрації ММЛ, за яких вони виявляють максимальну інтенсивність люмінесценції.

Таблиця 23.

Концентрації, за яких ММЛ на основі ненасичених β -дикетонів, виявляють максимальну інтенсивність люмінесценції з Tb^{3+} . $C(\text{Tb}^{3+})=1\cdot 10^{-4}$ М,

$\lambda_{\text{збудж.}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{люм.}} = 545$ нм.

βd	МГД	ОД	ТОД	ФГД	АПД	АТПД	АФБД	Матриця
ПС-матриця								
$\beta\text{d}:\text{стирол}$	1:10	1:10	1:5	1:5	1:1	1:1	1:5	0:1
$C_{\text{ММЛ}}$, мг/мл	0,05	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3
$I_{\text{люм}}$, відн. од.	1300	236	31	10	190	594	150	1
ПММА-матриця								
$\beta\text{d}:\text{ММА}$	1:10	-	1:2	1:5	-	1:2	1:5	0:1
$C_{\text{ММЛ}}$, мг/мл	0,1	-	0,5	0,4	-	0,5	0,4	0,5
$I_{\text{люм}}$, відн. од.	225	-	320	783	-	388	1452	135

для полі(5-метил-5-гексен-2,4-діону): $C_{\text{ММЛ}} = 0,2$ мг/мл, $I_{\text{люм}} = 42$ відн. од.

З наведених даних видно, що кополімери з МГД, що містять більшу кількість β -дикетонних фрагментів (з огляду на вінільну будову подвійного зв'язку) проявляють люмінесценцію при значно менших кількостях кополімеру. ММЛ на основі βd з некон'югованою будовою потребують як більших концентрацій кополімерів, так і використання більшої кількості βd у вихідній суміші з ВМ, що корелює з їх алільною будовою як комономерів. Загальна тенденція впливу матриці на люмінесценцію

відповідає кращим властивостям ПММА, який може додатково стабілізувати ММХ за рахунок комплексоутворення карбонільної групи.

У випадку ПС матриці за однакових умов (вміст βd та $C_{\text{ММЛ}}$) прослідковується чітка тенденція залежності інтенсивності люмінесценції від природи замісника $-R$, що входить до складу ліганда: $-\text{CH}_3>-\text{CF}_3>-\text{C}_6\text{H}_5$ (табл. 24). При цьому βd , в яких алільний замісник знаходиться в γ -положенні, є ефективнішими за α -заміщені. Це пояснюється більшим інгібуючим впливом γ -заміщених сполук на кополімеризацію зі стиролом (див. значення M_w/M_n), внаслідок чого утворюється значна частка кополімерів з відносно невеликими М.М., що стерично полегшує утворення комплексів. Це також може бути ще однією з причин кращих властивостей ПММА матриці, оскільки, як вже зазначалось, інгібування у випадку кополімеризації з ММА є більшим, а отже частка «малих» макромолекул зростає порівняно зі Ст.

Таблиця 24.

Вплив будови некон'югованих β -дикетонів, іммобілізованих на полістирольній матриці, на інтенсивність люмінесценції з Tb^{3+} . $C(\text{Tb}^{3+})=1 \cdot 10^{-4}$ М. Об'ємне співвідн. стирол : $\beta d = 1:2$. $\lambda_{\text{збудж.}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{люм.}} = 545$ нм.

βd	*АПД	ОД	АТПД	ТОД	ФГД	АФБД
$C_{\text{ММЛ}}, \text{мг/мл} = 0,3 \text{ мг/мл}$						
$I_{\text{люм.}}$, відн. од.	179	158	128	15	10	7
$C_{\text{ММЛ}}, \text{мг/мл} = 0,4 \text{ мг/мл}$						
$I_{\text{люм.}}$, відн. од.	190	182	172	16	9	8
M_w/M_n	2,79	2,14	2,45	2,16	2,26	2,10

* Об'ємне співвідн. стирол : $\beta d = 1:1$.

Також для ММЛ на основі МГД та ПММА дослідженні люмінесцентні властивості з іонами Eu^{3+} . Як видно з даних табл. 25, в цьому випадку зберігаються основні тенденції, що й для іонів Tb^{3+} , проте люмінесценцію (а також визначення Eu^{3+}) можна спостерігати, застосовуючи на порядок менші концентрації ММЛ. Тому люмінофорні матеріали, виготовлені з ММХ європейською будуть не гіршими за ефективністю за тербієві аналоги, але значно економічнішими.

Таблиця 25.

Інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм.}}$) іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} при комплексоутворенні з кополімерними лігандами на основі МГД та ПММА. $C_{\text{Ln}^{3+}}=1 \cdot 10^{-4}$ М.

$\beta d:\text{ММА}$	$I_{\text{люм.}}$, відн.од. за $C_{\text{ММЛ}}, \text{мг/мл}$								
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7
$\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ $\lambda_{\text{збудж.}} = 365$ нм; $\lambda_{\text{люм.}} = 612$ нм.									
0:1	-	-	-	4	7	10	13	17	10
1:5	67	120	133	184	214	-	209	-	-
1:10	64	100	137	180	221	-	210	-	-
$\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ $\lambda_{\text{збудж.}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{люм.}} = 545$ нм.									
0:1	-	-	-	25	30	40	55	135	-
1:5	-	-	-	136	155	141	134	127	-
1:10	-	-	-	160	225	223	220	210	-

Дослідження стійкості до термоокиснювальної деструкції β d-ВП полімерів.

Модифікуючі компоненти не мають погіршувати властивості полімерів, які впливають на їх експлуатаційні характеристики. Тому проведено дослідження термоокиснювальної деструкції деяких з синтезованих β d-ВП, а також отриманих на їх основі прищеплених кополімерів (табл. 26). На підставі аналізу кривих ДТА були визначені наступні параметри: $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$ - температури початку та кінця термоокиснювальної деструкції, відповідно; T_{max} - температура, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладу; $T_{100}^{\text{к}}$ - температура, при якій вага зразка не змінюється.

Таблиця 26.

Параметри термоокиснювальної деструкції зразків ПС та ПММА, що містять у ланцюгу МГД-Со.

Зразки ПС						Зразки ПММА					
Позн.	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$, %	$T_{\text{п}}$, °C	$T_{\text{к}}$, °C	$T_{100}^{\text{к}}$, °C	T_{max} , °C	Позн.	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$, %	$T_{\text{п}}$, °C	$T_{\text{к}}$, °C	$T_{100}^{\text{к}}$, °C	T_{max} , °C
1-пс	0	260	380	545	340	1-пм	0	230	375	410	285
2-пс	47	275	390	575	350	2-пм	47	250	400	465	335
3-пс	19	280	390	580	355	3-пм	25	240	400	450	330
4-пс	5	265	390	560	355	4-пм	7	260	390	450	325
15-пс	80	285	410	540	355, 370	25-пм	9	225, 275	390	550	325
6-пс	88	300	410	520	360	6-пм	2	240	390	450	330

¹ зразки, 5-пс та 6-пс отримані методом комплексоутворення, решта – методом кополімеризації;

² зразки 5-пм та 6-пм – це ПММА, прищеплений на МІ 3-пс та 6-пс, відповідно.

