

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І.І. МЕЧНИКОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШЕВЧЕНКО ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 54-126:66.095.26]:54-386:66-922.3(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
МОДИФІКАЦІЯ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНИМИ
 β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕТАЛІВ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук
02 - Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеню доктора хімічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Шевченко О.В.)

Науковий консультант: Сухий Костянтин Михайлович, доктор технічних наук, професор.

Одеса — 2020

АНОТАЦІЯ

Шевченко О.В. Модифікація вінілових полімерів ненасиченими β -дикетонатами металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова МОН України, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України, Дніпро, 2020.

Дисертацію присвячено розробці наукових та практичних основ модифікації вінілових полімерів на основі стиролу та метилметакрилату ненасиченими β -дикетонатами металів шляхом їх хімічної іммобілізації на полімерних матрицях. В роботі дослідженні закономірності здійснення двох способів синтезу моно- та гетерометалічних β -дикетонатвмісних полімерів: радикальна кополімеризація ненасичених β -дикетонатів перехідних металів з вініловими мономерами та комплексоутворення солей металів з β -дикетонами, попередньо іммобілізованими на полімерних матрицях. Для гетерометалічних полімерів β -дикетонатного типу в роботі запропонований принципово новий підхід до синтезу, який включає застосування комбінації двох вищезазначених способів.

У роботі використали ненасичені β -дикетони та їх хелати з Cu(II), Ni(II), Co(II) з алільним замісником в α -положенні β -дикетонатного циклу: 7-октен-2,4-діон (ОД); 1,1,1-трифлуор-7-октен-2,4-діон (ТОД); 1-феніл-6-гептен-1,3-діон (ФГД); з алільним замісником у γ -положенні β -дикетонатного циклу: 3-алілпентан-2,4-діон (АПД); 3-аліл-1,1,1-трифлуорпентан-2,4-діон (АТПД); 2-аліл-1-фенілбутан-1,3-діон (АФБД), а також 5-метил-5-гексен-2,4-діон (МГД) та його металокомплекси з Cu(II), Mn(II), Co(II), Zn(II), Fe(III) в яких подвійний зв'язок у складі ліганду кон'югований з хелатним циклом.

При застосуванні ненасичених β -дикетонатів перехідних металів у радикальній (ко)полімеризації вінілових мономерів всебічно досліджена їх поліфункціональна дія як ініціаторів, комономерів та інгібіторів. Керування цими

функціями можна здійснювати змінюючи умови реакції: концентрацію хелату, температуру, використання донорних розчинників та додаткового ініціатору. Наявність такої дії забезпечує входження хелатів у полімерний ланцюг і обумовлює відхилення кінетики радикальної полімеризації від класичних залежностей: швидкості процесу мають нелінійну залежність від концентрації β -дикетонату, порядки реакції за хелатом менші за 0,5, а молекулярні маси прямопропорційно збільшуються зі зростанням швидкості полімеризації. Залежно від природи металу для кожного металокомплексу існує певна гранична концентрація, після досягнення якої, інгібування починає переважати над ініціюванням, що призводить до гальмування процесу. Цей факт концентраційно обмежує комономерну функцію ненасичених β -дикетонатів і призводить до входження металу в полімер у кількостях менших 1%. Встановлено, що зменшити інгібуючу дію можна шляхом підвищення температури, використання донорних розчинників і додаткового ініціатора - пероксиду бензоїлу.

На прикладі хелатів Co(II) і Cu(II) показано, що алільні хелати забезпечують близькі швидкості полімеризації, а кінетична картина процесу відрізняється тільки при зміні мономера. Виняток становлять хелати, що містять $-\text{CF}_3$ -групу (ТОД-Mt, АТПД-Mt), вони виявляють найменшу активність як ініціатори та мономери. Вініл- β -дикетонати з кон'югованою системою зв'язків між лігандом і хелатним циклом (МГД-Mt(II)) мають підвищену мономерну дію, що призводить до значного збагачення полімерів металохелатними групами. Разом з тим, для таких хелатів виявлено збільшення інгібуючої дії за рахунок адитивного впливу радикалу ліганду і атому металу. У разі полімеризації метилметакрилату це призводить до істотного гальмування процесу в порівнянні зі стиролом. При підвищених концентраціях кобальтових металокомплексів $((0,5-2,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л) відбувається повне або часткове зшивання продуктів, якого можна уникнути, якщо процес проводити в розчинниках.

Модифікація полістиролу (ПС) і поліметилметакрилату (ПММА) шляхом комплексоутворення солей металів з кополімерними β -дикетонами як макромолекулярними лігандами призводить до отримання β -дикетонатвмісних

полімерів із вмістом металу до 2%. При цьому факторами, що впливають на число хелатних груп у полімері, є: природа розчинника, матриці, ацидосоли та їх концентрації. Знайдено, що найбільш ефективно хелатоутворення відбувається за участю системи 1,4-діоксан-ацетат металу. У разі використання кон'югованих β -дикетонів для отримання макромолекулярного ліганду, необхідно застосовувати *компенсаційний спосіб* кополімеризації для більш рівномірного розподілу хелатоутворюючих груп у ланцюзі, при цьому об'ємне співвідношення вініл- β -дикетон : вініловий мономер має бути невеликим (1:30). У цьому випадку макромолекулярні хелати утворюються за внутрішньомолекулярним типом. У разі збільшення кількості β -дикетонної складової - полімерні β -дикетонати двовалентних металів мають структуру міжмолекулярного типу, а частка змішанолігандних комплексів у продуктах реакції зростає.

Вищевказані способи були застосовані для синтезу гетерометалічних β -дикетонатвмісних полімерів. При цьому в методі кополімеризації виявлені наступні закономірності: інгібуюча складова збільшується у більшому ступені, ніж ініціююча і визначається сумарною кількістю металокомплексів у системі; швидкості полімеризації при дії суміші мають середнє значення між швидкостями індивідуальних ініціаторів, а основний внесок в її значення вносить хелат, що є меншим інгібітором. Кількість того чи іншого металу в полімері, незалежно від умов реакції, є прямопропорційною концентрації хелат-мономеру у вихідній суміші, що дозволяє легко регулювати співвідношення обох металів у кінцевому продукті, а також оцінити комономерну функцію в залежності від природи металу. Встановлено, що здатність до входження металохелату в полімерний ланцюг для комплексів МГД-Mt(II) збільшується в ряду: $Mn < Zn < Co \leq Cu$, що пояснюється акцепторним впливом металохелатного циклу на розкриття подвійного зв'язку, який в даному ряду є симбатним збільшенню електронегативності атому металу.

При синтезі гетерометалічних металополімерів в умовах послідовного і конкурентного комплексоутворення кількість того чи іншого металу залежить від констант стійкості полімерних β -дикетонатів і є близькою до ряду Вільямса-

Ірвінга: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, що може бути використано для отримання селективних полімерних сорбентів. Разом з тим, подібна особливість даного методу ускладнює контроль за співвідношенням двох металів у полімері і унеможливорює синтез металополімерів з близьким вмістом різних металів або з підвищеним вмістом менш стійкого металокомплексу.

Для більш ефективного регулювання кількості металів був розроблений принципово новий спосіб синтезу біметалевих полімерних β -дикетонатів, що представляє собою комбінацію методів кополімеризації і комплексоутворення. На першій стадії здійснюють потрібну кополімеризацію вінілового мономеру з ненасиченим β -дикетоном і хелатом металу 1. З отриманим продуктом проводять подальше комплексоутворення з сіллю металу 2. В результаті утворюється гетерометалічний полімер, з підвищеним вмістом металу, який бере участь на другій стадії синтезу, що відбувається як міжмолекулярна координація.

На основі вивчення молекулярно-масових, реологічних характеристик, а також результатів методу малокутового розсіювання рентгенівських променів і розрахунку фактору Зімма-Штокмайера, встановлено будову β -дикетонатвмісних полімерів, синтезованих різними способами. Показано, що використання ненасичених β -дикетонатів перехідних металів як поліфункціональних компонентів радикальної полімеризації приводить до отримання розгалужених гомополімерів. Їх можна отримувати в одну або дві стадії, з попереднім відокремленням матричного полімеру або без, відповідно. При цьому отримані металополімери матимуть різні молекулярно-масові характеристики. Продукти, синтезовані методом комплексоутворення з іонами Mt^{3+} , мають близьку за гетерогенністю структуру до полімерів, отриманих кополімеризацією, оскільки містять розгалуження, обумовлені взаємодією декількох макромолекул. Комплексоутворення з Mt^{2+} приводить до утворення полімерів, що мають петлі невеликих розмірів. Ці зразки за гетерогенністю є найбільш схожими з лінійним полістиролом, отриманим за допомогою традиційного радикального ініціатора - пероксиду бензоїлу.

Виявлено, що ПС і ПММА, що містять моно- і біметалічні β -дикетонати з Со і Mn є ефективними макроініціаторами (МІ) радикальної полімеризації, на основі яких можлива подальша модифікація вінілових полімерів, шляхом прищеплення до них матричного мономеру або мономеру іншої природи, з утворенням гомо- або блок-кополімерів із розгалуженою будовою ланцюгів. Це відкриває можливості для здійснення макромолекулярного дизайну прищеплених полімерів з регульованою кількістю і довжиною щеплень. Полімери, модифіковані ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів є новим типом МІ, вперше запропонованим в даній роботі. Вони мають ряд переваг у порівнянні з відомими раніше МІ на основі поліпероксидів: відсутність домішок гомополімеру, що прищеплюється, і безпекових проблем при використанні та зберіганні МІ β -дикетонатного типу.

Показано, що прищеплення на МІ β -дикетонатного типу блоків іншого мономеру здійснюється за рахунок металохелатних фрагментів, про що свідчить залежність швидкості і параметрів щеплення від вмісту металу в системі. Отже, довжину і кількість прищеплених блоків можна контролювати, регулюючи кількість металохелатних груп у ланцюзі МІ. При цьому для ефективного макроініціювання МІ необхідно відокремлювати при конверсіях не більше 15%, щоб уникнути участі β -дикетонатних груп у прищепленні базового мономеру і зберегти їх активними для другої стадії. Розрахунок середньої довжини щеплених ланцюгів ПММА до МІ на основі ПС і МГД-Со показав, що в результаті реакції утворюються полімери з гребенеподібною будовою.

При використанні біметалевих (Со-Mn) МІ їх поведінка у радикальній прищепленій полімеризації є подібною до дії суміші їх мономерних хелатів: збільшення вмісту більш активного металокомплексу в МІ прискорює процес прищеплення.

Топологія металополімерів відбивається на їх теплофізичних і термогравіметричних властивостях. Температура склування і стійкість до термоокислювальної деструкції зростають незалежно від способу модифікації. Наявність навіть невеликої кількості фрагментів β -дикетонатів металів дозволяє значно розширити температурний діапазон експлуатації таких матеріалів.

Початкова температура розкладання β -дикетонатвмісних полімерів збільшується на 20-40 °С, а кінцева - на 10-30 °С, при цьому спостерігається тенденція збільшення параметрів термодеструкції із зростанням кількості металофрагментів у ланцюзі. На прикладі ПММА, що містить АПД-Mt(II) (Mt = Cu, Co, Ni) показано, що природа металу мало позначається на температурних характеристиках. Основний вплив на термоокиснювальний розклад має кількість іммобілізованого хелату і структура полімеру.

Комплексоутворення ненасичених β -дикетонів, іммобілізованих на ПС і ПММА матрицях, з іонами Eu^{3+} і Tb^{3+} супроводжується інтенсивною люмінесценцією, що надає перспективи до використання подібних металополімерів для виготовлення різних елементів електролюмінесцентних пристроїв. Були встановлені оптимальні умови і закономірності в залежності від природи матриці, будови ненасичених β -дикетонів і їх кількості у вихідній комономерній суміші при синтезі макролігандів. Знайдено, що для інтенсивної люмінесценції об'єктів на основі алільних сполук потрібно використовувати більшу кількість кополімерного ліганду, ніж для полімерів на основі МГД. Залежність від природи замісника в дикетонах має вигляд: $-\text{CH}_3>-\text{CF}_3>-\text{C}_6\text{H}_5$, кополімери з положенням алільного замісника у γ -положенні є більш ефективними, ніж в α -. Люмінесценції також сприяє ПММА матриця і деякі донорні розчинники (ДМСО, ДМФА).

Вінілові полімери, модифіковані ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів, проявляють бактерицидну дію по відношенню до деяких мікроорганізмів: *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *M. luteus* та фунгіцидну активність по відношенню до дріжджеподібного грибка *Candida albicans*, що може бути використано для одержання на їх основі універсальних антимікробних матеріалів широкого спектру дії.

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

SUMMARY

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

Thesis for the doctor degree of chemistry by the specialty 02.00.06 - macromolecular chemistry. - I.I. Mechnikov Odesa National University, Ministry of Education and Science of Ukraine; SHEI «Ukrainian state university of chemical engineering» Ministry of Education and Science of Ukraine, 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 rules 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. For heterometallic polymers of the β -diketonate type, a fundamentally new approach to synthesis is proposed, including the use of a combination of the two methods described above.

The unsaturated β -diketones and their chelates with Cu(II), Ni(II), Co(II) with an allyl substituent in the α -position of the β -diketonate ring were used: 7-octene-2,4-dione (OD); 1,1,1-trifluoro-7-octene-2,4-dione (TOD); 1-phenyl-6-heptene-1,3-dione (FGD); with an allyl substituent at the γ -position of the β -diketonate ring: 3-allylpentane-2,4-dione (APD); 3-allyl-1,1,1-trifluoropentane-2,4-dione (ATPD); 2-allyl-1-phenylbutane-1,3-dione (APBD), as well as 5-methyl-5-hexene-2,4-dione (MHD) and its metal complexes with Cu(II), Mn(II), Co(II), Zn(II), Fe(III) in which the double bond of the ligand is conjugated with the chelate ring.

Using unsaturated transition metal β -diketonates in the radical (co)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.

It was demonstrated on the example of Co(II) and Cu(II) chelates, that allyl chelates provide similar rates of polymerization, and the kinetic picture of the process differs only when changing the monomer. The only exceptions are chelates containing –CF₃-substituent (TOD-Mt, ATPD-Mt), they exhibit the lowest activity as initiators and monomers. Vinyl- β -diketonates with a conjugated system of bonds between the ligand and the chelate ring (MHD-Mt(II)) have an increased monomeric function, which leads to a significant enrichment of polymers with metal chelate groups. At the same time an increase in the inhibitory effect was found for such chelates, due to the additive effect of the ligand radical and the metal atom. In the case of polymerization of methyl methacrylate, this leads to a significant inhibition of the process in comparison with styrene. Complete or partial crosslinking of the products occurs at increased concentrations of cobalt metal complexes ($(0,5-2,0) \cdot 10^{-2}$ mol/l), which can be avoided if the process is carried out in solvents.

Modification of polystyrenes (PS) and polymethyl methacrylates (PMMA) by complexation of metal salts with copolymer β -diketonates 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, acidosalts 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 the 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.

The above methods have been applied to the synthesis of heterometal β -diketonate-containing polymers. At the same time, the following regularities were revealed in the copolymerization method: the inhibiting component increases to a greater extent than the initiating component and is determined by the total number of metal complexes in the system; the polymerization rates under the action of the mixture have an average value between the rates of individual initiators, and the main contribution to its value is made by the chelate, which is a smaller inhibitor. The amount of one or another metal in the polymer, regardless of the reaction conditions, is directly proportional to the concentration of the chelate monomer in the initial mixture, which makes it easy to control the ratio of both metals in the final product, as well as to evaluate the monomeric function depending on the nature of the metal. It was found that the ability of metal chelate to enter the polymer chain for MGD-Mt(II) complexes increases in the following order: $\text{Mn} < \text{Zn} < \text{Co} \leq \text{Cu}$, which is explained by the acceptor effect of the metal chelate ring on double bond opening, which is symbate with an increase in the electronegativity of the metal atom in this series.

In the synthesis of heterometallic polymers under the conditions of sequential and competitive complexation, the amount of one or another metal depends on the stability constants of polymeric β -diketonates 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. At the same time, such a feature of this method complicates the control over the ratio of two metals in the polymer and makes it impossible to synthesize metal-polymers with

similar contents of different metals or with an increased metal content of a less stable complex.

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. In the first stage, the ternary copolymerization of the vinyl monomer with unsaturated β -diketone and metal chelate 1 is carried out. The subsequent complexation of the resulting product with the metal salt 2 leads to the heterometallic polymer with an increased metal content, which takes part in the second stage of the synthesis, that occurs by the intermolecular coordination method.

Based on the study of molecular weight, rheological characteristics, as well as the results of the small angle of X-ray scattering method and the calculation of the Zimm-Stockmeier factor, the structure of β -diketonate-containing polymers synthesized by different methods has been established. It has been shown that the use of unsaturated β -diketonates of transition metals as polyfunctional components of radical polymerization leads to the production of branched homopolymers. They can be obtained in one or two stages, with or without separating the matrix polymer from the reaction zone, respectively. In this case, the resulting polymers will have different molecular weight characteristics. The products obtained by the method of complexation with Mt^{3+} ions have a structure similar in heterogeneity to polymers obtained by copolymerization, since they contain branches due to the interaction of several macromolecules. Complexation with Mt^{2+} leads to the formation of polymers with small loops; these samples are closest in their heterogeneity to linear polystyrene obtained using the traditional radical initiator – benzoyl peroxide.

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. Polymers modified with unsaturated β -diketonates of transition metals are a new type of MI, first proposed in this work. They have a number of advantages over the previously known MI based on polyperoxides: the absence of impurities of the homopolymer of the graftable monomer and technological problems in the use and storage of MI of the β -diketonate type.

It has been shown that the complexation of the studied 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. The optimal conditions and regularities were established depending on the nature of the matrix of the structure of unsaturated β -diketone and its amount in the initial comonomer mixture during the synthesis of the macro ligand. It was found that the intense luminescence of objects based on allyl compounds requires the use of a larger amount of copolymer ligand than for polymers based on MGD. The dependence of the substituent nature in the diketone has the form: $-\text{CH}_3 > -\text{CF}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5$, copolymers with the position of the allyl substituent in the γ -position are more effective than in the α -position. Luminescence is also facilitated by a PMMA matrix and some donor solvents (DMSO, DMF).

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.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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 (**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.
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.
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.
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/B:RUCO.0000043895.61512.77 (**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.
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.
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 (**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 (**Scopus**).
10. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации*

метил-метакрилата. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 9. С. 1573-1578. DOI: 10.1134/S0965545X06090045 (**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.

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.

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 (**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 (**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.

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 (**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.

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.

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.

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.
21. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, иницированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 18-25.
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.
23. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницированной метакрилоилацетонатом кобальта (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 2. С. 49-56
24. Счастливцев 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.
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 (**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.
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 (**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.
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

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.
31. Мешкова С.Б., **Шевченко О.В.**, Коваленко В.Ю., Дога П.Г., Городнюк В.П. *Влияние природы полимерной матрицы на люминесценцию комплексов $\text{Tb}(\text{III})$ с сополимерными β -дикетонами*. Координационная химия. 2018. Т. 44, № 1. С. 79-84. DOI: 10.1134/S1070328418020070 (**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

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

33. Волошановський І., **Шевченко О.В.** *Металокомплексні ініціатори радикальної полімеризації на основі вініл- β -дикетонатів перехідних металів*. Збірник наук. праць IX наукової конференції “Львівські хімічні читання-2003”. Львів, 21-23 травня. 2003. С. Ф2.
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.
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.
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.
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.
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.
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.

40. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Петрова Е.В., Манаева Т.И. *Кинетические особенности радикалообразования и полимеризации с участием β -дикетонатов переходных металлов*. Матеріали Міжнародної конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії”. Донецьк, 30 серпня - 02 вересня 2004, С. 129.

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 нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”. Львів, 14-16 вересня 2004. С. 298.

42. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Бербат Т.И., Краснова Е.А. *Макроинициаторы на основе винил- β -дикетонатов меди (II)*. Тези доповідей XX Української конференції з органічної хімії. Частина I. Одеса, 20-24 вересня 2004. С.146.

43. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Петрова Е.В., Бутова Т.Д. *Синтез макроинициаторов 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.

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.

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.

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.

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.

48. **Шевченко О.В.**, Цымбалюк К.К., Бербат Т.И., Волошановский И.С. *Особенности полимеризации виниловых мономеров, иницированной*

ацетилацетонатами кобальта (II) и кобальта (III). Тезиси XXII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Кишинев, 20-24 июня 2005. С.554

49. Bulavka V.N., Volochanovsky I.S., **Shevchenko O.V.** *Synthesis of polymer-bonded silver, copper and palladium β -diketonates as arylation catalysts.* Тезиси XXII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Кишинев, 20-24 июня 2005. С.225.

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.

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.

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.

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.

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.

55. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Изучение валентных превращений Co(II)→Co(III) в процессе полимеризации метилметакрилата.* Тезиси XXIII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Одесса, 04-07 сентября 2007. С.350-351.

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.* Тезиси XXIII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Одесса, 04-07 сентября 2007. С. 317.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

65. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Буренкова Е.В., Солонченко О.В. *Оптимизация метода синтеза макрохелатов, содержащих β -дикетонатные фрагменты*. Abstracts of VI Polish-Ukrainian scientific conference “Polymers of special applications”. Dnepropetrovsk, Ukraine, 20-23 September 2010. P.25.

66. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В., Зінченко О.Ю. *Синтез бактерицидных полимерных материалов на основе 5-метил-5-гексен-2,4-*

діонатів металів. Тези доповідей XXII Української конференції з органічної хімії. Ужгород, 20-25 вересня 2010. С. 380.

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.

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.

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.

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.

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.

72. **Шевченко О.**, Счастливцев 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.

73. Счастливцев А.С., **Шевченко О.В.**, Сліденко І.В., Гоменюк І.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.

74. Счастливцев 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.

75. **Шевченко О.В.**, Счастливцев 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.

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.

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.

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.

79. Горохова А., **Шевченко О.**, Буренкова К., Волошановський І. *Стійкість до термоокислювальної деструкції полімерних біметалічних комплексів стиролу з вініл- β -дикетонатами кобальту та марганцю.* Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2015". Львів, 24-27 травня 2015. С. Ф12.

80. **Шевченко О.**, Коваленко В., Мешкова С. *Синтез і люмінесценція комплексів європія (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.

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.

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.

83. **Шевченко О.**, Прозоркевич Т., Буренкова К. *Особливості радикальної полімеризації стиролу в присутності ацетилацетонату марганцю (II).* Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2017". Львів, 28-31 травня 2017. С. Ф 6.

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.
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.
86. Буренкова К.В., **Шевченко О.В.**, Лисенко А.Д. *Вплив деяких чинників на хелатоутворення 5-метил-5-гексен-2,4-діону, іммобілізованого на поліметилметакрилатній матриці.* Тези доповідей XIV Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 15-18 жовтня. 2018. С.327-329.
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.

Наукові праці, що додатково відображають наукові результати дисертації

88. 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.
89. 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.

ЗМІСТ

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	27
ВСТУП	29
РОЗДІЛ 1. СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ β-ДИКЕТОНАТНІ ГРУПИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ (огляд літератури)	37
1.1. Радикальна (ко)полімеризація металомономерів – метод синтезу полімерних β-дикетонатів	37
1.2. Хелатоутворення як спосіб іммобілізації β-дикетонатів металів на полімерних носіях	43
1.2.1. Функціоналізація полімерів шляхом (ко)полімеризації з ненасиченими β-дикетонами.	43
1.2.2. Макромолекулярні металохелати β-дикетонатного типу.	48
1.3. β-Дикетонати перехідних металів в радикальних процесах.....	55
1.3.1. Комплексоутворення та механізм радикальної дії ацетилацетонатів.	55
1.3.2. β-Дикетонати металів в контрольованій радикальній полімеризації. .	64
1.4. Застосування мономерних та полімерних β-дикетонатів як модифікаторів полімерних матеріалів	69
1.4.1. Створення блок-кополімерів на основі методик CMRP.	69
1.4.2. Деякі інші аспекти практичного застосування полімерів із β-дикетонатними групами.....	74
1.5. Висновки до першого розділу та обґрунтування напрямку досліджень	83
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	84
2.1. Вихідні речовини, матеріали та їх характеристики.....	84
2.2. Методики здійснення синтезів та експериментів	84
2.2.1. Синтез ненасичених β-дикетонів.	84
2.2.2. Синтез насичених та ненасичених β-дикетонатів перехідних металів	85
2.2.3. Синтез полімерних β-дикетонатів перехідних металів реакцією кополімеризації.	85
2.2.4. Синтез полімерних β-дикетонатів перехідних металів реакцією комплексоутворення.	86
2.2.5. Синтез різнометалевих полімерних β-дикетонатів перехідних металів комбінованим методом.	87

2.2.6. Отримання прищеплених гомо- та блок-кополімерів на основі β -дикетонатних макроініціаторів та їх фракціонування.....	87
2.3. Розрахунки кінетичних параметрів	88
2.3.1. Розрахунки параметрів прищеплення.....	89
2.4. Методики аналізу та досліджень полімерних матеріалів	90
2.4.1. Визначення вмісту металу в полімері.....	90
2.4.2. Визначення молекулярних мас та характеристичної в'язкості полімерів.	91
2.4.3. ІЧ та ^1H ЯМР спектроскопія.....	92
2.4.4. Дослідження термоокиснювальної деструкції полімерів.....	92
2.4.5. Дослідження полімерів методом малокутового розсіювання рентгенівських променів та диференційної скануючої калориметрії....	93
2.4.6. Дослідження люмінесцентних властивостей.....	94
2.4.7. Дослідження бактерицидної та фунгіцидної дії.....	95
РОЗДІЛ 3. МОДИФІКАЦІЯ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНИМИ β-ДИКЕТОНАТАМИ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	
3.1. Поліфункціональна дія ненасичених β -дикетонатів перехідних металів у радикальній полімеризації вінілових мономерів	97
3.1.1. Вплив природи металу та ліганду на поведінку хелатів у радикальній полімеризації стиролу.....	97
3.1.2. Вплив природи металу та ліганду на поведінку хелатів у радикальній полімеризації метилметакрилату.....	112
3.1.3. Способи оптимізації радикальної (ко)полімеризації вінілових мономерів для збільшення ініціюючої та мономерної функцій.....	123
3.2. Радикальна кополімеризація стиролу за присутності бінарних хелатних сумішей – спосіб отримання різнометальних β -дикетонатвмісних полімерів	135
3.3. Висновки до третього розділу.....	144
РОЗДІЛ 4. ВІНІЛ β-ДИКЕТОНАТИ МЕТАЛІВ У МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНІ: УТВОРЕННЯ РОЗГАЛУЖЕНИХ ГОМО- ТА ПРИЩЕПЛЕНИХ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ	
4.1. Синтез розгалуженого полістиролу та поліметилметакрилату	147
4.2. Синтез ПС-блок-ПММА та ПММА-блок-ПС кополімерів із використанням β -дикетонатних МІ, отриманих методом (ко)полімеризації.....	159
4.3. Вплив конверсії на активність МІ β -дикетонатного типу	172

4.4. Висновки до четвертого розділу	181
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ ХЕЛАТІВ β-ДИКЕТО- НАТНОГО ТИПУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЯК МАКРОІНІЦІАТОРІВ	183
5.1. Особливості комплексоутворення іммобілізованими β -дикетонами в різних розчинниках	184
5.1.1. Дослідження комплексоутворення кополімерних β -дикетонів з солями металів у розчині ДМФА.	184
5.1.2. Синтез ММХ β -дикетонатного типу на ПММА матриці у розчині ацетону та дослідження їх як макроініціаторів.	201
5.1.3. Синтез полімерних β -дикетонатів перехідних металів на полістирольній матриці в розчині 1,4-діоксану.	209
5.2. Особливості макроініціювання іммобілізованими β -дикетонатами кобальту різної валентності	222
5.3. Компенсаційний спосіб одержання полімерних лігандів – варіант оптимізації синтезу β -дикетонатних макроініціаторів	231
5.3.1. Дослідження нехелатних металовмісних полістиролів, утворених за рахунок π -дативних зв'язків.	243
5.4. Модифікація полістиролів моно- та гетерометальними β -дикетонатами перехідних металів, реакцією комплексоутворення на основі макроліганду, синтезованого компенсаційним способом	246
5.4.1. Синтез моно- та біметалевих макрохелатів β -дикетонатного типу.	247
5.4.2. Біметалічні полімерні хелати кобальту та мангану, отримані різними методами, як макроініціатори для синтезу розгалуженого полістиролу.	254
5.5. Комбінація реакцій радикальної кополімеризації та комплексоутворення – новий спосіб отримання гетерометалічних полімерних - β -дикетонатів... ..	258
5.6. Висновки до п'ятого розділу.....	266
РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ β-ДИКЕТОНАТ- ВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЩО МАЮТЬ ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ	270
6.1. Люмінесцентні властивості кополімерних β -дикетонатів лантанідів	270
6.1.1. Дослідження інтенсивності люмінесценції β -дикетонатних комплексів, іммобілізованих на полістирольній матриці.	271

6.1.2. Дослідження інтенсивності люмінесценції β -дикетонатів лантанідів, іммобілізованих на поліметилметакрилатній матриці.	279
6.2. Бактерицидна та фунгіцидна активність плівок кополімерних β -дикетонатів перехідних металів	285
6.3. Дослідження стійкості до термоокиснювальної деструкції β -дикетонатвмісних полімерів.....	292
6.3.1. Дослідження термічної стійкості β -дикетонатвмісних полістиролів, отриманих різними способами.	293
6.3.2. Термоокиснювальна деструкція поліметилметакрилатів, отриманих за участю мономерних та полімерних β -дикетонатів металів.	298
6.4. Висновки до 6 розділу	306
ВИСНОВКИ	309
ЛІТЕРАТУРА	30913
ДОДАТОК А (до 4 розділу)	342
ДОДАТОК Б (до 5 розділу).....	345
ДОДАТОК В (до 6 розділу).....	356
ДОДАТОК Г (список наукових праць).....	369

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

АПД	3-алілпентан-2,4-діон
АТПД	3-аліл-1,1,1-трифторпентан-2,4-діон
АФТД	3-аліл-1-фенілпентан-2,4-діон
БКП	блок-кополімер
ВМ	вініловий мономер
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	N, N-диметилформамід
КМ	концентраційна межа
МВМ	металовмісні мономери
МВП	металовмісні полімери
МВР	молекулярно-ваговий розподіл
МГД	5-метил-5-гексен-2,4-діон (метакрилоїлацетон)
МЕК	метилетилкетон
МІ	макроініціатор
М.М.	молекулярні маси
ММА	метилметакрилат
ММХ	макромолекулярний хелат
МОС	металоорганічні сполуки
ОД	7-октен-2,4-діон
ПБ	пероксид бензоїлу
ПЛ	прищеплений ланцюг
ПМГД	полі(5-метил-5-гексен-2,4-діон)
ПММА	поліметилметакрилат
ПС	полістирол
РПММА	розгалужений поліметилметакрилат
РПС	розгалужений полістирол
ТОД	1,1,1-трифтор-7-октен-2,4-діон
ТОФО	триоктілфосфіноксид
ТФФО	трифенилфосфіноксид
ФГД	1-феніл-6-гептен-1,3-діон
ФОД	1-феніл-7-октен-2,4-діон
АІВN	2,2'-азобіс(ізобутиронітрил)
β d	β -дикетон
Phen	1,10- фенантролин

V_o	початкова швидкість полімеризації
V_{cp}	середня швидкість полімеризації
M_N	середньочислова молекулярна маса
M_w	середньовагова молекулярна маса
M_w/M_N	показник полідисперсності
w_{Mt}	вміст металу в полімері
N_{Mt}	середня кількість атомів металу в макромолекулі
$[\eta]$	приведена в'язкість
S_d	конверсія, визначена дилатометричним методом
S_g	конверсія, визначена гравіметричним методом
τ_{ind}	індукційний період
$f_{хел}$	мольна частка хелату в вихідній суміші
$F_{хел}$	мольна частка хелату в полімері
g'	фактор Зімма-Штокмайєра
$\bar{P}_n$	середній ступінь полімеризації
$\omega_{пл}$	ступінь прищеплення
$f_{пл}$	ефективність прищеплення
$m_{пв}$	питома вага прищеплень
$I_{люм}$	інтенсивність люмінесценції
$T_{п}$	температура початку термоокиснювальної деструкції
$T_{к}$	температура кінця термоокиснювальної деструкції
T_{100}^k	температура, за якої вага зразка не змінюється
T_{max}	температура, за якої спостерігається максимальна швидкість розкладання

ВСТУП

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 обумовлені 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 нанокомпозитних 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 мономеру. 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). Автор 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 МІ 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 промінів (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 спектрометрії.

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, комономер) 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. Волошиновському 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 на корисну модель 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 сторінках, містить 69 рисунків, 108 таблиць, додатки. Список використаних джерел складається з 292 посилань на праці вітчизняних і закордонних авторів.

РОЗДІЛ 1. СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ β-ДИКЕТОНАТНІ ГРУПИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ (огляд літератури)

1.1. Радикальна (ко)полімеризація металомономерів – метод синтезу полімерних β - дикетонатів

β-Дикетонати металів, які мають у складі ліганда ненасичений подвійний зв'язок, здатні до гомо- та кополімеризації, тому їх можна віднести до окремого класу мономерних сполук, який отримав назву «металомономери» [1]. Поведінка таких мономерів в радикальних процесах має деякі особливості.

Використання металовмісних мономерів (МВМ) обумовлене не тільки практичною цінністю полімерів, які з них отримують. З іншого боку металомономери є зручними моделями для дослідження закономірностей росту ланцюга в умовах комплексно-радикальної або радикально-координаційної полімеризації [1,2], оскільки містять у своєму складі атом металу, який здатний до координації як з макрорадикалом, так і з мономером. Внаслідок цього, кінетичні параметри (константи зростання та обриву ланцюга) в таких системах можуть сильно відрізнятися від традиційної радикальної полімеризації. Порядки реакцій по ініціатору і мономеру також мають відхилення від класичних значень (0,5 – по ініціатору, 1 – по мономеру). Більші значення цих параметрів свідчать про залежність швидкості ініціювання від концентрації мономеру та про збільшення частки мономолекулярного обриву в загальному балансі реакції обриву кінетичних ланцюгів. Цей напрямок хімії високомолекулярних сполук особливо важливий та цікавий в плані розробки нових підходів макромолекулярного дизайну, а також розвитку теоретичних основ керування стадією зростання полімерного ланцюга загалом.

Наявність атома металу в молекулі мономера може призводити до перерозподілу електронної густини на подвійному зв'язку, при цьому змінюються кінетичні параметри гомо- та кополімеризації, а також і активність самого металомономера. Це проявляється в тому, що дуже часто металомономери мають

більш низьку реакційну здатність, ніж їх безметальні аналоги [3], а іноді навіть зовсім втрачають здатність до гомополімеризації [4].

Якщо МВМ містить у своєму складі більше, ніж один подвійний зв'язок (для дво- або тривалентних металів), його гомополімеризація супроводжується зшиванням полімерних ланцюгів з утворенням просторово-сітчастої структури. Відповідно схемі (рис.1.1), яка демонструє полімеризаційні перетворення біфункціональних мономерів [3], процес відбувається у дві стадії: на першій утворюється гребінкоподібний полімер лінійної будови, а на другому – безпосередньо формується сітчастий полімер за рахунок подвійних зв'язків бокових ланцюгів. Окрім цього, зшивання може відбуватися і внаслідок утворення комплексів зростаючих макрорадикалів з атомом металу.

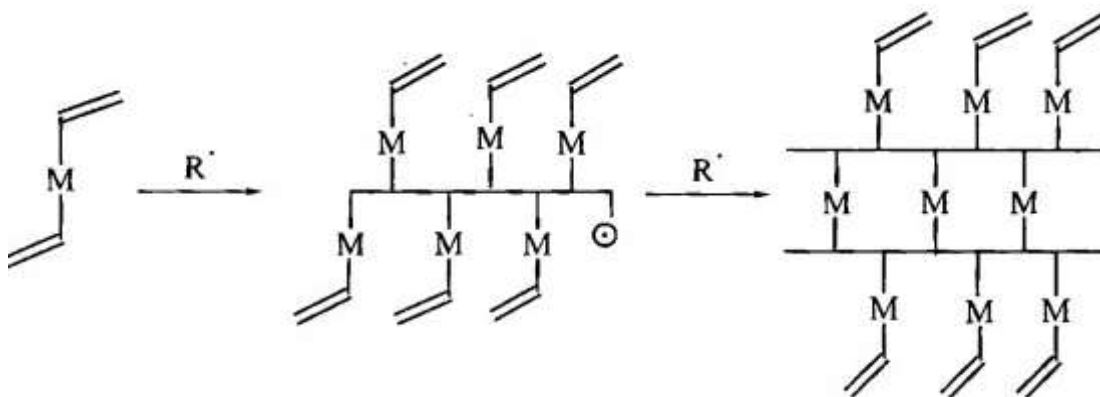


Рис. 1.1. Схема гомополімеризації біфункціонального металомономеру [3].

З одного боку дослідження зшитих полімерів ускладнюється внаслідок нерозчинності їх в будь-яких розчинниках, наприклад, вимірювання молекулярних мас часто проводять лише непрямыми методами, видаливши метал та руйнуючи сітку. З іншої сторони, саме така будова може забезпечувати полімеру унікальні корисні властивості, тому іноді МОС спеціально вводять в полімеризаційну систему для отримання структурованого полімеру [5].

Необхідно зауважити, що безперечними перевагами цього методу синтезу є можливість більш однозначної ідентифікації будови металовмісних полімерів (валентного та електронного стану металу, його лігандного оточення, геометричної структури), а також більш рівномірний розподіл атомів металу в макроланцюзі. Структурна організація, металовмісних полімерів (МВП), що

утворюються методом радикальної (ко)полімеризації, визначається стереохімічною будовою ланок полімеру, розподілом металу в макромолекулах, який можна контролювати та регулювати, змінюючи склад вихідної комономерної суміші (в разі кополімеризації) з урахуванням реакційної здатності металомономеру.

Не дивлячись на те, що ненасичені β -дикетонати перехідних металів відомі ще з 50-х років минулого століття [6], з того часу синтезовано не багато хелатів, які містять подвійний зв'язок, а їх дослідження як металомономерів почалося відносно недавно. При цьому можна виділити два напрямки: синтез МВП β -дикетонатного типу гомополімеризацією ненасичених металокомплексів [7-13] та їх кополімеризацію з відомими мономерами [14-17]. У першому випадку, як було зазначено вище, МВП містять β -дикетонатний фрагмент у кожній мономерній ланці, внаслідок чого характеризуються однорідним хімічним складом всієї полімерної матриці. При цьому такі полімери мають зшити будову, яку можна зруйнувати лише видаливши метал з макромолекули. Кополімеризацію ненасичених β -дикетонатів, зазвичай, здійснюють з метою модифікації широко вживаних полімерних матеріалів для надання їм специфічних властивостей. Вміст металу в таких МВП є значно меншим, ніж у разі їх гомополімеризації, а структура здебільшого незшитою, що в подальшому дозволяє досліджувати і використовувати їх у вигляді розчинів.

Однією з перших публікацій в якій досліджували гомополімеризацію ненасичених β -дикетонатів була робота [7], в якій вивчали радикальну полімеризацію хелатів Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Cu(II) 5-метил-5-гексен-2,4-діону (МГД, метакрилоілацетон). Процес проводили у спиртовому розчині при 70°C, як ініціатор використали 2,2-азобісізобутиронітрил (AIBN). Всі металокомплекси гомополімеризуються зі швидкостями, значно меншими, ніж вихідний β -дикетон – МГД. Зниження реакційної здатності автори пояснюють перерозподілом електронної густини на подвійному зв'язку МВМ, внаслідок спряження з металохелатним циклом. Швидкість процесу знижується в ряду Mn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cr(III). Для β -дикетонатів Fe(III) та Cu(II) гомополімери

отримати не вдалося. Це пояснюється малими значеннями потенціалів редокс-переходів $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ і $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$, що призводить до втрати радикальних властивостей внаслідок внутрішньомолекулярного переносу неподіленого електрону з макрорадикала на іон металу:

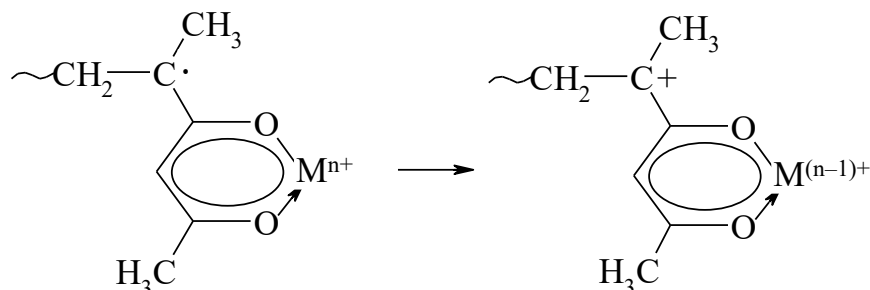


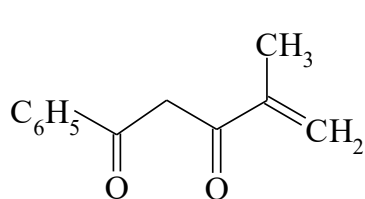
Рис. 1.2. Схема перенесення електрону у радикалі МГД- Mt (Mt= Cu(II), Fe(III) [7].

Спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтвердили часткове відновлення металу в ході полімеризації. Цікаво, що подібні результати було отримано при дослідженні гомополімеризації МСМ на основі акрилатів перехідних металів [3]. Процес проводили в аналогічних умовах рідкофазної полімеризації (розчинник – етанол, 80°C , ініціатор – AIBN). Швидкості полімеризації акрилатів металів також були нижчими за їх безметальний аналог – акрилову кислоту. Автори пов'язують це зі зменшенням електронної густини на $\text{C}=\text{C}$ зв'язку при збільшенні електронегативності металу. Акрилати Fe(III) та Cu(II) також виявили дуже низьку реакційну здатність.

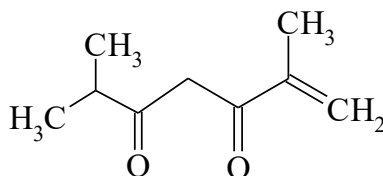
В літературі є відомості [8, 9] про гомополімеризацію вініл- β -дикетонатів Co(II), Ni(II), Cu(II) на основі 7-октен-2,4-діона (ОД), 3-алілпентан-2,4-діона (АПД), та 3-аліл-1,1,1-трифторпентан-2,4-діона (АПТД). В цих металокомплексах подвійний зв'язок неспряжений з хелатним циклом. Виявлено, що гомополімеризація відбувається з меншими швидкостями та виходами порівняно з хелатами МГД. Незалежно від природи металу активність ненасичених β -дикетонатів зменшується в ряду: МГД > ОД > АПД > АПТД. На відміну від дослідів, наведених в [7], процес проводили в донорному розчиннику – диметилформаміді (ДМФА). Автори зауважують, що при цьому ефективність полімеризації значно збільшилася, тобто використання донорного розчинника є

способом збільшення активності вініл- β -дикетонатів при їх гомополімеризації. На думку авторів, здатність розчинника до утворення внутрішньосферного комплексу з ненасиченим β -дикетонатом компенсує зниження заряду, яке відбувається внаслідок хелатоутворення. Підтвердженням цього є те, що хелат МГД- Cu(II) , який не здатен до гомополімеризації в етанольному розчині, в ДМФА утворює полімери, хоча і з невеликими виходами. Методом ЕПР показано, що полімеризаційні перетворення хелатів купруму також супроводжуються частковим відновленням Cu^{2+} до Cu^+ і, навіть, до Cu^0 , про що свідчить поява бурокоричневого осаду. З огляду на природу металу, ряд активності β -дикетонатів має вигляд: $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$, що відповідає результатам роботи [7]. Гомополімери хелатів являють собою яскраво-забарвлені порошки різного кольору (в залежності від природи металу), які мають зшиту структуру. Конфігурація лігандного оточення атома металу у випадку купруму та нікелю відповідає конфігурації в мономерному стані (плоско-квадратна та октаедрична, відповідно). Хелати кобальту після полімеризації змінюють свою конфігурацію з октаедричної на тетраедричну. Методами електронної та ІЧ-спектроскопії виявлено зсув смуг поглинання зв'язків метал-ліганд в низькохвильову область, що на думку авторів, свідчить про послаблення їх стійкості в полімерному стані порівняно з мономерним.

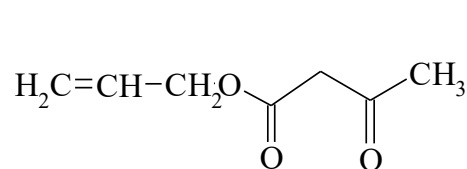
Останнім часом особливу цікавість викликали гомополімери на основі лантанідів вініл- β -дикетонатів [10-14]. Повідомляється про гомополімеризацію хелатів Ho(III) [12], Er [13], Sm(III) та Eu(III) [11, 14] з ненасиченими β -дикетонами:



2-метил-5-феніл-1-
пентен-3,5-діон
(метакрилоїлацетофенон)



2,6-диметил-1-гептен-
3,5-діон



2-пропеніл-3-оксобутаноат
(алілацетоацетат)

Цей інтерес пов'язаний з тим, то такі металополімери можуть мати практичне застосування як люмінесцентні прекурсори в багатьох галузях науки та техніки.

Радикальний процес проводили при 80°C в ДМФА, ініціатор – AIBN. В цих роботах показано, що полімерні комплекси є високодисперсними системами та мають рівномірний розподіл металу в полімерній матриці. Встановлено, що координаційне оточення іона лантаніда залишається після полімеризації незмінним, проте спостерігається збільшення симетрії координаційного поліедра.

Кополімеризація МВМ з традиційними вініловими мономерами дозволяє модифікувати відомі полімерні матеріали для надання останнім особливих властивостей. Крім того, оскільки склад кополімерів залежить від багатьох причин, то кополімеризація надає додаткові можливості для дослідження факторів, які впливають на реакційну здатність подвійного зв'язку МВМ.

Як і в класичній радикальній кополімеризації, склад МВП залежить від вмісту вихідної мономерної суміші. Проте β -дикетонати металів мають невисоку розчинність в мономері (особливо малополярних), що обмежує їх використання в концентраціях, які б були співмірними з концентраціями іншого комономеру. Зазвичай вініл- β -дикетонати додають в систему в кількостях не більше 1 %. Це унеможливує обчислення констант кополімеризації (відповідно, i Q , e параметрів). Крім того, очевидно, що вміст металу в таких кополімерах буде невеликим.

Відомості про кополімеризацію ненасичених β -дикетонатів з іншими мономерами в літературі обмежені. Публікація [16] є однією з наших ранніх робіт, в якій вперше згадується про можливість кополімеризації ненасичених β -дикетонатів перехідних металів з вініловими мономерами. Концентрація МВМ у вихідній суміші знаходилась у межах $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л, вміст металу в полімерах менший за 1%. Пізніше [17] з'явилися свідчення про те, що металокомплекси перехідних металів з лігандами АПД, МГД та ОД були кополімеризовані зі стиролом (в розчинах ДМФА при 70°C, ініціатор – AIBN, співвідношення стирол: МВМ 95:1 та 95:5) з метою фотостабілізації утворених полістиролів. Автори

отримали позитивний результат, при цьому найкращу стабілізаційну дію спостерігали для полістиролу, який містив фрагменти β -дикетонатів нікелю.

В роботі [14] повідомляється про синтез кополімерних металокомплексів на основі метакроїлацетофеноатів Sm(III) та Eu(III) зі стиолом та вінілкарбозолом. Металополімери, які отримали, проявляють ефективну 4f-люмінесценцію з високими квантовими виходами, при цьому інтенсивність люмінесценції вінілкарбазольних кополімерів дещо вища за полістирольні.

Слід зауважити, що особливу цікавість можуть викликати продукти кополімеризації декількох МВМ. Такі полімери будуть містити в макромолекулах одночасно атоми різних металів, що дозволить значно розширити спектр їх можливостей та застосування, наприклад, як універсальних каталізаторів хімічних реакцій. Проте свідчення про синтез гетерометальних гомо- та кополімерів β -дикетонатного типу в літературі на цей час відсутні.

1.2. Хелатоутворення як спосіб іммобілізації β -дикетонатів металів на полімерних носіях

1.2.1. Функціоналізація полімерів шляхом (ко)полімеризації з ненасиченими β -дикетонами.

Іммобілізація β -дикетонатів металів, яка відбувається за рахунок взаємодії солей металів з полімерними β -дикетонами, потребує попереднього закріплення β -дикетонних груп на полімерних носіях. Для цього використовують полімераналогічні перетворення, реакції поліконденсації або гомо- та кополімеризацію ненасичених β -дикетонів. Найчастіше полімераналогічним перетворенням піддають полівініловий спирт, який окиснюють в певних умовах [18] або піддають реакціям з різними реагентами, внаслідок яких утворюються β -дикетонні групи. Відомо про синтез зшитих дивінілбензолом полістиролів (ПС) [19] та поліметилметакрилатів (ПММА) [20] з нанесеними β -дикетонатними групами.

Реакцію поліконденсації використовують переважно для одержання полі- β -кетоестерів. В 70 рр. минулого століття полімерні β -кетоестери широко

досліджувалися як макромолекулярні ліганди С.Л. Давидовою та співроб. [21, 22]. Необхідно зауважити, що полімерні β -дикарбонільні сполуки, які одержують поліконденсаційним способом, являють собою олігомери, молекулярні маси яких не перевищують декілька тисяч. Тому цим методом користуються для одержання β -дикетонвмісних полімерів з рідко-крісталічною будовою [23].

Найбільш ефективним та широко вживаним способом одержання полімерів з β -дикетонними групами є гомо- та кополімеризація. Цей спосіб є набагато простішим; він дозволяє: отримувати полімери з великими молекулярними масами (М.М.), а також контролювати кількість та розподіл хелатоутворюючих груп в ланцюзі. Єдиною умовою, яка може представляти труднощі для застосування даного методу, є одержання самих мономерних β -дикарбонільних сполук. Проте з огляду на велику кількість робіт, як в минулому, так і за останнє десятиріччя, можна констатувати, що на сучасному етапі розвитку органічного синтезу це перестало бути проблемою. А ті властивості, які притаманні β -дикетонвмісним полімерам та їх металокомплексам, значною мірою переважають затрати, пов'язані з їх отриманням.

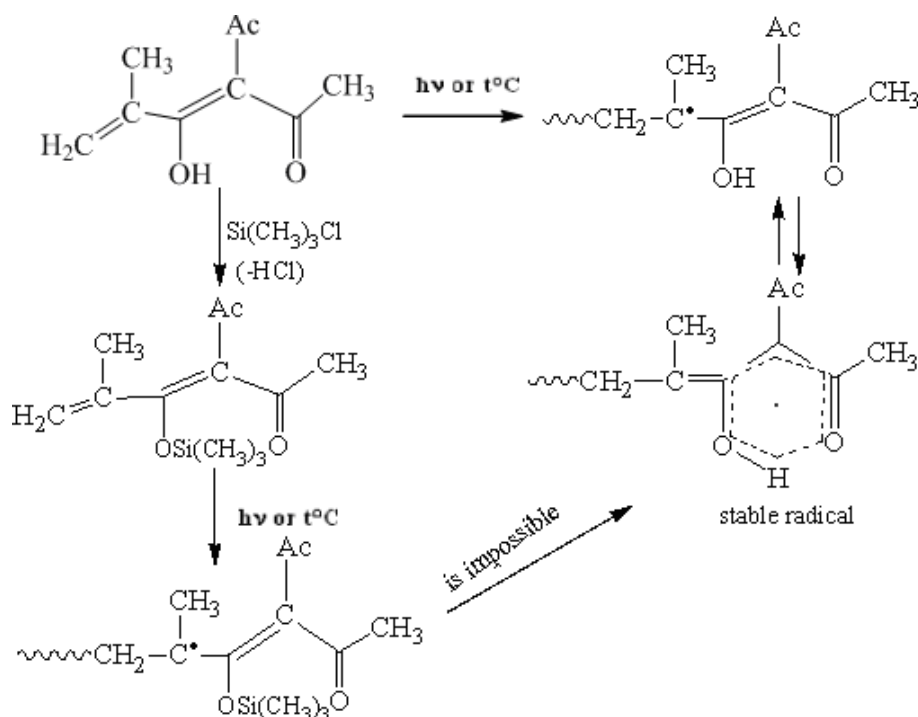
Групою китайських вчених [24] були синтезовані три нових стирольних мономери, які містять β -дикетонні групи. На основі цих сполук були отримані гомо- та кополімери з ММА. Сім нових мономерних β -дикетонів для використання в процесах хелатування синтезували в роботі [25, 26]. Також останнім часом опублікований ряд патентів [27-29], присвячених синтезу нових мономерних та полімерних β -дикетонів. Отже синтез нових β -дикарбонільних сполук, здатних до полімеризації залишається актуальною проблемою.

Одним з перших був синтезований вініл- β -дикетон – МГД, а на його основі були одержані спочатку гомо- [6, 30], а потім і кополімери зі стиролом [31-34], N-вінілпіролідом та акрилонітрилом [34].

Можливість існування β -дикарбонільних сполук в двох таутомерних формах та їх здатність до межмолекулярної взаємодії з різними молекулами шляхом утворення водневих зв'язків або різного роду донорно-акцепторних

комплексів приводить до ускладнень при дослідженні їх кінетичних параметрів при гомо- та кополімеризації. Це проявляється в тому, що параметри r_1 , r_2 , Q , e , а також швидкості процесів не мають постійних значень та сильно залежать від умов реакції [35.]

Ключову роль при (ко)полімеризації кон'югованих β -дикетонів відіграє утворення радикалу, який стабілізується за рахунок спряження з енольним циклом. Такий радикал є дуже стабільним, тому не здатен до продовження ланцюгів і може лише їх обривати. В роботі [36] було показано, що 3-ацетил-5-метил-5-гексен-2,4-діон погано полімеризується за вільно-радикальним механізмом, внаслідок формування енольного радикалу. За результатами ЕПР досліджень було виявлено, що саме стабільний вільний радикал, який утворюється, є причиною затримки зростання ланцюга. Після заміни енольного гідрогену на триметилсилановий замісник (захист енольної групи) мономер легко піддавався полімеризації:



Наскільки сильно параметри кополімеризації залежать від умов реакції демонструють дані табл. 1.1 для кополімеризації МГД зі стиролом, які є наявними в різних літературних джерелах.

Таблиця 1.1.

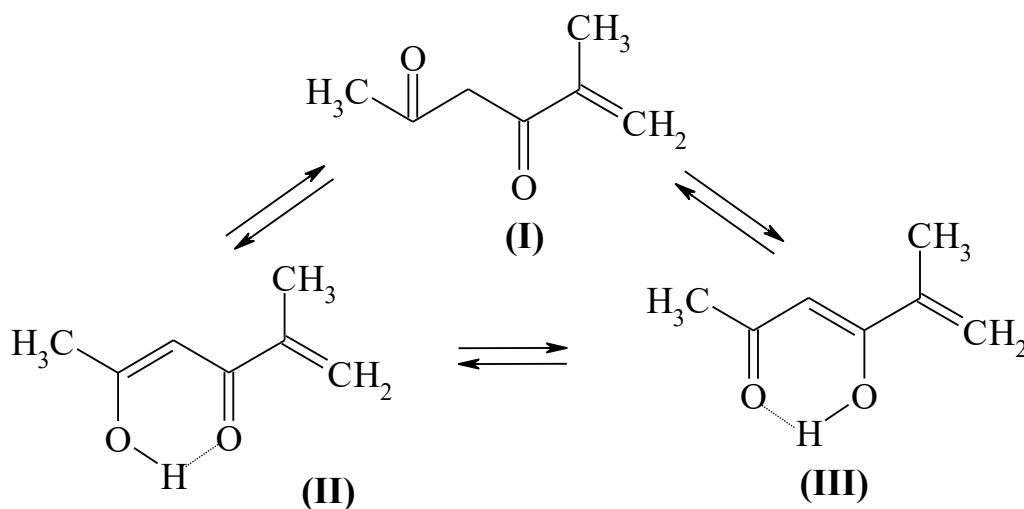
Значення параметрів кополімеризації МГД (M_1) зі стиролом (M_2)
за даними різних джерел

r_1	r_2	Q_1	e_1	Умови реакції	Літ-ра
2,35	0,16	-	-	в бензені, 60°C, AIBN	[33]
4,00	0,16	-	-	в ацетонітрилі, 60°C, AIBN	
3,10	0,07	5,35	0,44	в бензені, 60°C, AIBN	[31]
9,50	0,05	-	-	в бензені, 60°C, AIBN	[32]
1,70	0,09	3,7	0,57	в блоці	[34]

У випадку здійснення кополімеризації в блоці роль розчинника відіграє комономер, який знаходиться у надлишку. Тому природа (в першу чергу полярність та наявність функціональних груп) другого компонента матиме вирішальний вплив на кополімеризаційні параметри. В роботі [34] було досліджено активність МГД при кополімеризації зі стиролом, акрилонітрилом (АН) та N-вінілпірролідом (N-ВП). Було знайдено, що кополімеризаційні параметри МГД (M_1) змінюються в залежності від іншого комомера (M_2):

M_2	r_1	r_2	Q_1	e_1
N-ВП	$5,38 \pm 0,05$	$0,020 \pm 0,005$	1,3	0,35
АН	$3,60 \pm 0,06$	$0,015 \pm 0,005$	5,1	-0,51
Стирол	$1,70 \pm 0,04$	$0,090 \pm 0,005$	3,7	0,57

Цей факт автори пояснюють існуванням декількох таутомерів МГД, які мають різне направлення поляризації подвійного зв'язку у вінільній групі:



Квантово-хімічними розрахунками було показано, що різне просторове розташування подвійного зв'язку і карбонілу сильно впливає на перерозподіл електронної густини в ізопропенільній групі: *цис*-положення (структури II та III) забезпечує нестачу густини на подвійному зв'язку, порівняно з конформером в *транс*-положенні (структура I). Автори припускають, що в залежності від донорного або акцепторного характеру подвійного зв'язку іншого комономеру, полімеризуватиметься той чи інший конформер МГД, а його убуток компенсуватиметься зсувом рівноваги у відповідний бік.

Ці висновки не знайшли переконливого підтвердження в подальших роботах, присвячених полімеризаційним процесам за участю ненасичених β -дикетонів. На нашу думку, все ж найбільш вірогідним поясненням саме такої поведінки цих мономерів є утворення різноманітних комплексів між β -дикарбонільною сполукою та іншими компонентами системи. На теперішній час, існування такої взаємодії переконливо показано на прикладі багатьох сполук, які мають полярні функціональні групи, та доведено, що комплексоутворення мономерів та радикалів суттєво відбивається на всіх етапах полімеризаційних перетворень [2].

Відсутність спряження подвійного зв'язку з хелатним циклом зменшує здатність ненасиченого β -дикетону до полімеризації. В роботі [37] квантово-хімічними розрахунками було показано, що кон'югація ненасиченого фрагменту з хелатним циклом приводить до більшої поляризації подвійного зв'язку та, як наслідок, збільшенню реакційної здатності дикетону, як мономера. Дослідження ненасичених β -дикетонів з алільною групою у складі молекули [38, 39] показали, що такі сполуки не утворюють гомополімерів, а при кополімеризації з іншими мономерами їх вміст в макромолекулі є значно нижчим, ніж для МГД. Крім того, було виявлено, що збільшення концентрації β -дикетону в вихідній суміші порівняно з другим мономером (стиролом або ММА) приводить до зниження швидкості процесу, молекулярних мас кополімерів та підвищення показника полідисперсності. Це вказує на певну інгібруючу дію, що обумовлена утворенням аддуктів зростаючих радикалів з π -системою β -дикетону.

Отже, на реакційну здатність ненасичених β -дикарбонільних сполук в ході їх полімеризаційних перетворень суттєвий вплив мають як будова самого мономера, так і низка інших чинників (природа та кількість іншого комономеру, розчинника тощо). Змінюючи умови реакції, можна цілеспрямовано отримувати полімери з заданою кількістю та розподілом хелатуючих груп при синтезі макромолекулярних металокомплексів β -дикетонатного типу. При цьому виділення та очищення продуктів є досить легким та не потребує значних зусиль. Тому при виборі методу функціоналізації полімерної матриці β -дикетонними групами метод (ко)полімеризації є найбільш привабливим своєю простотою та ефективністю.

1.2.2. Макромолекулярні металохелати β -дикетонатного типу.

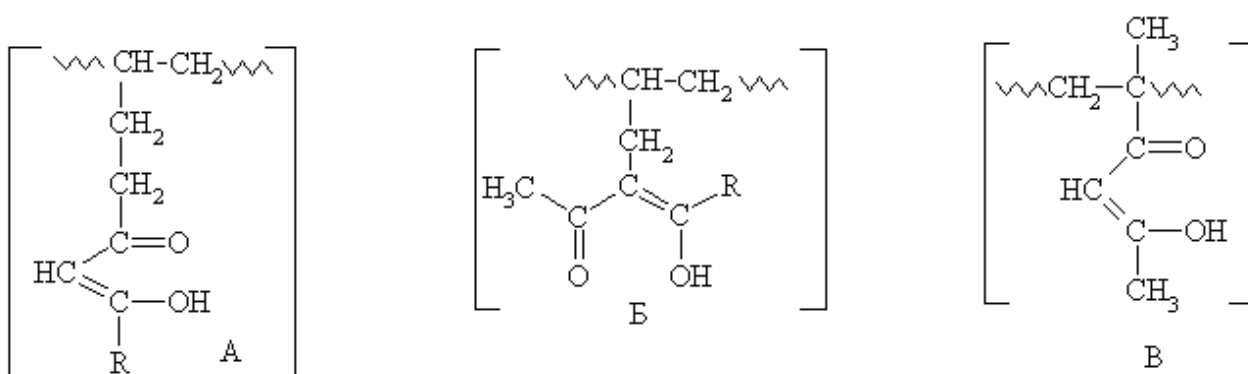
Взаємодією солей металів з полімерами, які містять комплексоутворюючі групи отримують металополімери хелатного типу, які в літературі отримали загальну назву «макромолекулярні хелати» (ММХ) [40]. Такі сполуки мають ряд унікальних властивостей, які дозволяють знаходити їм найширше застосування в різних галузях науки, техніки та практичній сфері життєдіяльності людини. Найбільш повна та сучасна інформація стосовно синтезу та використання ММХ з різною будовою та природою хелатоутворюючих груп описана в монографії [41].

На відміну від хелатоутворення низькомолекулярними лігандами, при утворенні ММХ виникає необхідність враховувати низку факторів, обумовлених полімерною природою ліганду. При цьому відокремлюють три рівні просторової організації ММХ [42]:

- *локальний* рівень, який відображає хімічну будову хелатного вузла в макромолекулі (природа метала-комплексоутворювача, розміри циклу, його просторова будова тощо);
- *молекулярний* рівень, який визначається хімічною будовою полімерного ланцюга (довжина, форма, конформація);
- *надмолекулярний* рівень, що відображає характер міжмолекулярної взаємодії макромолекул та ступінь їх впорядкованості.