Як свідчать дані, наведені в табл. 26, незалежно від природи матричного полімера та способу модифікації, наявність β -дикетонатних фрагментів збільшує стійкість вінілових полімерів до термоокиснювальної деструкції, що проявляється у підвищенні всіх термогравіметричних параметрів, порівняно зі зразками, отриманими за допомогою традиційного радикального ініціатора – ПБ (зразки 1-пс та 1-пм). $T_{\text{п}}$ розкладу збільшується на 20-40°C, а $T_{\text{к}}$ – на 10-30°C, при цьому спостерігається тенденція зростання цих параметрів зі збільшенням вмісту металу. Зважаючи на різницю в будові β -дикетонатвмісних ПС, отриманих у різний спосіб, шляхи розкладу зразків є різними. Зразки 5-пс та 6-пс, синтезовані методом комплексоутворення, мають інший механізм розкладу, який є близьким до розкладу мономерного МГД-Со, про що свідчить вигляд кривих ДТГ. Для ПММА, отриманого за допомогою ПС макроініціатора (зразок 5-пм), характерні два значення $T_{\text{п}}$, які відповідають розкладу відповідних блоків, крім того, він має надзвичайну термічну стійкість за високих температур ($T_{100}^{\text{к}}$), що відрізняє його не лише від лінійного зразка 1-пм, а й від аналога, синтезованого за участю мономерного МГД-Со, який містить близьку кількість металу (зразок 4-пм).

Дослідження залежності $T_{\text{п}}$ та $T_{\text{к}}$ від природи металу в β -дикетонаті на прикладі зразків ПММА, модифікованих хелатами АПД-Mt (Mt= Co, Ni, Cu) виявило, що термогравіметричні характеристики для хелатів Cu та Ni є близькими до кобальто-

вих зразків. А отже, основний внесок у термоокиснювальний розклад вносить кількість металу та будова β d-ВП.

Спираючись на результати власних досліджень та літературні дані, можна визначити основні фактори, що збільшують термічну стійкість β d-ВП: а) зміна механізму радикальної полімеризації під дією ненасичених β -дикетонатів металів, що приводить до знаходження металокомплексних груп як всередині ланцюга, так і на кінцях макромолекул. Для ПММА цей фактор є вирішальним, оскільки не приводить до утворення кінцевих C=C зв'язків, що є наявними у великій кількості при обриві диспропорціонуванням. Тому модифікація β -дикетонатами перехідних металів найбільш суттєво впливає на термогравіметричні показники саме ПММА; б) утворення розгалужень при синтезі β -дикетонатвмісних вінілових полімерів, що знижує швидкість дифузії кисню вглиб макромолекули; в) здатність β -дикетонатних груп реагувати з радикалами, які виникають при розкладі ланцюгів, що приводить до зміни механізму деструкції з утворенням сполук, які спричиняють стабілізуючу дію.

Бактерицидна та фунгіцидна дія β d-ВП полімерів.

Деякі зі зразків ПС та ПММА, модифікованих хелатами МГД-Mt (Mt = Co(II) Co(III), Cu, Zn, Ag у різний спосіб, досліджені на наявність бактерицидної дії по відношенню до деяких грампозитивних та грамнегативних бактерій: *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*; *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus*. На рис. 18 зображені результати мікробіологічних досліджень β d-ВП. Зразки 3, 4 містили МГД-Co, закріплені на ПС та ПММА матриці методом КПЛ. Зразки 5-8 – ПС, в яких МГД-Mt (Mt = Co(II), Co(III), Zn, Cu, відповідно) іммобілізовані шляхом КПУ. Як контрольний зразок для порівняння використали скляну пластину. Для оцінки впливу матриці досліджували зразки ПС та ПММА (зразки 1 та 2, відповідно), синтезовані за допомогою ПБ. Окрім того, досліджували макрохелат аргентуму та прищеплені на нього ПС та ПММА (на рис. не зображені).

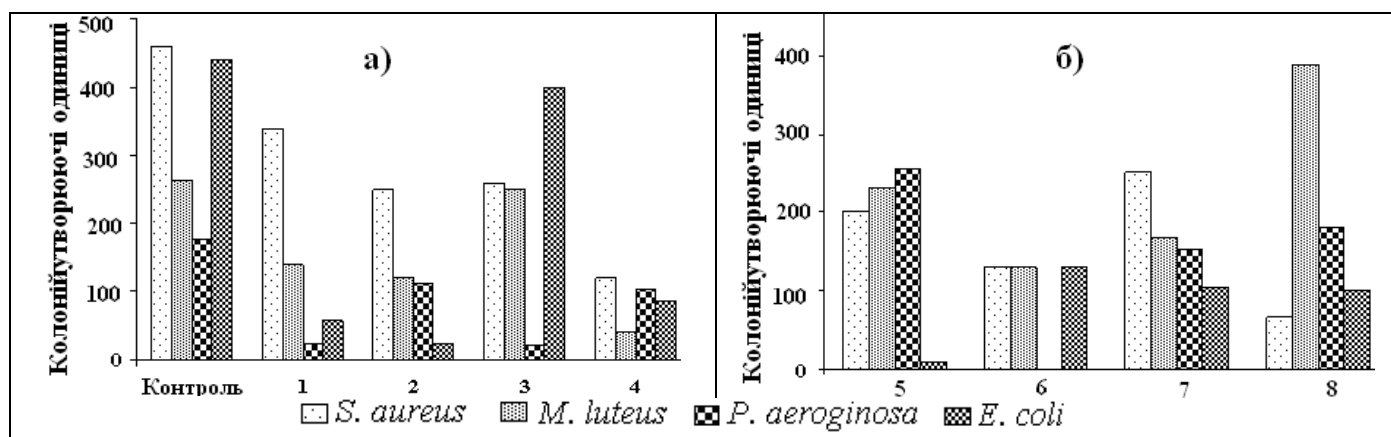


Рис. 18. Вплив β d-ВП, синтезованих методом кополімеризації (а) та комплексоутворення (б) на деякі мікроорганізми.

Дослідження виявили вибірковість антимікробної дії, яка обумовлена природою та кількістю металу, а також способом синтезу металополімерів та їх будовою. ПС найкраще пригнічує зростання *Pseudomonas aeruginosa*, а введення в його матрицю невеликої кількості хелату кобальту у 5 разів покращує бактерицидну дію, тоді як наявність 1,5 % Ag перетворює цей матеріал на біоцид, який повністю знищує

шкідливий мікроорганізм. Цей самий зразок з Ag є найбільш ефективним і проти *E. coli*. Модифікація ПС фрагментами β-дикетонату купруму (1,9 %) у 34 рази пригнічує зростання на ньому *S. aureus*, а проти *M. luteus* найефективнішим зразком є прищеплений блок-кополімер ПС-*np*-ПММА, який містив лише 0,03 % Ag.

Також був вивчений фунгіцидний вплив моно- та гетерометалічних зразків β-дикетонатвмісних ПС по відношенню до *Candida albicans* (табл. 19). Серед монометалічних зразків кращі показники належать ММХ цинку та кобальту. Для біметалічних зразків знайдена адитивна фунгіцидна дія.

Таблиця 19.

***Кількість колонійутворюючих одиниць (КУО) дріжджеподібного грибка *Candida albicans* на полістирольних плівках, модифікованих моно- та гетерометалічними фрагментами МГД-Mt методом комплексоутворення. ММЛ - *K-ps-2*.**

<i>монометалічні</i>					
<i>Mt</i> (w_{Mt} , %)	<i>Cu</i> (1,70)	<i>Mn</i> (1,00)	<i>Ag</i> (0,32)	<i>Co</i> (1,89)	<i>Zn</i> (1,00)
КУО	77	70	73	44	40
<i>гетерометалічні</i>					
<i>Mt₁ + Mt₂</i>	<i>Cu+Zn</i>	<i>Mn+Cu</i>	<i>Cu+Ag</i>	<i>Mn+Co</i>	<i>Mn+ Zn</i>
($w_{Mt1} + w_{Mt2}$)	3,00+0,80	0,08+1,38	0,39+0,04	0,29+1,70	0,46+0,94
КУО	32	33	37	32	27

* КУО для контрольного зразка – 342; для ММЛ – 107.

Враховуючи отримані результати, можна констатувати, що модифікація відомих поширених полімерів, таких як ПС та ПММА, шляхом хімічного закріплення на них β-дикетонатів перехідних металів, надає їм протимікробних та протигрибкових властивостей, що має перспективу використання для виготовлення з них різноманітних полімерних виробів або плівкоутворюючих матеріалів з хорошим спротивом широкому спектру шкідливих мікроорганізмів.

ВИСНОВКИ

Вперше проведений системний аналіз двох підходів до синтезу моно- та гетерометалічних β-дикетонатвмісних полімерів: а) кополімеризації ненасичених β-дикетонатів металів з вініловими мономерами; б) комплексоутворення полімерної матриці, модифікованої β-дикетонними групами, з солями металів. Встановлені основні закономірності процесів, переваги та недоліки кожного з методів в контексті подальшого застосування отриманих металополімерів як МІ для архітектурного дизайну макромолекул, визначено напрямки практичного використання синтезованих сполук.

1. Встановлено, що наявність металохелатного циклу в ненасичених β-дикетонатах при радикальній полімеризації вінілових мономерів обумовлює їх одночасну дію як ініціаторів та інгібіторів, а подвійний зв'язок – (ко)мономерну функцію. Співвідношення функцій залежить від природи мономера, будови та концентрації хелату. Визначальними чинниками дії мета-

локомплексів є природа металу та наявність кон'югації подвійного зв'язку у складі ліганду з хелатним циклом.

2. Одночасна дія ненасичених β -дикетонатів за трьома напрямками приводить до відхилення процесу від класичних залежностей радикальної полімеризації та забезпечує входження металокомплексів у полімерний ланцюг у кількості не більше 1 %. Встановлено, що зменшення інгібуючої дії ненасичених β -дикетонатів відбувається при підвищенні температури, використанні донорних розчинників або додаткового ініціатору – пероксиду бензоїлу (ПБ).
3. Встановлено, що синтез різнометальних полімерів здійснюється радикальною кополімеризацією потрійної системи вініловий мономер + хелат Mt_1 + хелат Mt_2 . Вміст металів у продуктах є прямопропорційним їх концентрації у вихідній суміші, що дозволяє відносно легко регулювати кількість того чи іншого металу в полімері. Використання сумішей хелатів збільшує їх інгібуючу складову більше за ініціюючу. Мономерна та інгібуюча функції корелюють між собою та величинами електронегативності металів, що входять до складу вініл- β -дикетонатів, і зростають в ряду: $Mn < Zn < Co \leq Cu$.
4. (Ко)полімеризація ненасичених β -дикетонатів кобальту(II) та мангану(II) з вініловими мономерами приводить до утворення розгалужених полімерів, які є макроініціаторами (МІ). При здійсненні процесу до глибоких конверсій розгалужені полімери отримуються в одну стадію, без попереднього відокремлення МІ. Поведінка біметалевих МІ в радикальній полімеризації є подібною до суміші мономерних хелатів: збільшення вмісту більш активного металокомплексу пришвидшує процес прищеплення.
5. Розчинення МІ в мономері іншої природи з подальшою полімеризацією дозволяє синтезувати прищеплені блок-кополімери з регульованою кількістю прищеплень, яка залежить від вмісту металохелатних груп в МІ, що є осередками ініціювання. Весь метал, що містить МІ, входить до прищепленого полімеру. Контроль за довжиною прищеплень здійснюється варіюванням концентрації МІ та кількості β -дикетонатних груп у ньому. Для збільшення ефективності МІ необхідно його виділяти за конверсій до 15 %.
6. Модифікація вінілових полімерів шляхом комплексоутворення іммобілізованих β -дикетонів солями металів приводить до включення металу у полімер не лише у вигляді β -дикетонатних структур, а й до утворення інших комплексів з матрицею, що виражається у підвищеному вмісті металу (~ 2 -3 %) і може супроводжуватися утворенням частково або повністю структурованих продуктів. У разі застосування β -дикетонатних МІ, синтезованих цим способом, лише частина металу потрапляє до складу прищеплених полімерів.
7. Здатними до макроініціювання є лише хелатні структури, утворення і кількість яких залежить від природи розчинника, матриці, ацидосолей, вмісту іммобілізованого вініл- β -дикетону і рівномірності його розподілу у ланцюзі. Встановлено, що оптимальною системою розчинник-сіль металу, що забезпечує найбільшу кількість хелатного зв'язування, є система 1,4-діоксан-ацетат металу. Для створення більш ефективних МІ на основі кон'югованих

β -дикетонів синтез макроліганду здійснюється компенсаційним способом при співвідношенні комономерів, яке забезпечує відстань між хелатуючими групами в ~ 10 метиленових фрагментів.