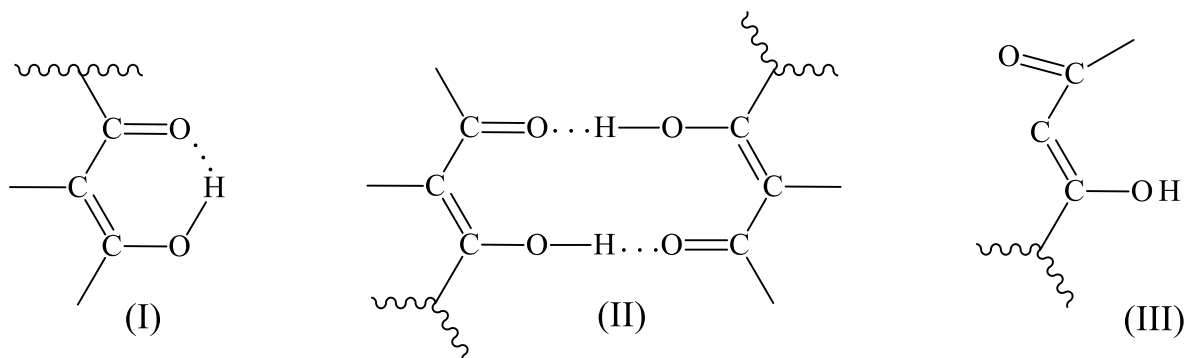
Вплив *локального* рівня визначається поняттям «хелатний ефект», який проявляється в тому, що хелатні комплекси є більш стійкими порівняно з їх нехелатними аналогами. Цей ефект так само проявляється і в полімерних системах. Він пов'язаний зі зменшенням вільної енергії Гіббса у разі приєднання поліхелатного ліганду, порівняно зі взаємодією MX_n з відповідною кількістю монодентатних реагентів. Якщо природа метала та комплексоутворюючих груп у обох випадках однакова, то ентальпія хелатування буде мало змінюватися при переході від низько- до високомолекулярних хелатів. Тому для ММХ так само, як і для їх низькомолекулярних аналогів, хелатний ефект обумовлений ентропійною складовою та виконується відоме правило Чугаєва про найбільшу стійкість 5-ти та 6-членних циклів.

Прояв *молекулярного* рівня обумовлений впливом кількості, частоти розташування комплексоутворюючих груп, а також довжиною метиленового містка, який поєднує їх з полімерною матрицею. В роботі [37] було показано, що при комплексоутворенні полімерних β -дикетонів визначну роль відіграє не електронна будова, а конформація макромолекули. Якщо функціональна група знаходиться у боковому ланцюзі, то найбільш сприятливі конформаційні умови мають α - та γ - заміщені полі- β -дикетони (структури А та Б).



Низько- та високомолекулярні β -дикарбонільні сполуки суттєво відрізняються значеннями константи кислотності та ступеню єнолізації. В цілому єнолізація полілігандів зменшується [23, 43], оскільки для утворення комплексів необхідна деформація ланцюга та хелатоутворюючих груп. Полімерна матриця може заважати переходу кетонної форми в єнольну та єнол-єнольним перетворенням. Внаслідок цього, окрім звичайних *цис*-єнолів, стабілізованих

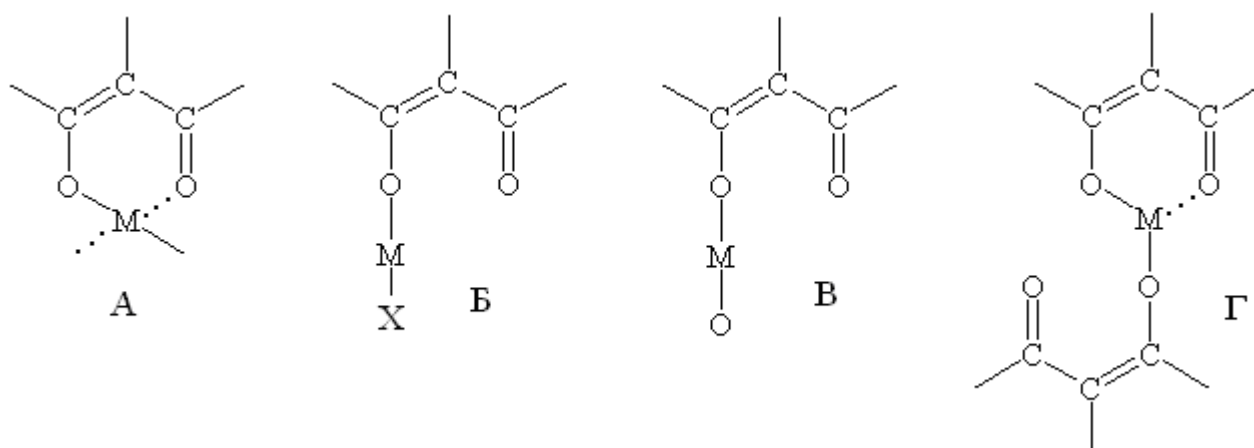
внутрішньо водневими зв'язками (структура I), можуть утворюватися *цис*-єноли з міжмолекулярними (в тому числі і внутрішньоланцюговими) зв'язками (II), а також *транс*-єнольні групи (III).



Неоднорідність єнольної форми в макромолекулярному ліганді (ММЛ) β -дикетонатного типу призводить до утворення менш стійких металокомплексів, порівняно з мономерними сполуками. Полімерні β -дикетоестери є на 2-3 порядки сильнішими кислотами та утворюють на 3-5 порядків менш стійкі комплекси за їх низькомолекулярні аналоги [21, 44]. В цих роботах було показано, що поліметакрилоїлацетон та полівінілацетонілкетон, у яких хелатуючі групи розташовані поруч, зв'язують незначну кількість металу, внаслідок стеричних ускладнень. Цей ефект має назву «ефект сусіди», він пов'язаний з впливом груп (як тих, що прореагували, так і не зв'язаних) на вільну енергію утворення ММХ. Такий ефект приводить до відштовхування хелатних вузлів та їх деформації, що ускладнює процес комплексоутворення по мірі збільшення ступеню зв'язування. Було показано, що для утворення найбільш стійких комплексів β -дикарбонільні фрагменти мають знаходитися одна від одної на відстані 5-7 атомів вуглецю. Поліетилазелаїнат, полідиетилсебацінат, полідиетилдеканоат та полідиетилдодеканоат, в яких функціональні групи розділені 6, 7, 9 та 11 метиленовими групами, відповідно, при взаємодії з іонами купруму використовують майже всі хелатоутворюючі групи [45]. Такий самий результат спостерігається при використанні кополімерних β -дикетонів [32].

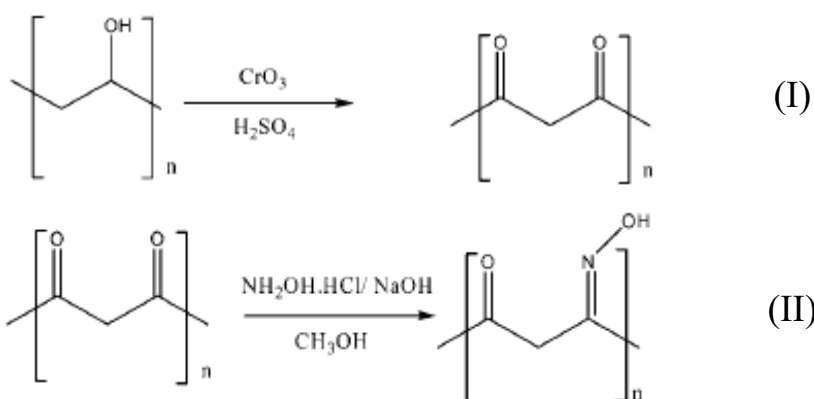
«Ефект сусіди» перешкоджає утворенню монолігандних хелатів та сприяє утворенню змішанолігандних комплексів з низькомолекулярними лігандами (ацидо-лігандами, розчинником). При цьому, окрім звичайного бідентатного зв'язування (структура А) можливо утворення комплексів з монодентатним

зв'язуванням (структури Б-Г). Тому константи стійкості ММХ мають середні значення.



Природа металу суттєво впливає на стійкість ММХ та будову координаційного вузла. Константи стійкості перехідних металів з поліметакрилоїлацетоном (ПМГД) зменшуються в ряду: $\text{Cu} \gg \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$, так само, як і для хелатів з мономерним МГД, що відповідає відомому ряду стійкості Ірвінга-Вільямса [46]. Таку ж залежність отримали автори [21] для ММХ полі- β -естерного типу.

Як і для низькомолекулярних металокомплексів, на здатність до хелатування впливає і природа функціональної групи. Змінюючи полімерну складову можна керувати селективністю зв'язування по відношенню до різних металів. Так автори роботи [18] окисненням полівінілового спирту отримали полі- β -дикетон (структура I), а потім полімераналогічними перетвореннями його оксим (структура II):



Полімер (I) більш активно зв'язував іони перехідних металів в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, тоді, як полімер (II) мав порівняно вищу ємкість по відношенню до рідкісноземельних металів: $\text{Tb}^{3+} \approx \text{Gd}^{3+} \approx \text{Sm}^{3+} > \text{Nd}^{3+} \approx \text{La}^{3+}$.

Природа ацидоліганда, який входить до складу вихідної солі, також впливає на ефективність комплексоутворення: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^- > \text{Cl}^-$, при цьому незалежно від природи металу. Таку послідовність автори пов'язують з вільною енергією гідратації аніону, а також зі значеннями констант стійкості вихідних солей.

При обробці ММХ мінеральними кислотами кількісно вивільняється метал, а полімер можна використати повторно. Це є перевагою полімерних металокомплексів порівняно з мономерними, які під дією кислот руйнуються. Цією важливою властивістю користуються при застосуванні ММХ в практичних цілях, наприклад селективної сорбції [47]. В таких комплексах один метал може замінюватись на інший, що регулюється відносними значеннями констант стійкості.

Факт комплексоутворення найчастіше підтверджують спектроскопічними методами (ІЧ та електронною спектроскопією) або потенціометрією. В ІЧ-спектрах з'являються смуги поглинання, які відсутні в вихідному макроліганді: поглинання в області $1500\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{C}$ зв'язків; смуги поглинання в області $590\text{-}700\text{ см}^{-1}$ – валентним коливанням зв'язку M-O при взаємодії з деформаційними коливаннями зв'язків C-R (де R – радикал, пов'язаний з C=O групою хелатного циклу); $\sim 700\text{ см}^{-1}$ – деформаційні коливання хелатного кільця; $400\text{-}500\text{ см}^{-1}$ – валентні коливання зв'язку M-O можуть проявлятися, якщо кількість металу в полімері є досить значною [48].

Електронна спектроскопія та магнітні властивості дозволяють отримати інформацію стосовно будови координаційного вузла. Переважна більшість ММХ β -дикетонатного типу у випадку купруму мають плоско-квадратну будову хелатного циклу [21, 32, 49, 50]. Комплекси Ni (II) та Co (II) найчастіше мають к.ч. 6. Якщо враховувати, що одна β -дикарбонільна група займає два координаційних місця, то при утворенні комплексів складу 1:2 будова координаційного вузла має бути тетраедричною (к.ч. 4) або октаедричною (к.ч. 6), при цьому координаційну сферу доповнюють донорні ліганди (частіше за все, молекули розчинника), які є в системі. Так, при утворенні комплексів нікелю з

полі-2-гідроксі-4-метакрилоїл-оксібензофеноном октаедричну сферу доповнюють дві молекули води [49]. В роботі [32] були синтезовані два типи комплексів кобальту з кополімером стиролу та МГД. Фіолетові комплекси одержували, виходячи з ацетонового розчину кополімера та насиченого спиртового розчину ацетата кобальта; з діоксанових розчинів кополімерів отримували хелати оливково-зеленого кольору. Спираючись на літературні дані про поглинання октаедричними комплексами кобальту в більш короткохвильовій частині спектру (500-600 нм), порівняно з тетраедричними комплексами (600-700 нм) був зроблений висновок про те, що зелені хелати кобальту є тетраедричними, а фіолетові – октаедричними. За даними [45] фіолетові комплекси кобальту з ПМГД також мають октаедричну будову. При цьому автори стверджують, що утворення комплексів кобальту 3:1 не спостерігається, а два вільних координаційних місця займає розчинник.

Надмолекулярний рівень структурної організації ММХ β -дикарбонільного типу проявляється в можливості як внутрішньо- так і зовнішньомолекулярного комплексоутворення. Частка останнього зростає зі збільшенням вихідного співвідношення метал:ліганд. При одному і тому ж співвідношенні у випадку гомополімерних лігандів утворення міжмолекулярних хелатів є більш вірогідним, ніж для кополімерів. В загальному вигляді, міжмолекулярні металокомплекси представляють собою просторову сітку з поперечними зв'язками; розчинність таких комплексів є функцією кількості поперечних зв'язків. Якщо вона значна, ММХ є нерозчинними та в ході синтезу випадають в осад. Оцінити, який з типів зв'язування переважає, можна прослідкувавши за змінами в'язкості розчинів ММХ (рис.1.3).

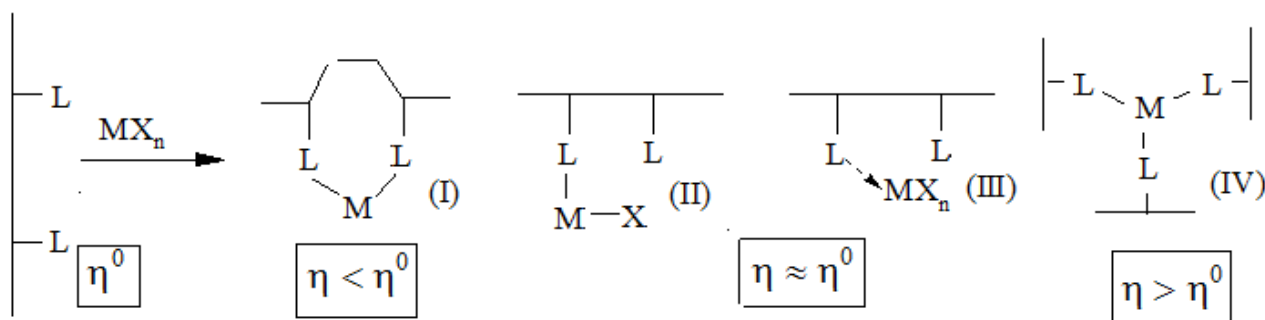


Рис. 1.3. Типи зв'язування MX_n с макролігандом.

Якщо додавання солі металу (MX_n) приводить до зниження в'язкості отриманого розчину (η) порівняно з в'язкістю вихідного макроліганду (η_0), це означає, що ММХ утворюються переважно за рахунок функціональних груп однієї макромолекули. Відбувається її «стиснення», ланцюги мають більш компакту упаковку (структура I). Відсутність суттєвих змін в значеннях η вказує на переважне утворення змішанолігандних (структура II) хелатів або комплексів nV-типу (структура III), при синтезі яких конформація макромолекули майже не змінюється. Різке збільшення в'язкості свідчить про утворення ММХ за рахунок функційних груп різних макромолекул (структура IV). Утворення сітчастої структури приводить до впорядкування макромолекул, при цьому продукт може отримати неочікувані цікаві властивості. Наприклад, хелатування *бис*(алілоксифеніл)-*n*-пропан-1,3-діону, закріпленого на тетраметилсилоксановій матриці, з ацетатом купруму приводить до утворення зшитих полімерів, які мають рідкокристалічний стан [51].

Взаємодія полімерів, функціоналізованих β -дикарбонільними групами з солями металів з утворенням ММХ β -дикетонатного типу має важливе практичне значення в процесах сорбції, створенні нових каталітичних систем, люмінофорів тощо. Більш детально прикладний аспект використання полімерних β -дикетонатів буде розглянутий в розд. 1.4.2. Не дивлячись на те, що хелатування (ко)полімерними β -дикарбонільними сполуками вивчається вже досить тривалий час, і в цьому напрямку досягнуті певні успіхи, багатогранні властивості цих об'єктів та можливість знаходити таким матеріалам різноманітне практичне застосування, до цього часу спонукають науковців до вивчення цих об'єктів. При цьому часто це потребує кооперативних зусиль фахівців в галузі хімії ВМС, координаційної, аналітичної, органічної хімії, спеціалістів в області каталізу та біоорганічної хімії.

ліганд (реакція (2)). Вважається, що саме ацетилацетонатний радикал в подальшому ініціює полімеризацію (реакція (3)).

Ця схема лише в загальному вигляді відображає процес ініціювання, бо викликає багато запитань, відповідей на які не має до цього часу. По-перше, згідно з загальноприйнятими уявленнями, в асас[•] радикалі неспарений електрон є кон'югованим з хелатним квазіароматичним циклом (рис.1.5). Аналогічну будову мають алільний чи бензильний радикали, які мають коротшу довжину кон'югації, проте не здатні до ініціювання, а потрапляють в макромолекулу шляхом передавання ланцюга [53].

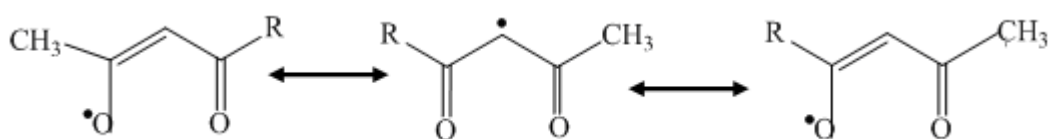


Рис. 1.5. Резонансні форми ацетилацетонатного радикалу.

Окрім того досить складна просторова будова асас[•] радикалу може створювати певні стеричні перешкоди при взаємодії з молекулами мономеру. Ще на початку досліджень, присвячених термічній поведінці ацетилацетонатів, було виявлено [54], що під час автоокиснювального розкладання $\text{Fe}(\text{acac})_3$ при 100°C за присутності кисню, процес інгібується пероксидом бензоїлу (ПБ) та AIBN, які зазвичай є хорошими ініціаторами автоокиснення. І, навпаки, реакція не інгібується відомими антиоксидантами, такими як фенол, 2,4,6-тритрет.бутилфенол та гідрохінон. Ці результати доводять, що асас[•] радикали є доволі стабільними, вони не перехвачуються інгібіторами, а швидше радикалами малих розмірів, які утворюються з ПБ та AIBN. Саме цими авторами вперше було запропоновано схему розкладання β -дикетонатів на прикладі $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (рис. 1.6):

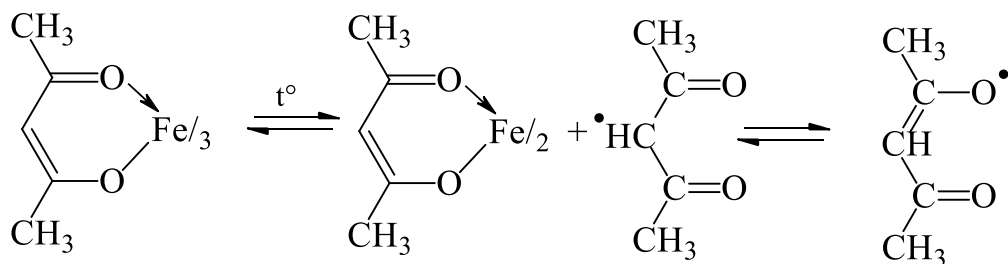


Рис. 1.6. Схема термічного розкладання $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [54].

При дослідженні кінетики жидкофазного окиснення ізопропілбензолу в присутності гідропероксиду кумілу та ряду ацетилацетонатів металу по об'єму кисню, який поглинався, β -дикетонати були розташовані в наступний ряд [55]: $\text{Mn}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_2 > \text{Mn}(\text{acac})_2 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Fe}(\text{acac})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{Py} > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Zn}(\text{acac})_2$ який відрізняється від відомого ряду стійкості Вільямса-Ірвінга. Тому автори роблять висновок про залежність активності хелатів не від стійкості, а від значень їх окиснювально-відновлювального потенціалу, що передбачає зміну валентного стану металу. Впродовж реакції вони спостерігали відповідну зміну забарвлення для мангану (II) (від жовтого до коричневого) та кобальту (II) (від рожевого до зеленого), що на їх думку свідчить про зміну валентності $\text{II} \rightarrow \text{III}$. В цій роботі вказано також на зміну активності хелату кобальту (II) протягом часу, що пов'язують з утворенням комплексів $\text{Co}(\text{III})$ з продуктами окиснення, які є неактивними. Згодом, на прикладі $\text{Co}(\text{acac})_2$ було показано [56, 57], що саме взаємодія хелатів з вільними радикалами є причиною зниження їх активності в радикальних системах. Проте, яким саме чином, це відбувається на той час було невідомо. Припускали, що радикал може взаємодіяти або з атомом металу, або з лігандом, шляхом його витіснення з координаційної сфери, або перенесенням електрону через середовище [57].

Ще один цікавий факт вперше згадувався в роботі [55]. Для двовалентних ацетилацетонатів мангану та кобальту були знайдені критичні концентрації ($5 \cdot 10^{-3}$ та $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, відповідно), вище за які спостерігали уповільнення реакції окиснення, внаслідок чого було зроблено припущення про можливість участі β -дикетонатів перехідних металів в інгібуванні радикальних процесів. Подальші дослідження реакцій $\text{Co}(\text{acac})_2$ з радикалами [56, 57] дозволили авторам дійти висновку про двоїстий характер участі цього хелату в реакціях окиснення: інгібітора або ініціатора в залежності від концентрацій, при яких його використовують. Зауважимо, що на той час, попри численні дослідження β -дикетонатів перехідних металів, як ініціаторів радикальної полімеризації, подібної закономірності встановлено не було, вочевидь внаслідок використання

цих сполук в малих концентраціях ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л). Такі невеликі кількості хелатів не дозволяли також встановити, чи входить атом металу до складу полімеру.