8. Встановлено, що при синтезі гетерометалічних β d-ВП полімерів методом комплексоутворення в конкурентних умовах кількість того чи іншого металу обумовлена стійкістю хелатних фрагментів, яка залежить від природи металу і є близькою до ряду Вільямса-Ірвінга: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Розроблений принципово новий підхід для отримання гетерометалічних β d-ВП, який являє собою комбінацію методів (ко)полімеризації та комплексоутворення, що дозволяє ефективно керувати кількістю β -дикетонатів певних металів.
9. Будова β d-ВП полімерів, синтезованих різними способами, встановлена на основі молекулярно-вагових і реологічних характеристик та методу МКРРП. Металополімери, отримані (ко)полімеризацією та комплексоутворенням з Mn^{3+} мають розгалуження, тоді як комплексоутворення з Mn^{2+} приводить до утворення полімерів більш компактної будови, що містять петлі невеликих розмірів.
10. Тепло-фізичні та термогравіметричні властивості β d-ВП суттєво відрізняються від зразків немодифікованих матриць, отриманих за допомогою ПБ: температура склування та стійкість до термоокиснювальної деструкції, незалежно від способу модифікації, мають тенденцію до зростання, хоча енергетична картина розкладу є індивідуальною і залежить від способу введення хелату в ланцюг.
11. Комплексоутворення ненасичених β -дикетонів, попередньо іммобілізованих на ПС та ПММА матрицях, з іонами деяких лантанідів викликає люмінесценцію, яка є найбільш інтенсивною у випадку іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} . Полімерні хелати на основі МГД є більш ефективними люмінофорами порівняно з аналогами, отриманими із некон'югованих β d. Серед останніх найкраща здатність до люмінесценції притаманна сполукам, що мають розгалужену будову; ПММА матриця забезпечує кращі люмінесцентні властивості порівняно з ПС.
12. ПС та ПММА, модифіковані β -дикетонатами різних металів виявляють бактеріцидну активність по відношенню до *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *M. luteus* та фунгіцидну активність до дріжджеподібного грибка *Candida albicans*. При цьому вибірковість дії суттєво залежить від природи та кількості металохелатних фрагментів, полімерної основи та методу отримання β d-ВП. Отримані результати можуть бути використані для цілеспрямованого синтезу універсальних протимікробних матеріалів широкого спектру дії.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бутова Т.Д., Манаева Т.И. Синтез сополимеров непредельных β -дикетонатов со стиролом и метилметакрилатом. Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 2. С. 279-283. DOI: 10.1023/A:1024610930973. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання час-

тини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті) (**Scopus**).

2. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н. *Винил- β -дикетонаты кобальта (II) - полифункциональные компоненты радикальной полимеризации*. Питання хім. та хімічн. технолог. 2003. № 6. С. 111-115. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, написання статті).
3. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.** *β -Дикетоны и их комплексы с переходными металлами как компоненты полимеризационных процессов*. Вісник ОНУ. Хімія. 2003. Т. 8, № 3. С. 67-90. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів).
4. **Шевченко О.В.**, Мамонтов В.П., Краснова Е.А., Волошановский И.С. *Термическая устойчивость винил- β -дикетонатов Cu(II), Ni(II), Co(II) в твердой фазе и в растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2003. Т. 8, № 8. С. 159-168. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, синтезі об'єктів дослідження, інтерпретація, обговорення й узагальнення результатів, написання статті).
5. Зуб В.Я., Бережницкая А.С., Савченко И.А., Волошановский И.С., Гудич И.И., Мазуренко Е.А., **Шевченко О.В.** *Синтез и полимеризация непредельных β -дикетонатов кобальта*. Координационная химия. 2004. Т. 30, № 10. С. 753-757. DOI: 10.1023/W:RUCO.0000043895.61512.77 (Особистий внесок здобувача: участь у синтезі вихідних об'єктів та обговоренні результатів) (**Scopus**).
6. **Шевченко О.В.**, Цымбалюк К.К., Петрова Е.В., Волошановский И.С. *Влияние валентного состояния кобальта на иницирующую активность ацетилацетонатов при полимеризации стирола и метилметакрилата*. Вісник ОНУ. Хімія. 2004. Т. 9, № 7. С. 182-191. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, плануванні та виконанні експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, написання статті)
7. Бербат Т.И., **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С. *Медные комплексы винил- β -дикетонатов в процессах радикальной полимеризации*. Вісник ОНУ. Хімія. 2005. Т. 10, № 1. С. 64-71. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, плануванні експерименту, інтерпретації та узагальненні результатів)
8. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Петрова Е.В., Бербат Т.И. *Получение разветвленного полиметилметакрилата при использовании макроинициаторов на основе 3-аллилпентан-2,4-дионата кобальта*. Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 3. С. 479-483. DOI: 10.1007/s11167-005-0321-0. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, написання статті) (**Scopus**).
9. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Бербат Т.И. *Влияние винил - β -дикетонатов переходных металлов на радикальную полимеризацию*. Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 4. С. 669-673. DOI: 10.1134/S1070427206040306. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання експериментальної роботи, обговорення й узагальненні результатів, написання статті) (**Scopus**).

10. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата*. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 9. С. 1573-1578. DOI: 10.1134/S0965545X06090045. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконанні частини експериментальної роботи, обговоренні й узагальненні результатів, написання статті) (**Scopus**).
11. **Шевченко О.В.**, Бербат Т.И., Буренкова Е.В., Захария А.Н. *β -Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов*. Вісник ОНУ. Хімія. Т. 11, № 1-2. 2006. С. 106-111. (Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, написання статті).
12. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Бербат Т.И., Волошановский И.С. *Зависимость реакционной способности винил- β -дикетонатов от строения металла и природы лиганда в радикальной полимеризации*. Питання хім. та хімічн. технолог. 2007. № 1. С.89-92. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, виконання експериментальної роботи, обговоренні й узагальненні результатів, написання статті).
13. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Бербат Т.И. *Термоокислительная деструкция полиметилметакрилатов, содержащих в цепи β -дикетонатные фрагменты*. Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 7. С. 1163-11167. DOI: 10.1134/S1070363208070190. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання, синтезі об'єктів дослідження, обговоренні й узагальненні результатів) (**Scopus**).
14. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Иницирующие системы бензоилпероксид – винил- β -дикетонаты кобальта (II) при полимеризации стирола и метилметакрилата*. Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 6. С. 995-998. DOI: 10.1134/S1070427208060219. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні та плануванні завдання, виконання частини експериментальної роботи, обговоренні й узагальненні результатів) (**Scopus**).
15. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Синтез макрохелатов с β -дикетонатными фрагментами*. Вісник ОНУ. Хімія. Т. 14, № 4. 2009. С. 119-126. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні та плануванні завдання, розробці методики синтезу, виконанні експериментальної роботи, обговоренні й узагальненні результатів, написання статті).
16. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Влияние конверсии на иницирующую активность и молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II)*. Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 2. С. 303-307. DOI: 10.1134/S1070427210020229. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання та плануванні експерименту, виконанні частини експериментальної роботи, обговоренні й узагальненні результатів, написання статті) (**Scopus**).
17. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Комплексообразование-способ синтеза макроинициаторов, содержащих в цепи фрагменты β -дикетоната кобальта*. Питання хім. та хімічн. технолог. 2010. № 5. С. 31-34.

(*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, розробка методики синтезу, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*).

18. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II)*. Полімерний журнал. 2011. Т. 33, № 1. С. 76-81. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).
19. Волошановский И.С., Зинченко О.Ю., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Бактерицидные свойства полимерных пленок с β -дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам*. Вісник ОНУ. Хімія. 2011. Т. 16, № 4. С. 50-56. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, підготовка об'єктів дослідження, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).
20. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Гомза Ю.П., Буренкова Е.В. *Зависимость структурных особенностей полимерных β -дикетонатов кобальта от способа их получения*. Полімерний журнал. 2012. Т. 34, № 2. С. 148-154. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, синтез об'єктів дослідження, участь у обговоренні й узагальненні результатів, написання статті*).
21. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, иницизированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 18-25. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдання та плануванні експерименту, виконанні частини експериментальної роботи, обговоренні й узагальненні результатів, написання статті*).
22. **Shevchenko O.V.**, Zinchenko O.Yu., Voloshanovsky I.S., Burenkova K.V. *Effect of some metal β -diketonates on the bactericidal activity of polymer films against gram-positive microorganisms*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 4. С. 42-48. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, підготовка об'єктів дослідження, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*).
23. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницизированной метакрилоилацетонатом кобальта (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 2. С. 49-56. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*).
24. Счастливец А.С., **Шевченко О.В.**, Захария А.Н., Волошановский И.С. *Оптимизация метода получения биметаллического макрокомплекса с фрагментами β -дикетонатов Mn (II) и Cu (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 2. С. 33-43. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).
25. Voloshanovsky I., **Shevchenko O.**, Schastlyvets A., Burenkova K. *Synthesis of heterometal copolymer complexes with fragments of Mn(II) and Zn(II) β -diketonates*. Chemistry and Chemical Technology. 2014. Vol. 8, № 3. P. 317-321. DOI:

- 10.23939/chcht08.03.317. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, виконання частини експериментальної роботи обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*) (**Scopus**).
26. Мешкова С.Б., **Шевченко О.В.**, Руденко Т.П., Волошановский И.С., Антонович В.П. *Синтез и спектрально-люминесцентные свойства соединений Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с сополимерами 5-метил-5-гексен-2,4-диона и стирола*. Український хімічний журнал. 2014. Т. 80, № 9. С.26-31. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, синтез об'єктів дослідження, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).
27. **Shevchenko O.**, Schastlyvets A., Burenkova K., Voloshanovsky I. *Synthesis and initiating activity Co(II)-Mn(II) bimetallic macroinitiators of β -diketonate type*. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. Vol. 9, № 4. P. 453-458. DOI: 10.23939/chcht09.04.453. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*) (**Scopus**).
28. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Полимеризация в растворах как способ оптимизации синтеза β -дикетонатных макроинициаторов на основе полиметилметакрилата*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 3. С. 58-66. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.3(59).79589. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*).
29. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Горохова А.А. *Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии 5-метил-5-гексен-2,4-дионата марганца (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 3. С. 53-62. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.3(63).109389 (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, обговорення й узагальнення результатів, написання статті*).
30. Коваленко В.Ю., **Шевченко О.В.**, Мешкова С.Б., Антонович В.П., Дога П.Г., Малинка Е.В. *Люминесценция соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} с сополимерами на основе полиметилметакрилата и винил- β -дикетонатов*. Український хімічний журнал. 2017. Т. 83, № 9. С. 40-46. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, синтез об'єктів дослідження, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*).
31. Мешкова С.Б., **Шевченко О.В.**, Коваленко В.Ю., Дога П.Г., Городнюк В.П. *Влияние природы полимерной матрицы на люминесценцию комплексов Tb(III) с сополимерными β -дикетонами*. Координационная химия. 2018. Т. 44, № 1. С. 79-84. DOI: 10.1134/S1070328418020070. (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експерименту, синтез об'єктів дослідження, обговорення й узагальнення результатів, участь у написанні статті*) (**Scopus**).
32. **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В. *Термогравіметричні дослідження полістиролу, який модифікований 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом кобальту*. Вісник ОНУ. Хімія. 2020. Т. 25, № 1. С. 54-64. DOI: 10.18524/2304-0947.2020.1(73).198314 (*Особистий внесок здобувача: формулювання завдання та планування експери-*

менту, синтез об'єктів дослідження, обговорення й узагальнення результатів, написання статті).

33. Волошановський І., **Шевченко О.В.** *Металокомплексні ініціатори радикальної полімеризації на основі вініл- β -дикетонатів перехідних металів*. Збірник наук. праць ІХ наукової конференції "Львівські хімічні читання-2003". Львів, 21-23 травня. 2003. С. Ф2. (заочна участь).
34. Voloshanovsky I., **Shevchenko O.** *Synthesis of macroinitiators with β -diketonate groups and their application*. Abstracts of 10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes. Moscow, 18-23 may 2003. P.119. (заочна участь)
35. **Shevchenko O.V.**, Burenkova E.V., Berbat T.I. *Macroinitiators on the base of styrene and 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate cobalt (II)*. Abstracts of International conference "Polymers in XXI century". Kyiv, 27-30 october 2003. P. 67. (очна участь)
36. Voloshanovsky I.S., **Shevchenko O.V.** *Inimers based on the cobalt (II) vinyl- β -diketonates*. Abstracts of International conference "Polymers in XXI century". Kyiv, 27-30 october 2003. P. 84. (очна участь)
37. Voloshanovsky I., **Shevchenko O.**, Burenkova K., Krasnova E. *The inhibiting effect of both β -diketones and their metal complexes in the processes of radical polymerization*. Abstracts of III Polish-Ukrainian conference «Polymers of special applications». Radom, Poland, 15-18 june 2004. P.21. (заочна участь)
38. **Shevchenko O.**, Voloshanovsky I., Berbat T., Petrova K. *Influence of both the ligand structure and metal nature in the vinyl- β -diketonates on their reactivity in the radical polymerization*. Abstracts of III Polish-Ukrainian conference «Polymers of special applications». Radom, Poland, 15-18 june 2004. P.19-20. (заочна участь)
39. **Shevchenko O.**, Voloshanovsky I. *Macroinitiators of the β -diketonate type for the obtaining of both grafted and expanded side chain polymers*. In : Abstracts book of World Polym. Congress «MACRO 2004». 40-th Internat. Symp. on Macromolecules. Paris, France, July 4 - 9, 2004. P.243-244. (заочна участь)
40. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Петрова Е.В., Манаєва Т.І. *Кинетические особенности радикалообразования и полимеризации с участием β -дикетонатом переходных металлов*. Матеріали Міжнародної конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії”. Донецьк, 30 серпня - 02 вересня 2004, С. 129. (заочна участь)
41. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В., Бербат Т.І. *Синтез розгалужених та зшитих полімерів при ініціюванні метакрилоїлацетонатом кобальту (II)*. Збірник тез доповідей III науково-технічної конференції „Поступ в нафтогазо-переробній і нафтохімічній промисловості”. Львів, 14-16 вересня 2004. С. 298. (очна участь)
42. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Бербат Т.І., Краснова Е.А. *Макроініціатори на основі винил- β -дикетонатом меду (II)*. Тези доповідей XX Української конференції з органічної хімії. Частина I. Одеса, 20-24 вересня 2004. С.146. (очна участь)
43. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Петрова Е.В., Бутова Т.Д. *Синтез макроініціаторов реакцией комплексообразования полимерных лигандов с солями переходных металлов*. Тези доповідей XX Української конференції з органічної хімії. Частина I. Одеса, 20-24 вересня 2004. С.145. (очна участь)

44. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В., Бербат Т.І. *Макроініціатори на основі вінілових мономерів та 5-метил-5-гексен-2,4-діонату кобальту (II)*. Тези доповідей X Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 12-14 жовтня 2004. С. 16. (заочна участь)
45. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Петрова К.В., Мазуренко Г.А. *Дослідження ініціюючої дії 3-алілпентан-2,4-діонату кобальту (II) при полімеризації вінілових мономерів у розчинах*. Тези доповідей X Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 12-14 жовтня 2004. С. 195. (заочна участь)
46. **Шевченко О.В.**, Петрова К.В., Волошановський І.С. *Дослідження комплексоутворення полімерних лігандів, які містять β -дикетонатні фрагменти*. Збірник наук. праць X наукової конференції “Львівські хімічні читання-2005”. Львів, 25-27 травня 2005. С. Ф10. (заочна участь)
47. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Бербат Т.І. *Вініл- β -дикетонати перехідних металів як інгібітори радикальної полімеризації*. Збірник наук. праць X наукової конференції “Львівські хімічні читання-2005”. Львів, 25-27 травня 2005. С.Ф9. (заочна участь)
48. **Шевченко О.В.**, Цымбалюк К.К., Бербат Т.І., Волошановський І.С. *Особенности полимеризации виниловых мономеров, иницированной ацетилацетонатами кобальта (II) и кобальта (III)*. Тезисы XXII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Кишинев, 20-24 июня 2005. С.554. (заочна участь)
49. Bulavka V.N., Volochanovsky I.S., **Shevchenko O.V.** *Synthesis of polymer-bonded silver, copper and palladium β -diketonates as arylation catalysts*. Тезисы XXII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Кишинев, 20-24 июня 2005. С.225. (заочна участь)
50. **Shevchenko O.V.**, Burenkova E.V., Volochanovsky I.S. *Obtaining of the crest like polymers at the usage of macroinitiators based on styrene and 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate of cobalt (II)*. Abstracts of European Polymer Congress-2005. Moskow, 27 june – 01 jule 2005. P. 112. (заочна участь)
51. **Shevchenko O.V.**, Burenkova K.V., Voloshanovsky I.S. *Initiating and inhibiting functions of β -diketonates in radical polymerization*. Тези доповідей IV Українсько-польської конференції «Полімери спеціального призначення». Дніпропетровськ, 11-14 вересня 2006. С. 29. (очна участь)
52. Verbat T.I., **Shevchenko O.V.**, Voloshanovsky I.S. *The stabilization to thermooxidation of polymethylmethacrylates containing β -diketonate groups*. Тези доповідей IV Українсько-польської конференції «Полімери спеціального призначення». Дніпропетровськ, 11-14 вересня 2006. С. 40. (очна участь)
53. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.** *3-Алілпентан-2,4-діонат кобальту (II) – активатор радикального розкладу бензоїлпероксида*. Збірник наук. праць XI наукової конференції “Львівські хімічні читання-2007”. Львів, 30 травня – 01 червня 2007. С.О5. (заочна участь)
54. **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В. *Вініл- β -дикетонати Co (II), Ni (II), Cu (II) у радикальних процесах*. Збірник наук. праць XI наукової конференції “Львівські хімічні читання-2007”. Львів, 30 травня – 01 червня 2007. С.О6. (заочна участь)

55. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Изучение валентных превращений Co(II)→Co(III) в процессе полимеризации метилметакрилата*. Тезисы XXIII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Одесса, 04-07 сентября 2007. С.350-351. (очна участь)
56. Bulavka V.N., Volochanovsky I.S., **Shevchenko O.V.** *Synthesis of 5-methyl-5-hexene-2,4-dione-methylmetacrylate 1:2 copolymer-bonded silver, copper and palladium β -diketonate complexes*. Тезисы XXIII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Одесса, 04-07 сентября 2007. С. 317. (очна участь)
57. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В. *Термогравіметричні дослідження зразків поліметилметакрилату з фрагментами β -дикетонату кобальту у макромолекулах*. Збірник тез доповідей IV науково-технічної конференції „Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”. Львів, 11-14 вересня 2007. С. 94-95. (очна участь)
58. Буренкова К.В., **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С. *Прищеплена полімеризація метилметакрилату на полістирол, якій містить β -дикетонатні фрагменти*. Тези доповідей XI Української конференції з високомолекулярних сполук. Дніпропетровськ, 01-05 жовтня 2007. С. 85. (очна участь)
59. **Shevchenko O.V.**, Burenkova K.V. *The alternative method for the synthesis of the β -diketonate type macroinitiators*. Abstracts of V Polish-Ukrainian Conference “Polymers of special applications”. Radom, Poland, 17 - 19 June 2008. P.105. (очна участь)
60. Voloshanovsky I.S., **Shevchenko O.V.**, Burenkova K.V. *The initiating activity of macroinitiators based on 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate of cobalt (II) obtained under different conditions*. Abstracts of V Polish-Ukrainian Conference “Polymers of special applications”. Radom, Poland, 17 - 19 June 2008. P. 106. (очна участь)
61. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В. *Дериватографічне дослідження полістиролів, які містять фрагменти 5-метил-5-гексен-2,4-діонату кобальту*. Збірник тез доповідей V науково-технічної конференції „Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”. Львів, 09-12 червня 2009. С. 206-207. (очна участь)
62. **Шевченко О.**, Зінченко О., Буренкова К., Волошановський І. *Антимікробна дія полімерів, які містять у макромолекулі β -дикетонатні фрагменти кобальту, міді, срібла*. Збірник наук. праць XII наукової конференції “Львівські хімічні читання-2009”. Львів, 01-04 червня 2009. С. ОБ46. (очна участь)
63. Волошановський І., **Шевченко О.**, Буренкова К. *Особливості полімеризації метилметакрилату, яка ініційована 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом кобальту у розчинах*. Збірник наук. праць XII наукової конференції “Львівські хімічні читання-2009”. Львів, 01-04 червня 2009. С. ОБ53. (очна участь)
64. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Счастливец А.С. *Синтез сополимерных гетерометаллических макрохелатов*. Abstracts of VI Polish-Ukrainian scientific conference “Polymers of special applications”. Dnepropetrovsk, Ukraine, 20-23 September 2010. P. 26. (очна участь)
65. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Буренкова Е.В., Солонченко О.В. *Оптимизация метода синтеза макрохелатов, содержащих β -дикетонатные фраг-*