Великий внесок в розвиток досліджень стосовно ініціюючої здатності β -дикетонатів перехідних металів як ініціаторів радикальної полімеризації вінілових мономерів вніс К. Бемфорд, який узагальнив свої дослідження в роботі [58]. Бемфорд першим вказав на участь мономеру або розчиннику в стадії ініціювання, шляхом його комплексоутворення з хелатом, та зробив висновок про радикально-координаційний механізм полімеризації, який запропонував на прикладі $Mn(acac)_3$.

Роботи Бемфорда разом з іншими багатьма дослідженнями стосовно комплексоутворення металовмісних органічних сполук з молекулами та радикалами лягли в основу теорії комплексно-радикальної полімеризації (КРП), основні положення якої були розроблені академіком В.А. Кабановим [2]. Теорія КРП дозволила пояснити вплив комплексоутворювачів на радикальну полімеризацію вінілових мономерів в цілому та на її елементарні стадії. Вона відкривала широкі перспективи для керування вільно-радикальним процесом, надаючи йому деяких ознак іонної полімеризації, дозволяла змінювати реакційну здатність як мономера, так і радикала в ході полімеризації. В кінцевому підсумку радикальна полімеризація отримала нове дихання, і подальші роботи в цьому напрямку вилилися у створенні теорії «живої» або контрольованої радикальної полімеризації (*Controlled Radical Polymerization (CRP)*), яка останні десятиріччя є однією з найбільш актуальних проблем хімії ВМС [59-61]. *CRP* ґрунтується на введенні в систему добавок, здатних взаємодіяти зі зростаючим радикалом, тим самим перешкоджаючи незворотному бімолекулярному обриву ланцюгів. Одним з напрямком контрольованої радикальної полімеризації є використання органічних сполук перехідних металів як зворотних інгібіторів полімеризації. Даний напрямок в зарубіжній літературі прийнято називати *Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP)*. Для реалізації OMRP використовують широке коло МОС: металоценові похідні, металопорфірини, саліцилати тощо [62]. Серед таких сполук є і β -дикетонати, більша частина робіт присвячена

застосуванню $\text{Co}(\text{acac})_2$ для *CRP*. Оскільки цей матеріал представляє особливу цікавість своєю науковою новизною та важливістю практичного застосування для модифікації полімерних матеріалів, вважаємо за доцільне детальніше проаналізувати його в окремих розділах (див.розділи 1.3.2 та 1.4.1

В контексті механізму радикальних реакцій під впливом хелату кобальту (II) лише зауважимо, що на цей час переконливо показано, що контроль полімеризації здійснюється за рахунок утворення комплексів між зростаючими радикалами та $\text{Co}(\text{acac})_2$, внаслідок чого змінюється валентний стан атому кобальту. Міцність зв'язку $\text{Co}-\text{C}$ залежить від природи мономера, наявності донорних добавок та зумовлює зворотність (або незворотність) процесу. На рис.1.7 на прикладі полівінілацетату (ПВА) показано утворення активних (active) та неактивних (dormant) форм макрорадикалів:

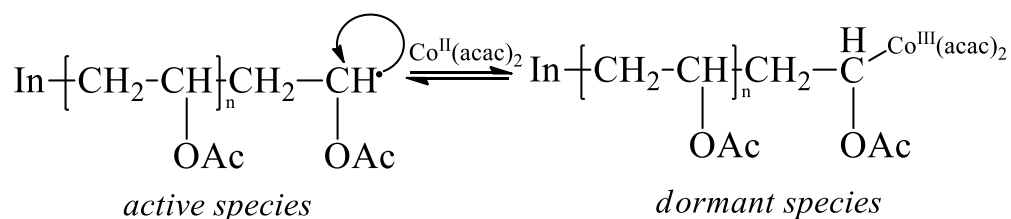


Рис. 1.7. Рівновага між активними та неактивними радикалами полівінілацетата [63].

Існування комплексів між мономером та хелатом завжди є першою стадією процесу ініціювання, це на теперішній час переконливо показано у більшості публікацій, присвячених ініціюванню під впливом β -дикетонатів та інших МОС.

Згідно теорії КРП, комплексоутворення мономерів відбувається з будь-якою МОС, яка знаходиться в системі. В літературі, окрім ацетилацетонатів, є багато свідчень про утворення комплексів мономерів з різноманітними металовмісними сполуками, які передують процесу ініціювання. В роботі [64] проміжний комплекс карбонілів металів зі стиролом та ММА утворюється за рахунок η^2 -координації мономера з атомом металу, проте існування саме такої взаємодії не підтверджено експериментально. У випадку полімеризації ММА відмічається лише зміна забарвлення системи, що автори пов'язують зі змінами в

координаційній сфері карбонілу. Відмічається також, що для стиролу доля координаційно-радикальної складової вища ніж у випадку ММА.

Комплекси МОС, утворені за рахунок подвійного зв'язку стиролу (η^2 комплекси) з атомами металу є доволі стійкими і можуть існувати не тільки в розчині, а і в твердому вигляді. В роботі [65] досліджено вплив змішанолігандного комплексу мангану, який в складі ліганду містить стирол, циклопентадієнільний та карбонільні ліганди (структура I, рис. 1.8).

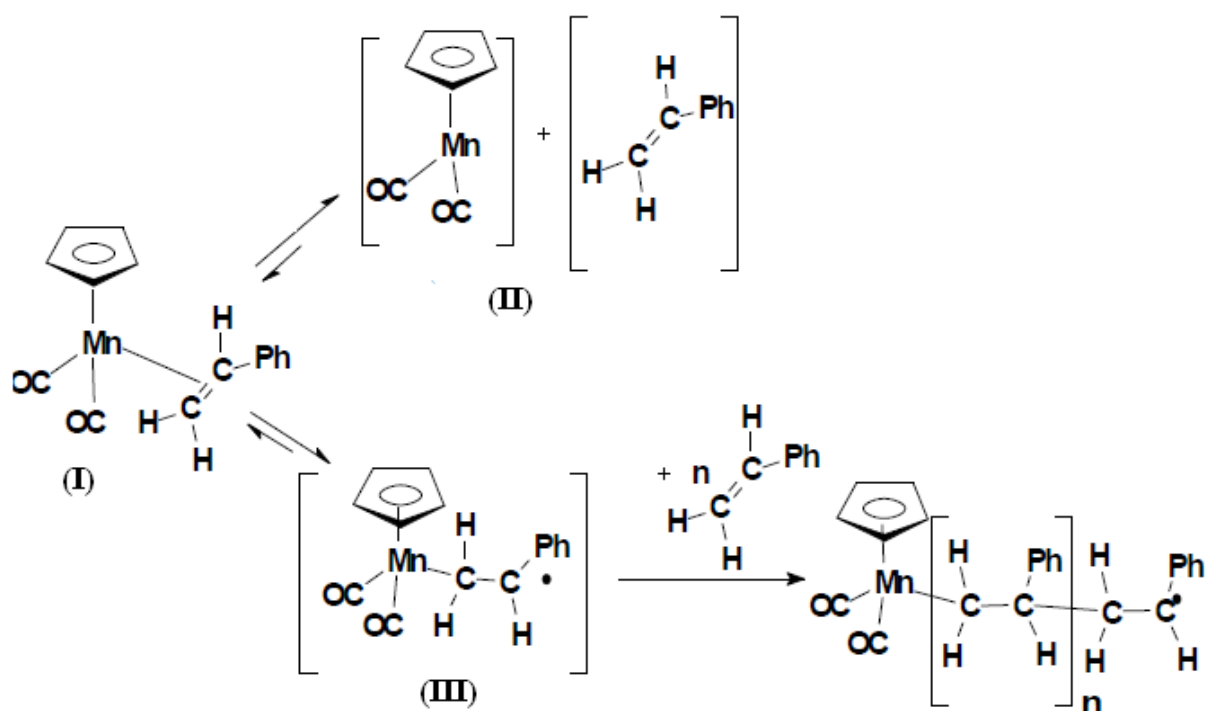


Рис.1.8. Схема термічних перетворень η^5 -циклопентадієніл- η^2 -стиролдикарбонілмангану [65].

Ця МОС здатна до ініціювання стиролу, метилметакрилату та вінілхлориду. Авторами показано, що в термічних умовах цей комплекс може розкладатися з виділенням молекули стиролу (рівняння II) або переходити в збуджений триплетний стан (рівняння III), реагуючи з молекулою мономеру, і таким чином ініціювати полімеризацію. Обидві реакції рівноймовірні, оскільки їх $E_{\text{акт}}$ близькі: 130 та 134 кДж/моль, для II та III, відповідно. Аналогічним чином реагує такий комплекс з ММА [66].

ММА може комплексуватися з МОС, як по подвійному зв'язку [66] так і по $-C=O$ групі. Цікаві свідчення з цього приводу наведені в роботі [67], де за

допомогою квантово-хімічних підрахунків було показано, що TiCl_4 може утворювати з метилакрилатом (МА) не тільки nV - комплекси (n -неподілена пара електронів $\text{C}=\text{O}$: групи, V – вакантна орбіталь акцептора) (рис.1.9, структура 1) та πV - типу (π - електрони $\text{C}=\text{C}$ зв'язку) (рис.1.9, структура 2), а і октаедричні *цис*-комплекси, де МА є бідентантним донором і одночасно координується по обом групам (рис.1.9, структура 3).

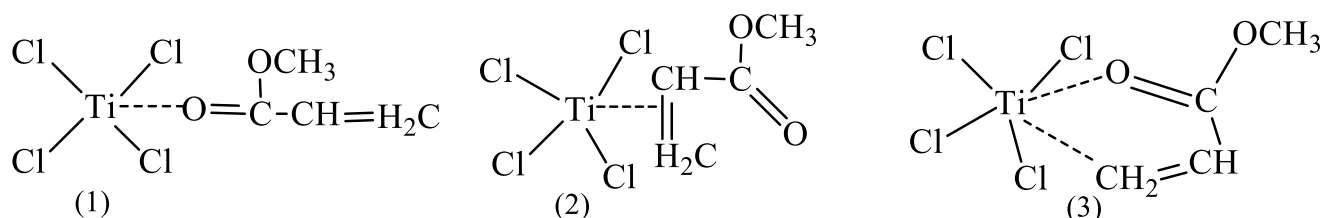


Рис. 1.9. Схематичне зображення комплексів TiCl_4 – МА складу 1:1

Таблиця 1.2.

Ентальпії утворення та просторова будова комплексів TiCl_4 – МА [67]

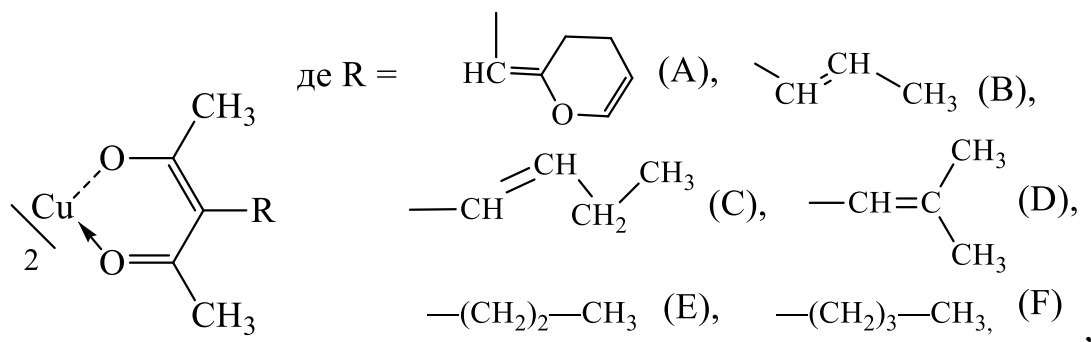
№ к-са	Склад	Тип	Ентальпія утворення, кДж/моль	Дипольний момент, Д	Конформація
1	1:1	nV	-1101,16	8,0756	Тригональна біпіраміда
2	1:1	πV	-1067, 61	6,907	Тригональна біпіраміда
3	1:1	$nV, \pi V$	-1078,50	9,700	Октаедр
4	1:2	nV, nV	-1462,23	8,023	Октаедр, <i>транс</i>
5	1:2	$nV, \pi V$	-1463,18	-	Октаедр, <i>транс</i>
6	1:2	$\pi V, \pi V$	-1416,92	-	Октаедр, <i>транс</i>
7	1:2	nV, nV	-1464,32	-	Октаедр, <i>цис</i>
8	1:2	$nV, \pi V$	-1415,55	8,244	Октаедр, <i>цис</i>

З даних роботи можна бачити (табл. 1.2), що енергетика утворення найбільше сприяє утворенню комплексу **1**, проте ентальпія комплексу **3** має дуже близьке значення, до того ж він є найбільш полярним. При надлишку мономеру утворюються комплекси складу 1:2. Мінімальній ентальпії відповідає комплекс **7** *цис*-форми з координацією по карбонільній групі. Ентальпія утворення комплексу *транс*- форми (комплекс **5**) з координацією по $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{C}$ групам є близькою до комплексу **8**. Дипольні моменти комплексів, в яких донором є карбонільна група, є великими та схожими за значеннями. Отримані дані дозволяють авторам зробити висновок, що вірогідність утворення комплексів за участі карбонільної

групи є більшою, але це не виключає можливості комплексоутворення по C=C зв'язку. Утворення цих комплексів приводить до зниження електронної густини на подвійному зв'язку, що збільшує його здатність до розкриття.

Отже, як видно з наведених даних, комплексоутворення МОС, в тому числі β-дикетонатів металів, з мономерами є обов'язковою умовою для виникнення ініціюючих радикалів. Заміна мономеру на звичайний розчинник не приводить до розкладу хелатів, тому з цього можна зробити висновок, що найбільш вирогідна участь в процесі ініціювання відведена саме C=C зв'язкам. В наших попередніх дослідженнях на основі спектроскопічних досліджень була запропонована схема ініціювання ненасиченими β-дикетонатами двовалентних металів, яка передбачає виникнення ініціюючого радикалу під дією мономеру з утворенням зв'язку Mt-C та переходом металу в тривалентний стан [68]. Згодом, як можна бачити з результатів робіт [65, 66] такий процес був підтверджений іншими авторами.

Якщо поведінці насичених β-дикетонатів в радикальних процесах приділено в літературі досить багато уваги, то відомості про дослідження їх ненасичених аналогів майже відсутні. Є лише декілька досить давніх робіт японських авторів [69, 70], в яких досліджували ненасичені β-дикетонати купруму з наступною будовою:



як ініціатори радикальної полімеризації стиролу та метилметакрилату. Відмічається, що кон'югація подвійного зв'язку у складі ліганда підвищує їх ініціюючу активність. У випадку полімеризації стиролу (80°C) вона зростає при переході від сполуки А до сполуки F. Таку особливість ненасичених металокомплексів автори пов'язують зі спряженням хелатного кільця з C=C зв'язком, що призводить до зниження їх константи стійкості. Був запропонований

механізм полімеризації під впливом цих ініціаторів (рис.1.10), який передбачає утворення радикала (А). На нашу думку, саме стійкість цього радикала, яка є підвищеною (внаслідок кон'югації неподіленого електрона) порівняно з насиченими ацетилацетонатами і обумовлює підвищену активність цих хелатів, бо ініціююча активність металокомплексів А-Ф симбатно збільшується зі зростанням стійкості радикалів, отриманих з цих β-дикетонатів. Цікаво, що при радикальній полімеризації ненасичений хелат мав би входити до полімерного ланцюга, внаслідок кополімеризації з основним мономером. Проте в цих роботах таких відомостей не має.

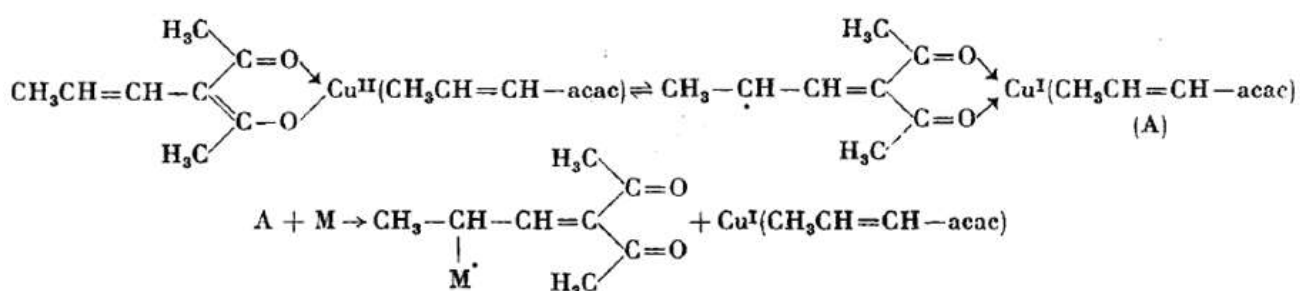


Рис. 1.10. Схема ініціювання ненасиченими β-дикетонатами купруму [69].

Положення подвійного зв'язку у складі β-дикетонатного ліганда відповідає за утворення радикалів, стійкість яких безпосередньо впливає на поведінку ненасичених металокомплексів при ініціюванні. На відміну від даних [69, 70], в роботі [31] зазначається, що купруму(II) 5-метил-5-гексен-2,4 діонат не ініціює полімеризацію стиролу, ММА та АН, та навіть її сповільнює, порівняно з насиченим аналогом – купруму(II) ізобутирилацетонатом, який з хорошими швидкостями ініціює вищевказані мономер. Тобто в цьому випадку кон'югація подвійного зв'язку, але в α-положенні хелатного кільця, на думку авторів є причиною гальмування ініціюючої дії. Фіксація β-дикетонату на полімерній матриці (використання полімерного комплексу купруму) приводить до ініціювання полімеризації ММА. Робота [31] є однією з перших малочисельних публікацій, присвячених використанню полімерних β-дикетонатів як макроініціаторів (МІ) радикальної полімеризації.

1.3.2. β -Дикетонати металів в контрольованій радикальній полімеризації.

Як зазначалося в попередньому розділі, дослідження в області *CRP* останнім часом отримали дуже широкий розвиток. Завдяки можливості регулювати активність радикалів за допомогою різноманітних сполук, здатних зворотно взаємодіяти зі зростаючими радикалами, стало можливим керування процесом радикальної полімеризації, що забезпечило великі можливості для архітектурного дизайну макромолекул з заданими поліпшеними властивостями.

Використання МОС, як зворотніх інгібіторів радикальної полімеризації (*OMRP*) є одним з варіантів реалізації *CRP* [71]. Серед ацетилацетонатів металів найбільш дослідженим для використання в *OMRP* є $\text{Co}(\text{acac})_2$. Слід зауважити, що кобальтові сполуки, завдяки можливості утворювати лабільний зв'язок $\text{Co}-\text{C}$, були одними з перших об'єктів досліджень в даному напрямку. Використання для цієї цілі кобальтпорфіринів, кобалоксимів, кобалалкоксіамінів, ацетилацетонатів кобальту та деяких інших кобальтовмісних сполук було об'єднано спільним терміном *Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP)* [72].

Дія кобальтовмісних сполук в *CMRP* полягає у їх реакції зі зростаючими радикалами, яка супроводжується утворенням проміжних продуктів $\text{P}-\text{Co}^{\text{(III)}}$ та може відбуватися за двома механізмами (рис. 1.11): а) зворотного інгібування (*reversible terminatin (RT)*); б) виродженого передавання ланцюга (*degenerative transfer (DT)*).

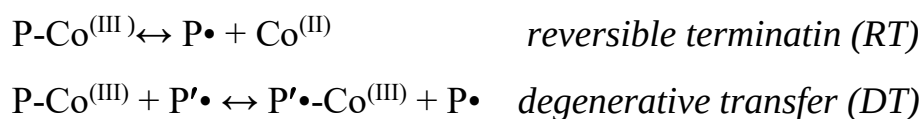
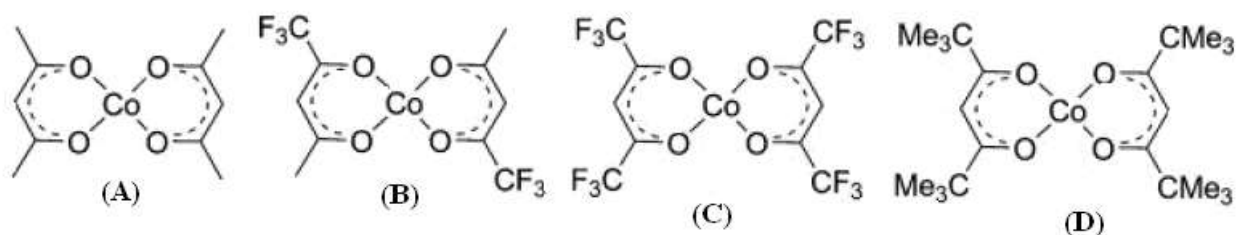


Рис. 1.11. Механізми *CMRP* [72].