- менты. Abstracts of VI Polish-Ukrainian scientific conference "Polymers of special applications". Dnepropetrovsk, Ukraine, 20-23 September 2010. P.25. (очна участь)
66. Волошановський І.С., Шевченко О.В., Буренкова К.В., Зінченко О.Ю. Синтез бактерицидних полімерних матеріалів на основі 5-метил-5-гексен-2,4-діонатів металів. Тези доповідей XXII Української конференції з органічної хімії. Ужгород, 20-25 вересня 2010. С. 380. (заочна участь)
67. Шевченко О.В., Гомза Ю.П., Буренкова К.В., Волошановський І.С. Дослідження структури макрохелатів з β -дикетонатними фрагментами. Тези доповідей XII Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 18-21 жовтня 2010. С. 75. (очна участь)
68. Волошановський І.С., Шевченко О.В., Буренкова К.В. Деякі аспекти використання вініл- β -дикетонів та їх металокомплексів в процесах радикальної полімеризації. Тези доповідей XII Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 18-21 жовтня 2010. С. 74. (очна участь)
69. Волошановський І., Шевченко О., Буренкова К. Інгібіруюча дія вініл- β -дикетонів при полімеризації стиролу та метилметакрилату. Збірник наук. праць XIII наукової конференції "Львівські хімічні читання-2011". Львів, 28 травня – 01 червня 2011. С. Ф8. (очна участь)
70. Shevchenko O.V., Voloshanovsky I.S., Burenkova K.V. Use of vinyl- β -diketones and their metal complexes for the modification of polymers. Abstracts of VII Polish-Ukrainian Conference "Polymers of special applications". Radom, Poland, 24-27 September 2012. P. 65. (очна участь)
71. Schastlivets A.S., Voloshanovsky I.S., Shevchenko O.V. Development of optimal methods for the synthesis of heterometallic complexes of β -diketonate type. Abstracts of VII Polish-Ukrainian Conference "Polymers of special applications". Radom, Poland, 24-27 September 2012. P. 64. (очна участь)
72. Шевченко О., Счастливец А., Сліденко І., Волошановський І. Кінетичні особливості полімеризації стиролу при ініціюванні сумішшю ненасичених β -дикетонатів марганцю (II) та кобальту (II). Збірник наук. праць XIV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2013". Львів, 26-29 травня 2013.-С.Ф9. (заочна участь)
73. Счастливец А.С., Шевченко О.В., Сліденко И.В., Гоменюк И.Н. Ингибирующее влияние винил- β -дикетоната меди при получении биметаллических макрокомплексов меди и марганца методом сополимеризации. Матеріали VI Міжнародної конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії”. Донецьк, 09-12 вересня 2013, С. 105. (заочна участь)
74. Счастливец А.С., Шевченко О.В., Волошановський І.С. Синтез біметалічних полімерних комплексів, які містять фрагменти β -дикетонатів мангану та цинку. Тези доповідей XIII Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 07-10 жовтня 2013. С. 345. (очна участь)
75. Шевченко О.В., Счастливец А.С., Волошановський І.С. Синтез и иницирующая активность гетерометаллических макрохелатов на основе β -дикетонатов кобальта и марганца. Тези доповідей XIII Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 07-10 жовтня 2013. С. 344. (очна участь)

76. **Шевченко О.В.**, Мешкова С.Б. Руденко Т.П., Волошановский И.С. *Люминесцентные свойства соединений Tb(III), Dy(III) и Tm(III) с сополимерами метакроилацетона и стирола*. Тези доповідей XIX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 07-11 вересня 2014. С. 56. (очна участь)
77. **Shevchenko O.V.**, Schastlivets A.S., Voloshanovsky I.S. *Effect of method of synthesis of bimetallic macroinitiators based on both cobalt and manganese β -diketonates on their initiating activity*. Abstracts of VIII Ukrainian-Polish Conference "Polymers of special applications". Bukovel, Ukraine, 01-04 Octobre 2014. P. 111-112. (очна участь)
78. Burenkova K.V., Schastlivets A.S., **Shevchenko O.V.**, Voloshanovsky I.S. *Using of complexation method for obtaining of bimetallic macrocomplexes, containing Mn-Co, Mn-Cu, Mn-Zn β -diketonates*. VIII Ukrainian- Polish Conference "Polymers of special applications". Abstracts. Bukovel, Ukraine, 01-04 Octobre 2014. P. 20. (очна участь)
79. Горохова А., **Шевченко О.**, Буренкова К., Волошановський І. *Стійкість до термоокислювальної деструкції полімерних біметалічних комплексів стирола з вініл- β -дикетонатами кобальту та марганцю*. Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2015". Львів, 24-27 травня 2015. С. Ф12. (заочна участь)
80. **Шевченко О.**, Коваленко В., Мешкова С. *Синтез і люмінесценція комплексів европія (III) з кополімерами 5-метил-5-гексен-2,4-діону і метилметакрилату*. Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2015". Львів, 24-27 травня 2015. С. Ф13. (заочна участь)
81. **Шевченко О.**, Прозоркевич Т., Зінченко О., Буренкова К., Волошановський І. *Фунгіцидна активність кополімерних плівок, які містять в макромолекулах β -дикетонатні фрагменти металів*. Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2015". Львів, 24-27 травня 2015. С. О9. (заочна участь)
82. Буренкова К.В., **Шевченко О.В.**, Зінченко О.Ю. *Створення антимікробних матеріалів шляхом модифікації полістиролу вініл- β -дикетонатами металів*. Тези доповідей XXIV Української конференції з органічної хімії. Полтава, 19-23 вересня 2016. С. 266. (заочна участь)
83. **Шевченко О.**, Прозоркевич Т., Буренкова К. *Особливості радикальної полімеризації стирола в присутності ацетилацетонату марганцю (II)*. Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2017". Львів, 28-31 травня 2017. С. Ф 6. (заочна участь)
84. Горохова А., Буренкова К., **Шевченко О.** *Кінетичні особливості полімеризації метилметакрилату під дією 5-метил-5-гексен-2,4-діонату марганцю (II)*. Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2017". Львів, 28-31 травня 2017. С. Ф 7. (заочна участь)
85. **Шевченко О.В.** *Синтез та властивості полімерних матеріалів з β -дикетонатними групами*. Тези доповідей XIV Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 15-18 жовтня 2018. С. 324-326. (очна участь)
86. Буренкова К.В., **Шевченко О.В.**, Лисенко А.Д. *Вплив деяких чинників на хелатоутворення 5-метил-5-гексен-2,4-діону, іммобілізованого на поліметилмета-*

крилатній матриці. Тези доповідей XIV Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 15-18 жовтня. 2018. С.327-329. (очна участь)

87. **Шевченко О.В.**, Кічук Н.М., Буренкова К.В. *Модифікація полістиролу 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом міді (II) різними способами*. Збірник наукових праць XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання-2019”. Львів, 2-5 червня 2019. С. 391. (заочна участь)

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Патент України на корисну модель UA 133981, МПК C08F2/02, C08F2/112, C08F4/28. *Спосіб отримання розгалуженого полістиролу*. Шевченко О.В., Буренкова К.В. № u201812021; заявл. 05.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. (Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).
2. Патент України на корисну модель UA 136108, МПК C08F4/28, C08F 297/06, C08F 293/00. *Отримання металокомплексних макроініціаторів β-дикетонатного типу*. Шевченко О.В., Буренкова К.В. № u201812870; заявл. 26.12.2018; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15. (Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).

АНОТАЦІЯ

Шевченко О.В. Модифікація вінілових полімерів ненасиченими β-дикетонатами металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Дисертацію присвячено розробці наукових та практичних основ модифікації вінілових полімерів на основі стирола та метилметакрилату ненасиченими β-дикетонатами металів шляхом їх хімічної іммобілізації на полімерних матрицях. В роботі дослідженні закономірності здійснення декількох способів синтезу моно- та гетерометальних β-дикетонатвмісних полімерів. Вивчений вплив методу модифікації на структуру продуктів, що утворилися, а також їх молекулярно-вагові, реологічні, теплофізичні та термогравіметричні властивості.