Проходження реакції за тим чи іншим механізмом залежить від стійкості зв'язку $\text{Co}-\text{C}$, на який впливають природа мономера, будова ліганда, температура, донорні добавки. На відміну від *RT*, механізм *DT* потребує постійного поповнення новими ініціюючими радикалами, які в більшості робіт по використанню $\text{Co}(\text{acac})_2$ генерують з нового азоініціатора 2,2-азобіс(4-метокси-2,4-диметилвалеронітрилу) (*V-70*). Перші дослідження *CMRP* під дією $\text{Co}(\text{acac})_2$ були

проведені для контролю полімеризації вінілацетата (ВА) [63, 73]. Процес проводили в блоці при 30°C, з потрійним надлишком ініціатора - V-70, порівняно з концентрацією $\text{Co}(\text{acac})_2$. В таких умовах спостерігався індукційний період до кількох годин, під час якого $\text{Co}(\text{acac})_2$ переходив в неактивну форму «dorment» спейсерів (див. рис. 1.7), при цьому спостерігалася зміна забарвлення розчину з рожевого на зелений.

Згодом було показано, що можна використовувати і еквівалентне співвідношення V-70: $\text{Co}(\text{acac})_2$, проте індукційний період при цьому збільшується [74]. Полімеризація ВА відповідала всім умовам *CRP*: ММ лінійно зростали з конверсією, МВР низький (1,1-1,2), лінійна залежність $\ln([M_0]/[M])$ від часу, хороша відповідність між реальною та очікуваною ММ. При цьому один кобальтовий комплекс входив у вигляді кінцевої ланки до полімерного ланцюга. Заміна V-70 на менш активний AIBN та збільшення температури до 60°C привела до збільшення М.М., порівняно з теоретичними значеннями та збільшення показників полідисперсності (2,0-3,5), що говорить про зменшення контролю, внаслідок незворотного характеру реакції радикалів з агентом. Ключова стадія, зображена на рис. 1.7, має бути чутливою до стеричної та електронної будови кобальтового комплексу. Тому згодом [75] дослідили наступні ацетилацетонати:



Трифторацетилацетонат кобальту (В) показав результати близькі до $\text{Co}(\text{acac})_2$ (А), в той час як просторово захащений хелат (D) та гексафторацетилацетонат (С) показували помірний та дуже поганий контроль, відповідно.

Спочатку вважали, що механізм *CMRP* ВА під дією $\text{Co}(\text{acac})_2$ проходить виключно за схемою *RT*, як зображено на рис.1.11. Проте факт збереження контролю при великому надлишку V-70 поставив ці роздуми під сумнів. З іншого боку, відновлення полімеризації ВА, очищеним полівінілацетатним МІ, з кінцевими $\text{Co}(\text{acac})_2$ групами (див. рис.1.7, «dorment» species) є несумісним з

механізмом *DT*. Ця неоднозначність була розсіяна Matyjaszewski K. зі співр. [74]. З одного боку, коли в строго ізольованих від кисню та вологи умовах не вдалося повторно ініціювати ВА за присутності ПВА- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2$, виключили процес *RT*. З іншого боку, було показано, що додавання невеликої кількості води в систему робить можливим процес ініціювання ВА МІ. Це обумовлює висновок, що додавання води сприяє гомолітичному розщепленню зв'язку $\text{Co}-\text{C}$ і активує процес *RT*. Для більш детального дослідження механізму синтезували аддукт ПВА- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2$, який складається з трьох ланок ПВА і використали його як МІ полімеризації ВА при 30°C [76]. Полімеризація відбувалася дуже повільно, що вказує на значну стійкість зв'язку в аддукті ПВА- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2$. Додаткову стабілізацію зв'язку $\text{Co}-\text{C}$, за квантово-хімічними розрахунками забезпечує nV -координація $-\text{C}=\text{O}$ групи останньої ланки ПВА (рис. 1.12, сполука **I**). Отже, додавання одного еквіваленту V-70 до сполуки **I** в розчині ВА дозволяє здійснювати контрольовану полімеризацію за механізмом *DT* (схема А на рис.1.12). За присутності незначної кількості води або піридина (1-10 екв. по відношенню до кількості $\text{Co}(\text{acac})_2$) карбонільна група з координаційній сфері сполуки **I** замінюється основою Льюїса. В цьому випадку полегшується розрив зв'язку $\text{Co}-\text{C}$, при цьому механізм реакції змінюється на зворотне інгібування (*RT*) (рис.1.12, схема В).

Була зроблена спроба здійснити *CMRP* АН в умовах, аналогічних полімеризації ВА [77]. АН є дуже активним мономером, тому погано піддається контролю. Полімеризація в ДМФА була ускладнена нерозчинністю ПАН в цьому розчиннику. Зміна ДМФА на ДМСО покращила результат проте найкращий контроль спостерігали при використанні як ініціатора сполуки **I** (рис. 1.12). Механізм за присутності ДМСО також відбувався за схемою В (*RT*), бо утворення комплексів кобальту (**II**) з ДМСО ослаблює зв'язок $\text{Co}-\text{C}$, полімеризація проходить швидко, без індукційного періоду з хорошим контролем.

Як видно з викладених вище уявлень, природа мономеру має ключовий вплив на можливість (чи неможливість) здійснювати контроль за полімеризацією ацетилацетонатом кобальту. Так, у разі використанні акрилатних мономерів

$\text{Co}(\text{acac})_2$ не здатен до контролю, оскільки зв'язок $\text{Co}-\text{C}$ у цьому випадку є занадто лабільним [75].

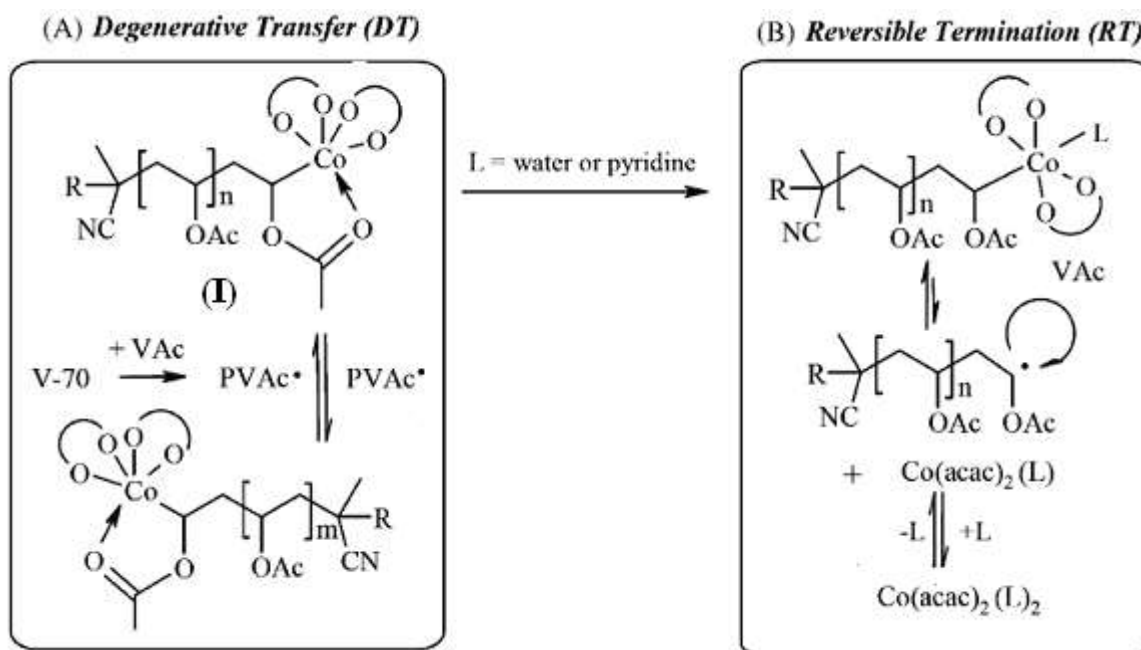


Рис. 1.12. Механізми *DT* та *RT* при *CMRP* ВА під дією $\text{Co}(\text{acac})_2$ [72].

Слід відмітити, що дослідження *CRP*, дозволили усвідомити та сформулювати вплив координації мономерів та основ Льюїса (донорних добавок) на радикальну полімеризацію під дією ацетилацетонатів перехідних металів (особливо двовалентних), який був помічений дуже давно, проте не мав чіткого та обґрунтованого пояснення на той час. Використання сучасних квантово-хімічних методів (а саме Density Functional Theory (*DFT*)) [74, 76, 77] дозволяє розрахувати енергетичні параметри різноманітних комплексів, які утворюються при *CRP* та не тільки пояснити явища, які відбуваються, а і спрогнозувати майбутні системи (металокомплекс/мономер/розчинник(добавка)), для ефективного контролю та отримання полімерів із заданими властивостями.

Останнім часом дослідження в галузі *CMRP* під дією $\text{Co}(\text{acac})_2$ активно продовжуються як з вініловими естерами [78], для яких цей хелат є найефективнішим, так і з залученням нових мономерів: N-вініламідів [79], N-вінілімідазолу [80]. Окрім цього, *CMRP* широко застосовується для кополімеризаційних процесів. Повідомляється про використання таких систем для кополімеризації ВА з метилакрилатом [81], хлорвінілацетату з N-

вінілпірролідом [82], етилену з такими полярними мономерами як ВА, АН, N-метилвінілацетамід [83].

Окрім $\text{Co}(\text{acac})_2$, відомо також використання і інших β -дикетонатних комплексів для контролю радикальної полімеризації, які часто застосовуються в комплексі з іншими каталізаторами. Так в роботі [84] досліджували вплив $\text{Co}(\text{acac})_3$ та $\text{VO}(\text{acac})_2$ на полімеризацію ММА, яку ініціювали системою з диетилброміду алюмінію та TEMPO. Повідомляється, що додавання $\text{Co}(\text{acac})_3$ дозволяє контролювати конверсію, ММ та полідисперсність полімера. ПММА з відносно низьким МВР (1,10) був одержаний в достатньо м'яких умовах (розчинник – бензен, $t=40-60^\circ\text{C}$). Нові біядерні комплекси кобальту на основі 3,3'-(1,3-фенілен)біс(1-фенілпропан-1,3-діону) та 3,3'-(1,4-фенілен)біс(1-фенілпропан-1,3-діону) були застосовані для контролювання полімеризації ММА [85]. $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в комплексі з ксантами, дитіоестерами та дитіокарбаматами може ефективно ініціювати *RAFT* (*Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*) полімеризацію ВА, ММА, стиролу [86] та АН [87]. В цьому випадку тіосполука виконує роль агенту передавання ланцюга, а β -дикетонат мангану (III) – ініціатора, який в цих системах є ефективнішим за AIBN. Ацетилацетонатні комплекси ферруму (III) можуть бути ефективними при контролюванні полімеризації з розкриттям цикла D,L-лактиду [88], при цьому утворені полілактиди мають в макромолекулах кінцеві дикетонатні фрагменти.

Створення нових полімерних матеріалів з наперед заданими властивостями, націленими на широкий спектр практичного застосування, як відомо, є одним з пріоритетних напрямків полімерної хімії. Внесок *CRP* за участю β -дикетонатів металів в цьому відношенні є дуже вагомим. Вона надає можливість контролювати кополімеризацію (зокрема, і блок-кополімеризацію) складних мономерів та відкриває перспективи для макромолекулярного дизайну. Цьому питанню, а також іншим напрямкам використання β -дикетонатвмісних полімерів, присвячений наступний підрозділ.

1.4. Застосування мономерних та полімерних β -дикетонатів як модифікаторів полімерних матеріалів

1.4.1. Створення блок-кополімерів на основі методик CMRP.

Перші роботи по використанню CMRP за участю $\text{Co}(\text{acac})_2$ для модифікації полімерів були направлені на дослідження статистичної кополімеризації ВА з іншими мономерами, такими, як акрилати [75], N-ВП [82] та хлорвінілацетат (ХВА) [82, 83]. Хоча акрилати полімеризуються неконтрольовано за присутності $\text{Co}(\text{acac})_2$, статистична кополімеризація *n*-бутилакрилату (*n*-БА) з ВА була контрольованою [75]. За даними ^1H ЯМР спектроскопії *n*-БА входив у полімерний ланцюг переважно на початкових стадіях, що приводило до наступної послідовності в кополімері полі-*n*-БА-ко-ПВА. МВР 1,2-1,3 може бути одержаний лише за умови, що вихідна суміш має високий вміст ($> 50\%$) ВА, що вказує на дезактивацію комплексом кобальту кінцевих ПВА радикалів. Аналогічна картина спостерігалась при кополімеризації ВА з N-ВП, яку ініціювали V-70 за присутності $\text{Co}(\text{acac})_2$ [82]. Синтез кополімеру полі-N-ВП-ко-ПВА з низьким показником полідисперсності було здійснено, хоча сам N-ВП за тих же умов полімеризується з помірним контролем. ВА успішно кополімеризували з ХВА, отримали ПВА-ко-ХВА при цьому, як контролюючий агент використовували трифторацетилацетонат кобальту (II) [82, 89]. Згодом, отриманий кополімер який мав кінцеві хлорестерні групи, використали, як МІ для радикальної полімеризації стиролу з перенесенням атома (*Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*); при цьому отримали прищеплені кополімери ПВА-*np*-ПС.

Оскільки $\text{Co}(\text{acac})_2$ не може бути застосований для контролю над такими мономерами як стирол, акрилати, метакрилати, його іноді застосовують в комбінації з іншими методами КРП, такими, як ATRP, RAFT. В роботі [90] ПВА- $\text{Co}(\text{acac})_2$ ланцюги були функціоналізовані по кінцях нітроксилвмісними α -бромкетонними або α -броместерними групами. Активованій галоген згодом було використано для ініціювання ATRP стиролу, MMA, етилакрилату з одержанням відповідних блок-кополімерів. Цей прийом виявився цінним підходом для

отримання термічно стійких полімерів, оскільки зв'язок нітроксил-ПВА є дуже міцним. Дійсно, ГПХ-хроматограма кополімеру ПВА-блок-ПММА до та після термічної обробки при 180°C не змінювалася. Нещодавно групою тайванських вчених [91] аналогічна комбінація методів *CMRP* та *ATRP* була запропонована для синтезу блок-кополімерів ПВА-блок-ПС та ПВА-блок-ПММА. Для підтвердження утворення блок-кополімерів використали міцелізацію. ПВА блок в лужних умовах гідролізували до полівінілового спирту (ПВС), який має амфіфільну природу. В 1% розчині N-метил-2-пірролідону кополімер ПВС-блок-ПС утворював міцели з діаметром ~220 нм.

Цікавий підхід використано в роботі [92] для синтезу ПВА-блок- полі-*n*-БА. Спочатку здійснювали *CMRP* за участю системи V-70/Co(acac)₂, після формування ланцюгів ПВА-Co(acac)₂ *in situ* обміняли ацетилацетонатний ліганд на N,N-етилєнбіссаліцилімінний (Salen). На відміну від Co(acac)₂, комплекс Co(Salen) не контролює полімеризацію ВА, але добре контролює полімеризацію акрилатних мономерів. Тому після лігандного обміну кінцеві ПВА ланки стають зв'язаними з Co(Salen). Додавання *n*-БА приводить до його подальшої контрольованої полімеризації з утворенням кополімеру ПВА-блок- полі-*n*-БА.

Комбінацію *CMRP* та *RAFT* методів використано авторами [93] для синтезу ПВА-блок-ПС та ПВС-блок-ПС. В якості *RAFT*- агента на другій стадії застосовували тіосполуку (біс(дитіобензоїл)дисульфід). Цей клас органічних сполук, як відомо, широко застосовується в *RAFT* процесах, зокрема для контролювання полімеризації стиролу [94].

Оскільки комбінаційні методи все ж таки є досить складними, то задача проводити блоккополімеризацію тільки методом *CMRP* залишається актуальною. Не дивлячись на поганий контроль полімеризації стиролу, ініціювання цього мономера реалізовано при нагріванні з використанням ПВА-Co(acac)₂ як МІ. Був одержаний ПВА-блок-ПС [95]. Аналогічно була здійснена спроба отримати ПВА-блок-поліалкен (етилєн, 1-октен). Конверсія алкену була обмежена до ~ 15%, а довжина другого блоку була малою (n=4) [96], що обумовлено значною міцністю

зв'язку Co-C. Коли кополімеризацію 1-октена з ВА здійснювали під впливом системи V-70/Co(acac)₂, ВА входив в макромолекулу таким чином, що утворювався кополімер градієнтної структури. Таку саму стратегію використовували і для синтезу кополімерів ПВА-блок-полі-N-ВП [97]. Були знайдені оптимальні умови для полімеризації N-ВП у присутності ПВА-Co(acac)₂: 30°C в розчині анізолу. Такі кополімери у вигляді латексів в воді можуть бути використані як стабілізатори для отримання полі (3,4-етилendioкситіофену) – напівпровідника, що є одним з компонентів сонячних елементів [98, 99]. ω-Функціоналізація фуллеренами, які легко обмінюються на Co(acac)₂ кінцеві групи, дозволила створити матеріали на основі ПВА та ПВА-ко-полі-N-ВП, які мають перспективу як антиракові матеріали [100, 101].

Враховуючи здатність ПВА та ПАН блоків до гідролізу з утворенням сегментів ПВС та поліакрилової кислоти (ПАК), відповідно, очевидно, що така модифікація приводить до зміни властивостей отриманих матеріалів. Гідроліз ПВА-блок-ПС, отриманих тільки за допомогою *CMRP* [95] або комбінованими методами [91, 93] дозволяє отримати амфіфільні кополімери, здатні до самоорганізації в міцели у водних розчинах. Кополімери ПВА-блок-полі-1-октен, не дивлячись на невеликий розмір поліоктенового сегменту, також були гідролізовані та утворювали міцели [96]. Селективний або повний гідроліз ПВА-блок-ПАН приводить до синтезу амфіфільних ПВС-блок-ПАН кополімерів [102]. Амфіфільні кополімери ПВС-блок-ПАН були використані для отримання мезопористих вуглецевих волокон [103]. На основі міцел, які утворюються з цих кополімерів, можуть бути виділені наночастки золота, вуглецю [102] та срібла з антибактеріальною активністю [104]. Ті ж самі міцели, в поєднанні з мікроорганізмами, використовували як системи для видалення важких металів [105]. Кополімерні міцели ПВС-блок-ПАК на поверхні кремнезему та полісульфону у водному розчині утворюють щітку, яка запобігає адсорбції білка, що надає перспективу використання таких матеріалів як покриттів з противообростаючими властивостями [106].

Додавання ізопрену до молекул ПАН- $\text{Co}(\text{acac})_2$ та ПВА-блок-ПАН- $\text{Co}(\text{acac})_2$ не призвело до його прищеплення, в якості нового полімерного блоку. Натомість, вихідні МІ з'єднувалися між собою, що призводило до утворення симметричних триблок-кополімерів типу АВА (рис. 1.13) [107, 108].

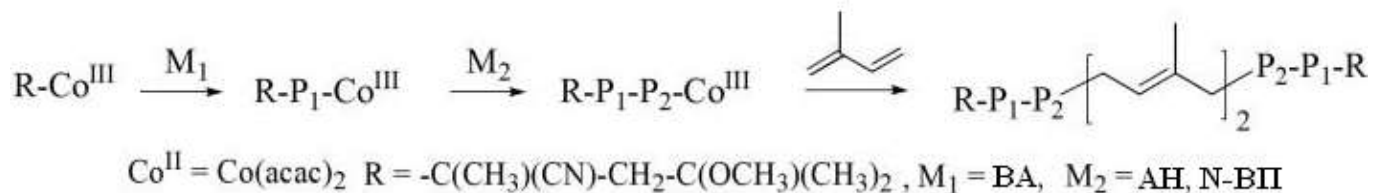


Рис. 1.13. Схема синтезу симметричних триблок-кополімерів.

Така взаємодія є одним з варіантів методики так званого «міжмолекулярного радикального зв'язування» (*Interpolymer radical coupling*), яка останнім часом набуває стрімкого розвитку серед науковців, які працюють в галузі CCR, та представляє собою новий інструмент високомолекулярної інженерії [109].

З розвитком теорії *CMRP* все нові і нові мономерні сполуки досліджуються на їх здатність контролюватися $\text{Co}(\text{acac})_2$. Повідомляється про *CRP* N-вінілкапролактаму (N-ВКл)[110] під впливом як ацетилацетонату кобальту, так і ПВА- $\text{Co}(\text{acac})_2$. Амфифільні кополімери ПВА-блок-полі(N-ВКл) з низькою полідисперсністю (1,1) та значними ММ (87000 г/моль) гідролізуються до ПВС-блок-полі(N-ВКл), які є термічно чутливими. Крім того, за допомогою вищезгаданого методу *Interpolymer radical coupling* були отримані нові симметричні триблок-кополімери: ПВА-блок-полі(N-ВКл)-блок-ПВА. N-ВКл за методикою *CMRP* здатен кополімеризуватися з N-вінілацетамідами, ВА та вінілпівалатом [111]. При цьому кополімер полі(N-ВКл)-блок-(полі(N-метил- N-вінілацетамід – ко- N-ВКл) у водному розчині демонструє поступові переходи від гідрофільного до амфифільного в залежності від температури. Описана також полімеризація вінілпівалата, контрольована системою V-70/ $\text{Co}(\text{acac})_2$ [112, 113]. Полімер (ММ = 11100, $M_w/M_n = 1,13$) на кінці має металокомплексні групи, завдяки чому можливе утворення кополімерів з ПВА та ПАН (в ДМФА

розчиннику). Одержані гомополімери та їх блок-кополімери з ПВА на основі вінілпівалата та вінілбензоата за участі системи $\text{Co}(\text{acac})_2$ / лаурилпероксид/три натрієва сіль лимонної кислоти (30°C) [113]. Гомополімеризація вінілбензоата відбувається з більш низьким рівнем контролю. *CMRP* ВА з новим мономером 4,4-диметил-5-метилен-1,3-диоксолан-2-оном було досліджено в роботі [114]. Лужний гідроліз повністю перетворив обидві групи (ацетатні та циклічні карбоксилатні) на ПВС, тоді як кислий каталіз ацетатних груп залишив циклічні карбонатні кільця без змін, завдяки чому такі кополімери в подальшому були модифіковані реакцією з амінами. Полімери на основі N-метилвініламінів, одержані за допомогою МІ ПВА- $\text{Co}(\text{acac})_2$, проявили функції носіїв ДНК, що вказує на їх перспективне використання як біологічноактивних об'єктів [115].

Цікаво, що нові дослідження *CMRP* під впливом $\text{Co}(\text{acac})_2$ стосуються не тільки розширення кола мономерів, а і умов полімеризації. Нещодавно запропоновано одержання ПВА [116] та нових макропористих гелів [117] з використанням як розчинника надкритичного CO_2 . Ці технології можуть бути дуже перспективними, враховуючи, що надкритичний CO_2 є так званим «зеленим» розчинником. Він інертний до більшості хімічних сполук; тим самим можна запобігти передаванню ланцюга на розчинник; крім того, його ефект як пластифікатора зменшує в'язкість системи, що дозволяє усунути гель-ефект.

Отже, за літературними даними на основі деяких мономерів та $\text{Co}(\text{acac})_2$ в системі з додатковим ініціатором можна отримувати полімери, які на кінці макромолекул містять металокомплекс, що дозволяє в подальшому використовувати такий МІ для отримання блок-кополімерів з лінійною будовою. Ненасичені β -дикетонати в цьому плані можуть бути більш перспективними з огляду на те, що можуть входити в макромолекулу вздовж всього ланцюга, завдяки наявності вінільних груп у складі ліганда. В подальшому такі металополімери можна використати для прищеплення бокових ланцюгів того самого або іншого мономеру, що призведе до утворення макромолекул з розгалуженою будовою, які, як відомо, мають певні переваги над полімерами з

лінійною топологією [118]. Відомості стосовно використання ненасичених β -дикетонатів для синтезу МІ в літературі відсутні.

1.4.2. Деякі інші аспекти практичного застосування полімерів із β -дикетонатними групами.

Полімери, які містять β -дикетонні або β -дикетонатні групи, знайшли широке застосування як каталізатори хімічних реакцій [19, 20, 119-129], в процесах сорбції та виділення металів [18, 32, 47, 130, 131], для модифікації властивостей неорганічних [132-134], та органічних матеріалів [168-175]. Ацетилацетонати здатні змінювати фото- [19, 176] та термостабілізацію [139-151] полімерів, а також використовуються як прекурсори для створення різноманітних неорганічних координаційних полімерів [152, 153], зшиваючих агентів [5, 154, 155] тощо. Крім того, полімерні і мономерні β -дикетонати рідкісноземельних металів є одними з наймасштабніших класів органічних сполук, які надають матеріалам люмінесцентних властивостей [10-15, 156-169], що використовуються для створення різноманітних сенсорів, оптично-волоконних телекомунікаційних пристроїв, лазерних оптичних матеріалів тощо.

Каталітичні властивості β -дикетонатів, які закріплені на полімерних органічних [19, 20, 119-126] та неорганічних [127] матрицях, а також отримані безпосередньо з полі- β -дикетонних лігандів [49, 119, 127-129] є предметом досліджень багатьох фахівців, які працюють в галузі каталізу. Реакції, що каталізуються, доволі різноманітні: гідроформілювання [119], гідрірування [120], полімеризація [121], окиснення [19, 124] та епоксидування [20] олефінів; окиснення спиртів [122, 125, 128, 129]; заміщення в ароматичних сполуках [123, 126]; гідроліз естерів та полімеризація N-ВП [49]. Імобілізація відбувається шляхом полімераналогічних перетворень як ПС [19, 120-122, 126], так і ПММА [20, 123-125] матриць, які для здійснення реакцій в гетерогенних умовах зшивають дивінілбенzenом. Реакційна здатність залежить від природи метала, ліганда, співвідношення компонентів та ступеню зшивання матриці.

Здатність (ко)полімерних β -дикетонів утворювати міцні комплекси з іонами металів використовують для створення різноманітних сорбційних матеріалів [18, 32, 47, 130, 131], перевагою яких є можливість їх повторного використання після видалення металу обробкою кислотою [130] та біодеградабельність [131]. Крім цього відомо використання β -дикетонвмісних полімерів як підсилювачів адгезії по відношенню до різних поверхонь [132], а також як лаків, що одночасно підвищують корозійну стійкість металевих поверхонь та покращують адгезійні властивості мелаїнових смол [32]. Координаційно ненасичені β -дикетонати, нанесені на поверхню силікагелю [133] або фосфінованого SiO_2 [134], завдяки здатності зв'язуватися з електронодонорними молекулами, використовують як сорбенти для газової хроматографії, що виявляють високу селективність по відношенню до олефінів та ароматичних вуглеводнів.

Хімія β -дикарбонільних сполук не залишилась осторонь нанотехнологій, які стрімко розвиваються останнім часом. Функціоналізація деяких неорганічних матеріалів β -дикетонами та їх металокомплексами лежить в основі створення нових орґано-неорганічних нанокомпозитних матеріалів [135, 136]. Так, наночастинки оксидів та алкоксидів Ti, V, Fe, Y, Zr, Ta, зв'язані з галогензаміщеними β -дикетонами за рахунок хемосорбції, виступають як ініціатори для ATRP полімеризації стиролу та MMA, що дозволяє забезпечити чіткий контроль за діаметром отриманих наночасток [137]. В роботі [138] оксид алюмінію модифікували фізичною адсорбцією на його поверхні $\text{Co}(\text{acac})_3$ та використали отриманий продукт як ініціатор «від поверхні» радикальної полімеризації MMA. Результатом модифікації поверхні Al_2O_3 стало утворення короткої ($n \geq 17$) і густої полімерної щітки з товщиною полімерного шару ≤ 1 нм. За рахунок β -дикетонних груп можлива модифікація і орґанічних поверхонь [139,140] з утворенням нанорозмірних часток.

Застосування окиснювально-відновлювальних систем робить можливим утворення C-радикалу в γ -положенні (рис. 1.14) (що підтверджено методом ЕПР) дикетонного циклу [141]. Завдяки цьому здійснюють прищеплення поліакриламід до (ко)полімерних β -дикетонів [142].

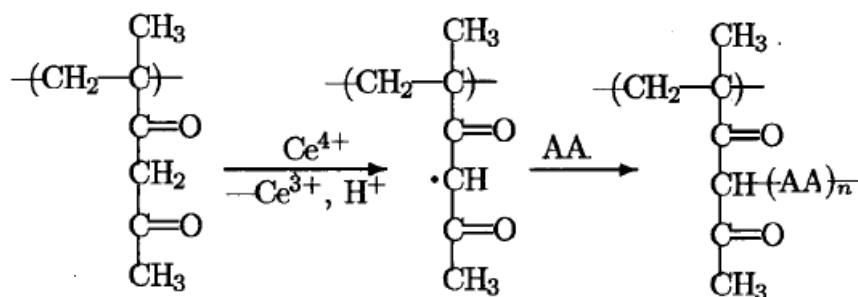


Рис. 1.14. Модифікація ПМГД прищепленням поліакриламідних ланцюгів.

Прищеплення вінілових мономерів до вовняних волокон [143] та поліпропілену [144] можливе за рахунок фізичної сорбції $\text{Mn}(\text{асас})_3$ на цих матеріалах. Механізм, представлений в роботі [143] передбачає участь $\text{асас}\cdot$ радикалу як передавача ланцюга на макромолекули вовни. Цими ж авторами за допомогою $\text{VO}(\text{асас})_2$, було здійснено модифікацію волокон вовни [145] та шовку [146] прищепленням вінілових полімерів. Автори [144] вважають, що макрорадикали виникають внаслідок розкладу гідропероксидних груп, які утворюються при старінні поліпропіленової матриці, а $\text{Mn}(\text{асас})_3$ виступає в ролі прискорювача розкладу гідропероксидів, завдяки його участі в окисно-відновлювальному циклі Габера-Вейса. Окрім $\text{Mn}(\text{асас})_3$, такий самий ефект проявляють $\text{Co}(\text{асас})_3$, $\text{Co}(\text{асас})_2$ та $\text{Ce}(\text{асас})_4$.

Введення β -дикетонатів в полімерні макромолекули шляхом хімічної або фізичної взаємодії може по різному вплинути на термо- або фотостійкість останніх. Відомо, що розкладання полімерів відбувається здебільшого за радикальним механізмом. Оскільки β -дикетонати можуть або прискорювати радикальні процеси, або їх пригнічувати, відповідно, вони здатні як підвищувати термо- та фотостабільність полімерних матеріалів, так і слугувати ініціаторами їх окислювального розкладу. Велике значення при цьому матимуть як природа матриці, так природа металу і ліганду, які входять до складу ацетилацетонату. Наприклад, полістироли, отримані кополімеризацією з ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів, є більш стійким до фотодеструкції, порівняно з аналогом, синтезованим за відсутності металокомплексів [17]. Найбільший ефект виявили комплекси Ni . Разом з тим ацетилацетонати залізу, кобальту, ванадію та мангану значно пришвидшують фотоокиснювальну руйнацію поліетилену високої

густини [147]. Їх прооксидантна дія зменшується в ряду $\text{Mn}(\text{асас})_2 > \text{Co}(\text{асас})_3 > \text{Fe}(\text{асас})_3 \sim \text{VO}(\text{асас})_2$. З огляду значного екологічного забруднення природного середовища саме поліетиленовими пластичними матеріалами, цей ефект може бути корисним.

В роботах [148, 149] досліджено вплив добавок $\text{Co}(\text{асас})_3$ та $\text{Mn}(\text{асас})_3$ на термічну деструкцію ПММА, при цьому на різних етапах аналізувались продукти розкладу. Ацетилацетонати вводили в готовій ПММА у різних кількостях: від 1:10 (одна частина хелата на десять мономерних одиниць) до 1:400. Методом УФ спектроскопії було показано, що $\text{Mn}(\text{асас})_3$ утворює комплекси з $-\text{C}=\text{O}$ групами ПММА, тоді як $\text{Co}(\text{асас})_3$ – ні. Проте ця взаємодія не є значною і не вносить суттєвого внеску при терморозкладанні, тому процеси, які відбуваються у разі деструкції для ацетилацетонатів обох металів є подібними.

Проілюструємо схему розкладання ПММА за участі ацетилацетонатів на прикладі $\text{Co}(\text{асас})_3$, яку запропонували автори [148]. Основним процесом, що впливає на механізм деструкції є розкладання хелату з утворенням асас радикала та металокомплексу з нижчою валентністю: $\text{Co}(\text{асас})_3 \rightarrow \text{Co}(\text{асас})_2 + \text{асас}^\cdot$, який комплексується з естерними групами ПММА і змінює механізм розкладання. На першому етапі передбачається утворення π -комплексів ацетилацетонату з кінцевими подвійними зв'язками полімеру, що можуть розкладатися різними шляхами (I) або (II) (схема 1, рис. 1.15). Комплексоутворення $\text{Co}(\text{асас})_2$ з естерними групами прискорює їх розкладання і утворення CH_3OH , CO і подвійних зв'язків в основному ланцюзі полімеру (схема 2). Крім того, комплекс може розкладатися за схемою 3, з утворенням при цьому карбоксилатних структур. Радикали $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ атакують естерні групи, що приводить до утворення ангідридних кілець на більш пізньому (високотемпературному) етапі деструкції (схема 4). Саме наявність ангідридних структур, на думку авторів [148], стабілізує полімер в області високих температур ($> 200^\circ\text{C}$), причиною є зменшення довжини фрагментів ланцюга. Фрагментація модифікованих структур (схема 5) приводить до утворення в основному мономеру, а також невеликій кількості інших сполук, представлених на схемі 5, та зафіксованих серед продуктів деструкції.

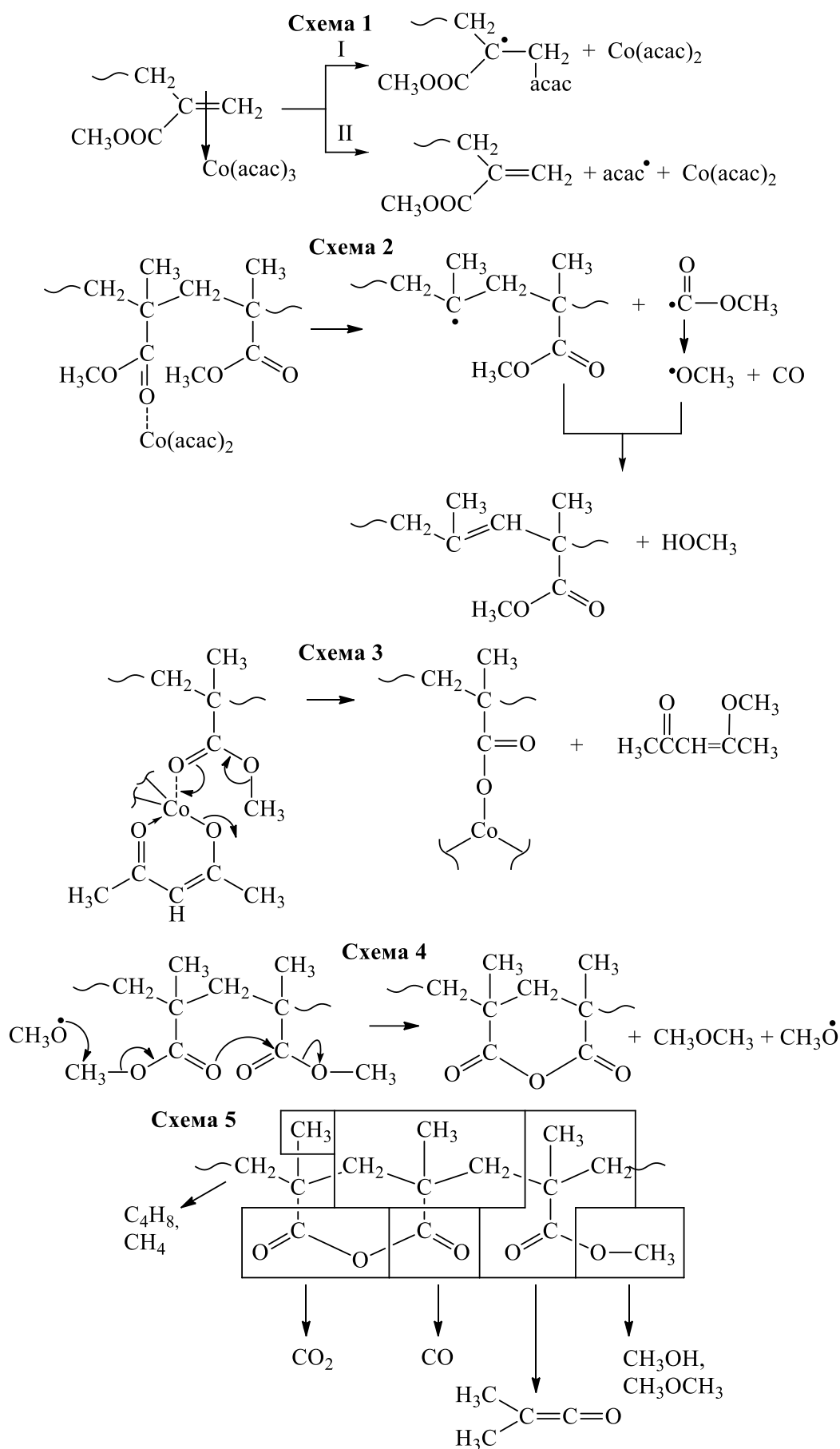


Рис. 1.15. Схематичне зображення етапів термічної деструкції ПММА за присутності добавки $\text{Co}(\text{acac})_3$ [148].

Отже, згідно з [148, 149] вплив добавок β -дикетонатів тривалентних металів на збільшення термічної стійкості ПММА полягає в зміні механізму розкладання із-за наступних факторів: 1) сприяння низькотемпературній деполімеризації внаслідок утворення кінцевого π -комплекса, і подальшого утворення асас радикала; 2) наявність невеликої кількості бічних розщеплень після утворення комплексу $\text{Co}(\text{асас})_2$ з естерними групами; 3) стабілізаційні ефекти із-за зменшення довжини сегментів при деполімеризації вище 250°C внаслідок утворення карбоксилатних солевих груп та ангідридних кілець в ланцюгах.

Використання композицій з β -дикетонатів та просторово розгалужених фенолів надають сильний термостабілізуючий ефект епоксидним полімерам, оскільки хелат та фенол мають синергичну дію [150]. Слід зауважити, що розклад самих β -дикетонатів металів також відбувається з утворенням радикальних продуктів [151], які можуть по різному впливати на руйнування полімерів. Залежність термічної поведінки β -дикетонатвмісних полімерних матеріалів від багатьох факторів, приводить до того, що передбачити заздалегідь, як саме наявність того чи іншого металокомплексів відіб'ється на термічних властивостях, можливо лише експериментальним шляхом.

Останнім часом стрімко розвивається напрямок науки по використанню β -дикетонів як лігандів для створення супрамолекулярних структур та неорганічних координаційних полімерів (в тому числі і гетерометалічних), які мають унікальні фізико-хімічні властивості (насамперед, магнітні та оптичні). Ця проблема добре висвітлена в оглядах [152, 153].

Можливість β -дикетонатів координуватися з різноманітними функціональними групами застосовується для синтезу сітчастих полімерів [5, 154], при цьому така дія сприяє поліпшенню сумісності фаз кополімерів, як це показано на прикладі поліуретанів та ПММА [155].

Полімерні матеріали з β -дикарбонільними сполуками лантанідів широко застосовуються як люмінесцентні матеріали. Серед сполук лантанідів, що виявляють люмінесценцію, найбільш вивчені вони для іонів Eu^{3+} і Tb^{3+} , які виявляють, відповідно структурі їх енергетичних рівнів, високоінтенсивне випромінювання у видимій області спектра. Важливо, що комплексні сполуки

інших Ln^{3+} виявляють люмінесценцію як в ближній ІЧ-області (Yb^{3+} , Nd^{3+} і Er^{3+}), так і в червоній (Sm^{3+}), жовтій (Dy^{3+}), блакитній (Tm^{3+}) та ближній УФ-області (Ce^{3+} і Gd^{3+}). β -Дикетони забезпечують найбільш інтенсивну люмінесценцію Sm(III) , Eu(III) , Nd(III) , Tm(III) Yb(III) . Порівняно з ними β -дикетонати Tb(III) та Dy(III) мають більш слабку люмінесценцію [156].

Імобілізація металокомплексів Ln^{3+} має ряд переваг порівняно з використанням незакріплених β -дикетонатів. Жорстка фіксація Ln^{3+} іонів на полімерній матриці в значній мірі знижує безвипромінювальне перенесення енергії, та, відповідно, збільшує інтенсивність і час життя люмінесценції. В разі, якщо матриця містить координаційноздатні функціональні групи (наприклад, ПММА), вона здатна до додаткового насичення координаційної сфери, збільшуючи міцність комплексу. Ковалентне зв'язування унеможливорює втрату металохелату Ln^{3+} при експлуатації та здешевлює подібні матеріали.

Введення лантанідних комплексів в полімерну матрицю здійснюється трьома основними методами: (ко)полімеризацією ненасиченого лантанідвмісного мономеру [10-15, 157, 158], комплексоутворенням (ко)полімерних β -дикетонів зі сполуками Ln^{3+} (здебільшого з солями) [159, 160], зв'язуванням (фізичною чи хемосорбцією) β -дикетонату лантаніда з матричним полімером [161-166]. Кожен з методів має свої переваги та недоліки. Перший метод найбільш продуктивний, він дозволяє отримувати матеріали з рівномірним розподілом металокомплексу вздовж ланцюга, але потребує значних зусиль при синтезі мономерів, тому він найменш вивчений. В інших двох методах складніше контролювати склад металокомплексів та їх розподіл, проте в ході синтезу простіше додавати додаткові ліганди (найчастіше це 1,10-фенантралін), які слугують у якості «фотоантен» та збільшують люмінесценцію [163, 167, 168].

Природа матриці впливає на люмінесцентні властивості лантанідвмісних полімерів. Спектр полімерних основ є досить широким: використовують гомополістироли [168], їх кополімери [587, 160], поліуретани [164], поліпропілен [163], фторовані полімери (тефлон, фторалкілати) [166] тощо. Але лідером з використання для вказаних цілей є ПММА [159-162], який сам, завдяки метилкарбоксилатній групі, утворює міцні комплекси з металокомплексами, з

інтенсивною люмінесценцією [161, 169], до того ж є недорогим промисловим полімером.