У роботі показано, що включення ненасичених β-дикетонатів перехідних металів до складу традиційних полімерів перетворює їх на макроініціатори, на основі чого можлива подальша модифікація таких матеріалів, шляхом прищеплення до них того самого або іншого за природою мономера. При цьому можна здійснювати дизайн розгалужених макромолекул з регульованою кількістю та довжиною розгалужень. Показано, що іммобілізація β-дикетонатів перехідних металів на полімерних матрицях надає їм бактерицидних на фунгіцидних властивостей по відношенню до деяких мікроорганізмів, а включення хелатів з деякими рідкісноземельними металами - здатність проявляти люмінесценцію, що відкриває широкі перспективи практичного використання β-дикетонатвмісних полімерних матеріалів.

Ключові слова: ненасичені β -дикетонати, модифікація, полістирол, поліметилметакрилат, радикальна кополімеризація, комплексоутворення, макроініціатори, розгалужені полімери, прищеплені блоккополімери, бактеріциди, люмінесценція.

АННОТАЦІЯ

Шевченко О.В. Модифікація винилових полімерів ненасиченими β -дикетонатами металів. – Рукопись.

Дисертація на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2020.

Диссертация посвящена разработке научных и практических основ модификации виниловых полимеров на основе стирола и метилметакрилата ненасыщенными β -дикетонатами металлов, путем их химической иммобилизации на полимерных матрицах. В работе исследованы закономерности осуществления нескольких способов синтеза моно- и гетерометалльных β -дикетонатсодержащих полимеров. Изучено влияние метода модификации на структуру образующихся полимеров и их молекулярно-массовые, реологические, теплофизические и термогравиметрические свойства.

В работе показано, что включение ненасыщенных β -дикетонатов переходных металлов в состав традиционных полимеров превращает их в макроинициаторы, на основе чего возможна дальнейшая модификация таких материалов путем прививки к ним иного по природе или того же мономера. При этом можно осуществлять дизайн разветвленных макромолекул с регулируемым количеством и длиной разветвлений. Показано, что иммобилизация β -дикетонатов переходных металлов на полимерных матрицах придает им бактерицидные и фунгицидные свойства по отношению к некоторым микроорганизмам, а включение хелатов с некоторыми редкоземельными металлами – способность проявлять люминесценцию, что открывает широкие перспективы для практического использования β -дикетонатсодержащих полимерных материалов.

Ключевые слова: ненасыщенные β -дикетонаты, модификация, полистирол, полиметилметакрилат, радикальная сополимеризация, комплексообразование, макроинициаторы, разветвленные полимеры, привитые блоксополимеры, бактеріциди, люмінесценція.

SUMMARY

Shevchenko O.V. Modification of vinyl polymers with unsaturated metal β -diketonates. –Manuscript.

Thesis for a scientific degree of the Doctor of Chemistry in the specialty 02.00.06 - Macromolecular Chemistry. – State higher education establishment «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2020.

The thesis is devoted to the development of scientific and practical principles of the modification of vinyl polymers based on styrene and methyl methacrylate with unsaturated metal β -diketonates, by their chemical immobilization on polymer matrices. The laws of the

implementation of two methods for the synthesis of mono- and heterometallic β -diketonate-containing polymers were studied, namely radical copolymerization of unsaturated β -diketonates of transition metals with vinyl monomers and complex formation of metal salts with β -diketones previously immobilized on polymer matrices.

Using unsaturated transition metal β -diketonates in the radical polymerization of vinyl monomers, their multifunctional action as initiators, comonomers and inhibitors was established. These functions can be controlled using various concentrations, temperatures and donor additives. The presence of such an effect ensures the introduction of chelates into the polymer chain and causes the kinetics of radical polymerization to deviate from the classical dependences: the process rates have a nonlinear dependence on the concentration of β -diketonate, the orders of reaction for the chelate are less than 0,5, and the molecular masses increase proportionally with increasing polymerization rate. Depending on the nature of the metal, for each metal complex there is a certain boundary concentration, upon reaching which, inhibition begins to prevail over initiation, resulting in inhibition of the process. This fact limits the comonomer function of unsaturated β -diketonates and leads to the introduction of metal into the polymer in amounts of less than 1%. It was established that the inhibitory effect can be reduced by increasing the temperature, using donor solvents and an additional initiator – benzoyl peroxide.

Modification of polystyrenes (PS) and polymethyl methacrylates (PMMA) by complexation of metal salts with copolymer β -diketones as macromolecular ligands leads to the production of β -diketonate-containing polymers with a metal content of up to 2%. At the same time, factors affecting the number of chelate groups in the polymer are: the nature of the solvent, matrix, acidols and their concentration. It was found that the most effective chelation occurs with the participation of the 1,4-dioxane - metal acetate system. In the case of using conjugated β -diketones for obtaining a macromolecular ligand, it is necessary to use a compensation copolymerization method to more evenly distribute chelating groups in the chain, while the volume ratio of vinyl β -diketone: vinyl monomer should not be large (1:30). In this case, macromolecular chelates are formed according to the intramolecular type; with an increase in the amount of the β -diketone component, polymeric β -diketonates of divalent metals have an intermolecular type structure, and the proportion of mixed-ligand complexes in the reaction products increases. In the synthesis of heterometallic metal polymers under conditions of competitive complexation, the amount of a metal depends on its nature and is close to the Williams-Irving series: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, which can be used to obtain selective polymer sorbents. For more effective regulation of the amount of metals, a fundamentally new method for the synthesis of bimetallic polymer β -diketonates has been developed, which is a combination of copolymerization and complexation methods.

Based on the study of molecular mass, rheological characteristics, as well as the results of the small-angle scattering of X-rays, the structure of β -diketonate-containing polymers is established. It was shown that products obtained by copolymerization and complexation with Mt^{3+} ions have branches, and complexation with Mt^{2+} leads to the formation of polymers having small loop sizes. The topology of metal polymers is reflected in their thermophysical and thermogravimetric properties. The glass transition temperature

and resistance to thermal oxidative degradation increase regardless of the modification method.

PS and PMMA containing mono- and bimetallic β -diketonates of Co and Mn are effective macroinitiators of radical polymerization based on which further modification of vinyl polymers is possible by grafting a matrix monomer or a monomer of a different nature onto them with the formation of homo- or block copolymers with a branched chain structure. This opens up opportunities for the implementation of the macromolecular design of grafted polymers with an adjustable number and length of grafts.

The complexation of β -diketones immobilized on PS and PMMA matrices with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions is accompanied by intense luminescence, that shows their prospects for the manufacture of various elements of electroluminescent devices. Vinyl polymers modified with transition metal β -diketonates exhibit bactericidal and fungicidal activity against certain microorganisms, such as *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *M. luteus* and *Candida albicans*, which can be used to prepare universal antimicrobial polymeric materials with a wide spectrum of action.

Key words: unsaturated β -diketonates, modification, polystyrene, polymethyl methacrylate, radical copolymerization, complexation, macroinitiators, branched polymer, grafted block copolymers, bactericides, luminescence.