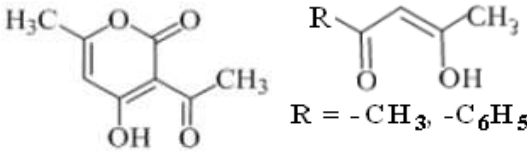
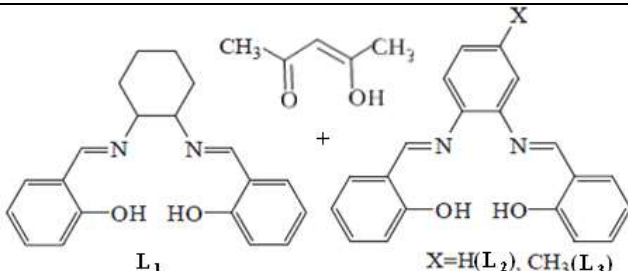
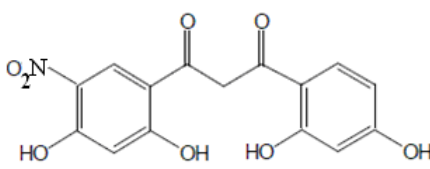
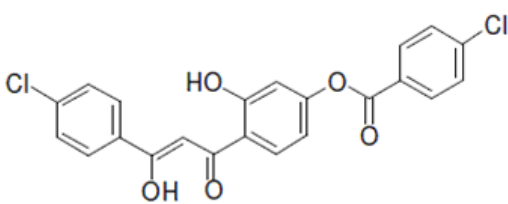
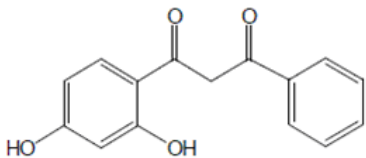
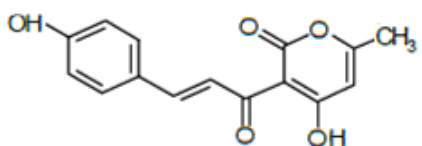
β-Дикетони та їх металохелати мають біологічні властивості та знаходять застосування в медицині. Відомо, що вони проявляють антибактеріальну [170-175], фунгіцидну [175, 176], антиоксидантну [170], протипухлинну [177, 178] та інсектицидну дії [179]. Аналізуючи дані табл. 1.3, в якій наведені відомості про бактерицидну дію металокомплексів β-дикетонатного типу, можна побачити досить широкий спектр їх дії. В публікаціях йдеться про високу ефективність хелатів по відношенню як до грам-позитивних, так і до грам-негативних штамів. Досить цікавим є повідомлення групи казахських вчених про застосування комплексів купруму (II), нікелю (II), кобальту (II), мангану (II), заліза (II) з ацетилацетоном, бензоїлацетоном, бензоїлацетофеноном та їх аддуктів проти грибкових захворювань бавовника *Verticillium dahlia*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani* [176].

Недавно групою африканських вчених [180] були досліджені ацетилацетонати Mn(II) та Co(II), як агенти проти дії деяких мікроорганізмів: *S. aureus*, *S. pyogenes*, *P. aeruginosa*, *P. mirabilis*, *Candida krusei*, *Microsporum distortum*, *Mucor mucedo*, *Penillium chrysogenum*. Комплекс Mn(II) продемонстрував значну як антибактеріальну, так і протигрибкову активність, в той час як комплексу Co(II) була характерна лише протигрибкова дія за однакових умов. При цьому підкреслюється, що ацетилацетонат Mn(II) є більш сильнодіючим бактерицидним засобом, а ацетилацетонат Co(II) більш ефективний як сильнодіючий фунгіцид.

В роботах, наведених в табл. 1.3, вивчалася дія, як хелатів, так і лігандів, з яких вони отримані. Проте, майже у всіх випадках протимікробна дія металокомплексів була значно вищою порівняно з вихідним β-дикетоном. Слід зауважити, що в літературі майже відсутні відомості про застосування полімерних β-дикетонатів в біологічних цілях. Хоча включення хелатів у високомолекулярну матрицю може надати нові перспективи медико-біологічного застосування таких сполук. На їх основі можуть бути створені антимікробні плівкоутворюючі матеріали (лаки, фарби, тощо).

Таблиця 1.3.

Відомості про бактерицидну дію металокомплексів β-дикетонатного типу.

№	Ліганд	Метал	Мікроорганізми		Літ-ра
			¹ Грам "+"	² Грам "-"	
1	 R = -CH ₃ , -C ₆ H ₅	*Co(II)	-	E.c.	[170]
2	 L ₁ X=H(L ₂), CH ₃ (L ₃)	Co(III), Fe(III)	S.a., B.s., S.p.,	K.p., P.a.	[171]
3		*Co(II) *Mn(II) *Ni(II) Cu(II) Zn(II)	S.a., B.s.	E.c, P.v., P.a.	[172]
4		*Co(II)	S.a., B.s., S.f.	E.c., E.cl., P.a.	[173]
5		*Co(II) *Mn(II) *Ni(II) Cu(II) Zn(II)	S.a., B.s.	E.c., P.v.	[174]
³ 6		**Co(II) **Mn(II) **Ni(II) **Cu(II) ****Fe(III)	S.a.	E.c.	[175]

* - хелати містять 2H₂O; ** - хелати містять 2ДМФА; **** хелат містить ДМФА та -Cl;¹ "+": S.a.-*Staphylococcus aureus*; B.s.-*Bacillus subtilis*; S.p.-*Streptococcus pneumoniae*; S.f.-*Streptococcus faecalis*.² "-": K.p.- *Klebsiella pneumoniae*; E.c.- *Escherichia coli*; P.v.- *Proteus vulgaris*; P.a. - *Pseudomonas aeruginosa*; E.cl. - *Enterobacter cloacae*.³ комплекси досліджували також на фунгіцидну активність по відношенню до *A. flavus*, *C. lunata*, *P. notatum*

1.5. Висновки до першого розділу та обґрунтування напрямку досліджень

Як видно з наведеного літературного огляду, β -дикетонати металів широко застосовуються для модифікації полімерів. Проте, хімія високомолекулярних β -дикарбонільних сполук, залишає багато білих плям, які потребують уваги дослідників. Зокрема, майже нічого не відомо про поведінку ненасичених β -дикетонатів в радикальній полімеризації, хоча з загальних уявлень очевидно, що внаслідок цієї реакції можуть утворюватися МВП з низкою цікавих та корисних властивостей. Зовсім не зустрічається в літературі інформація стосовно полімерних матеріалів, які б одночасно містили β -дикетонатні фрагменти різних металів. Заслугує уваги і вивчення подібних об'єктів як МП для потреб макромолекулярного дизайну. Термічні та біологічні властивості таких систем також не відомі.

Дуже мала кількість публікацій, в якій досліджувалися ненасичені β -дикетонати, як компоненти радикальних процесів, викликала у нас цікавість до цих об'єктів. В наших початкових дослідженнях було вивчено низку ненасичених β -дикетонатів кобальту(II), нікелю(II) та купруму (II), з некон'югованими $C=C$ зв'язками, як ініціаторів радикальної полімеризації вінілових мономерів [16, 68]. Показано особливості процесу в залежності від природи ліганда та метала та запропоновані відповідні схеми ініціювання за їх участі. Саме тоді було помічено, що ненасичені β -дикетонати за рахунок подвійних зв'язків можуть входити до полімерних ланцюгів, що приводить до утворення металополімерів, які самі можуть бути ініціаторами у вторинних полімеризаційних процесах. Ця цікава особливість полімерних дикетонатів, а також можливість їх використання для функціоналізації та модифікації полімерних матеріалів, спонукала нас до подальших, більш широких та детальних досліджень, які і лежать в основі представленої роботи.

В цій роботі автор здійснив спробу систематизувати та узагальнити результати своїх досліджень за останні два десятиріччя стосовно синтезу, будови і властивостей полімерних матеріалів, що модифіковані β -дикетонатами перехідних металів, та отримати нові відомості, які, на його думку, можуть представляти науковий та практичний інтерес.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

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

2.1. Вихідні речовини, матеріали та їх характеристики

Вінілові мономери (стирол, ММА) очищали від інгібітору промиванням 10% розчином NaOH, потім промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод, сушили над хлоридом кальцію. Потім фільтрували і піддавали трьохкратній перегонці з дефлегматором у вакуумі (стирол: $T = 44^{\circ}\text{C}$, $p = 17$ мм. рт. ст.; ММА: $T = 42^{\circ}\text{C}$, $p = 95$ мм рт. ст.) в атмосфері аргону. Остання перегонка проводилась безпосередньо перед полімеризацією, після чого їх характеристики співпадали з літературними [181].

Розчинники: бензен, толуен, ацетон; диметилсульфоксид (ДМСО); диметилформамід (ДМФА); метилетилкетон (МЕК), 1,4-діоксан; етанол - використовували марки "ХЧ" (Сінбіас, Україна), додатково очищали за відомими методиками після чого їх характеристики співпадали з літературними [182].

Ініціатори: AIBN та пероксид бензоїлу (ПБ) очищали перекристалізацією з охолодженого хлорформу в етанол. $T_{\text{пл}}$ після очистки співпадали з літературними [183].

Солі перехідних металів (ацетати або хлориди) марки «ХЧ» перед використанням очищували перекристалізацією з водних розчинів.

2.2. Методики здійснення синтезів та експериментів

2.2.1. Синтез ненасичених β -дикетонів.

5-Метил-5-гексен-2,4-діон (МГД) синтезували за методикою [6].

Некон'юговані β -дикетони (ОД, ФГД, ТОД, АПД, АФТД, АТПД) були синтезовані за методиками, описаними в роботах [38, 39].

Для виділення та очистки β -дикетонів використовували перегонку в вакуумі та хелатоутворення з іонами купруму. Синтезовані сполуки мали характеристики, які відповідали літературним.

Для синтезу насичених β -дикетонатів використовували **ацетилацетон**, марки «ХЧ» з чистотою 99% без додаткового очищення.

2.2.2. Синтез насичених та ненасичених β -дикетонатів перехідних металів.

Насичені [184] та ненасичені [185, 186] β -дикетонати перехідних металів синтезували за відомими методиками. До спиртового розчину β -дикетону додавали аміачний розчин до встановлення рН = 7-8. Потім приливали насичений водний розчин солі металу у мольному співвідношенні сіль металу: ліганд = 1:5, перемішували 30 хв. Хелати, що випадали в осад, відфільтровували, багаторазово промивали на фільтрі від вихідних сполук, спочатку водою (від солі), потім гексаном (від β -дикетону). Сушили в вакуумі до постійної ваги. Ідентифікацію та оцінку чистоти проводили за $T_{пл}$ та ІЧ спектрами, які порівнювали з літературними даними.

2.2.3. Синтез полімерних β -дикетонатів перехідних металів реакцією кополімеризації.

Готували розчини β -дикетонатів (одного чи декількох, для гомо- та гетерометальних, відповідно) в мономері з певною концентрацією. Якщо полімеризацію проводили в розчині та (або) за участю додаткового ініціатора (ПБ чи AIBN) то цей компонент додавали на цьому ж етапі. За допомогою капіляра заливали в дилатометри або ампули, запаювали та занурювали у водяний термостат. Температуру в термостаті підтримували за допомогою терморегулятора з точністю $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Після закінчення полімеризації в'язкий розчин полімеру розчиняли в невеликій кількості бензену і виливали в стакан з холодним етиловим спиртом, перемішуючи скляною паличкою. Полімер намотувався на паличку і переносився на чашку Петрі. Сушили при кімнатній температурі до постійної маси. Для подальшого аналізу полімер піддавався очищенню шляхом триразового переосадження з бензенових розчинів у десятикратний надлишок етилового спирту.

2.2.4. Синтез полімерних β -дикетонатів перехідних металів реакцією комплексоутворення.

На першій стадії отримували макромoleкулярний ліганд. Для цього готували суміш ненасиченого β -дикетону з вініловим мономером у певному об'ємному співвідношенні (1:1; 1:2; 1:5; 1:10; 1:30), додавали ініціатор ПБ з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. За допомогою капіляра заливали суміш в дилатометри або ампули, запаювали та занурювали у водяний термостат. Проводили процес до конверсії 10%.

У разі синтезу кополімерного ліганду **компенсаційним методом** полімеризацію проводили у розчині бензену. Ненасичений β -дикетон додавали трьома порціями при конверсіях 0, 5, 10 % . Процес зупиняли на конверсії 15%. Потім утворений кополімерний продукт виділяли та очищували аналогічно опису, приведеному в розділі 2.2.3.

На другій стадії здійснювали комплексоутворення отриманого кополімерного ліганду з солями перехідних металів за наступною методикою.

Готували 1-3 % розчин полімеру в розчиннику (1,4-диоксан, ацетон, ДМФА) і при сильному перемішуванні додавали по краплях насичений розчин солі в розчиннику (у випадку застосування ДМФА та ацетону) або водний розчин (у випадку діоксана) солі перехідного металу (ацетату або хлориду). Для синтезу гетерометальних металокомплексів використовували три варіанти додавання солей: 1) додавання суміші розчинів солі 1 та солі 2 (паралельне додавання); 2) спочатку додавали розчин солі 1, потім солі 2 (послідовне додавання); 3) спочатку додавали розчин солі 2, потім солі 1 (послідовне додавання).

Отриману суміш інтенсивно перемішували протягом 30 хв за кімнатної температури (20°C) і виливали в десятикратний надлишок етанолу. Макрохелати фільтрували через фільтр Шотта, сушили в вакуумі до сталої ваги. Перед використанням для подальших досліджень додатково переосаджували їх із суміші бензен : розчинник (1:1) в надлишок етанолу.

2.2.5. Синтез різнометалевих полімерних β -дикетонатів перехідних металів комбінованим методом.

На першій стадії отримували макромолекулярний ліганд, що містить **метал 1**. Для цього готували суміш вінілового мономеру, ненасиченого β -дикетону та ненасиченого β -дикетонату **металу 1**, додавали ініціатор ПБ з концентрацією $(1-2) \cdot 10^{-2}$ моль/л. За допомогою капіляра заливали суміш в дилатометри або ампули, запаювали та занурювали у водяний термостат. Проводили процес до конверсії $\sim 10\%$. По закінченню процесу утворений кополімерний продукт виділяли та очищували аналогічно опису, наведеному в розділі 2.2.3.

На другій стадії здійснювали комплексоутворення отриманого кополімерного ліганду, який вже містив **метал 1**, з сіллю перехідного **металу 2**, за методикою, описаною в попередньому розділі.

2.2.6. Отримання прищеплених гомо- та блок-кополімерів на основі β -дикетонатних макроініціаторів та їх фракціонування.

Полістирольні або поліметилметакрилатні МІ β -дикетонатного типу розчиняли в вініловому мономері (в тому самому – для синтезу розгалужених гомополімерів; або іншому – для синтезу розгалужених блок-кополімерів) з концентрацією 1-5 %. За допомогою капіляра заливали суміш в дилатометри або ампули, запаювали та занурювали у водяний термостат. Процес проводили при температурах 85°C (для прищеплення стиролу) та 70°C (для прищеплення ММА) до конверсій $\sim 10\%$. По закінченню утворений продукт виділяли та очищували аналогічно стандартній методиці, наведеній в розділі 2.2.3.

Відокремлення гомополімеру ПММА від ПС-*np*-ПММА здійснювали промиванням кополімеру ацетонітрилом в апараті Сокслета протягом 40 год.

Фракціонування β -дикетонатвмісного ПММА здійснювали методом дробового осадження. Розчинник – бензен, осаджувач – метанол.

2.3. Розрахунки кінетичних параметрів

Конверсію мономерів за показами дилатометра визначали з використанням формули [183]:

$$S_d, \% = \frac{\Delta V \cdot 100\%}{g \cdot \left(\frac{1}{d_M} - \frac{1}{d_n}\right)}, \text{ де}$$

ΔV – контракція розчину; g – наважка мономеру, г; d_M – густина мономеру, г/см³; d_n – густина полімеру, г/см³.

Початкову швидкість полімеризації V_0 (%/хв) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності конверсії від часу на стаціонарній ділянці [187]. Похибка визначення швидкості полімеризації в паралельних дослідах становила 5 -7 %.

Середню швидкість полімеризації розраховували за формулою:

$$V_{\text{ср}} = \frac{S_d}{t}, \text{ де}$$

t , хв – загальний час полімеризації, за який досягнута конверсія S_d .

Перерахунок швидкості полімеризації, вираженої в %/ хв, в розмірність моль/(л·с) проводили за формулою:

$$V, \text{ моль/(л с)} = \frac{[M], \text{ моль/л} \cdot V, \%/\text{хв}}{60 \cdot 100}, \text{ де}$$

$[M]$ - концентрація мономера при відповідній температурі.

Окрім дилатометричного способу конверсію контролювали і розраховували гравіметричним методом за формулою:

$$S_r = \frac{m_n}{m_M} \cdot 100 \% , \text{ де}$$

m_n – вага отриманого полімеру, г; m_M – наважка мономеру, г.

Порядок реакції за реагентами визначали з логарифмічних залежностей початкової швидкості полімеризації від концентрації реагентів.

Середній ступінь полімеризації визначали, виходячи з експериментальних значень середньовагової молекулярної маси за формулою [187]:

$$\frac{\bar{P}_n^{експ}}{M_M} = \frac{M_W}{M_M}, \text{ де}$$

M_W – середньовагова молекулярна маса полімеру, M_M – молекулярна маса мономеру, г/моль.

Середній ступінь полімеризації розраховували за рівнянням [188]:

$$\bar{P}_n^{розн} = \frac{k_p[M]}{k_o^{1/2}v_{in}^{1/2}}, \text{ де}$$

k_p і k_o – константи зростання і обриву; $[M]$ – концентрація мономеру; v_{in} – швидкість ініціювання.

Енергію активації процесу розраховували за формулою:

$$E_{акт}, \text{ ккал/моль} = \frac{\lg \frac{V_1}{V_2} \cdot 4,56}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Для перерахування в кДж/моль помножували на коефіцієнт 4,18.

2.3.1. Розрахунки параметрів прищеплення.

Реакції прищеплення та полімери, які за ними утворюються, описуються наступними параметрами [189]:

$$\text{Повний ступінь перетворення, (\%)} = \frac{\text{Сумарна вага прищепленого кополімеру}}{\text{Вага мономеру}} \cdot 100$$

В представленій роботі він позначений загальноприйнятим позначенням $S_{гр}$.

$$\text{Ступінь прищеплення, (\%)} = \frac{\text{Вага прищеплених ланцюгів}}{\text{Вага макроініціатору}} \cdot 100$$

Оскільки автором [189] було дане лише визначення цього параметру, нами запропоновано наступне його позначення – $\omega_{пл}$.

$$\text{Ефективність прищеплення, (\%)} = \frac{\text{Вага прищеплених ланцюгів}}{\text{Сумарна вага прищепленого кополімеру}} \cdot 100$$

Запропоноване нами позначення для цього терміну – $f_{пл}$.

2.4. Методики аналізу та досліджень полімерних матеріалів

2.4.1. Визначення вмісту металу в полімері.

Вміст металу в полімері визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн». Джерелом первинного випромінювання служила спектральна лампа з порожнистим катодом ЛСП-1; ширина щілини монохроматора - 0,1 мм. Аналітична лінія Co - 240,7 нм; Mn – 279,5 нм; Cu – 324,8 нм; Zn – 213,9 нм; Ag -328,1 нм. Досліджувані розчини розпилювали в полум'я щілинного пальника ацетилен-повітря при витраті пального газу (C_2H_2) - 2,17 л/хв, а окислювача (повітря) - 11,33 л/хв. Висота фотометрованої зони полум'я над щілиною пальника - 1,5-2,0 мм. У наведених умовах інтервал концентрацій металу, що визначається, становить 0,25-100 мкг/мл при величині стандартного відносного відхилення (S_r) > 0,075.

Наважку металополімеру (0,05-0,10г) попередньо розчиняли при нагріванні на пісочній бані в 25-30 мл суміші концентрованих азотної та хлорної кислот (5:3). Після спалювання органічної частини отриманий розчин розводили до 10 мл вихідною сумішшю кислот. Стандартні розчини, які містили 0,5; 1; 2; 5; 10; 25; 50;100 мкг/мл металу готували послідовним розведенням в 2-10 разів вихідного стандартного зразка (ГСОРМ – Co, Mn, Cu, Zn, Ag виробництва СКТБ ФХІ ім. О.В. Богатського, м. Одеса) з концентрацією металу – 1 мг/мл. Для виключення можливих погрішностей, які обумовлені впливом використаних мінеральних кислот (азотної та хлорної), вирівнювали їх вміст в стандартних розчинах та тих, що аналізували.

Розрахунок кількості фрагментів β -дикетонатів в молекулі полімеру.

Визначивши відсотковий вміст металу у полімері за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії, знаходили масу металу в молекулі полімеру за формулою:

$$m_{Mt} = (\omega_{Mt} \cdot M_w) / 100\%,$$

де ω_{Mt} – вміст металу в полімері, %; m_{Mt} – вага металу у молекулі полімеру, M_w – середньовагова молекулярна маса полімера, визначена методом ГПХ. Іноді, замість M_w використовували значення M_n .

Знаючи молекулярну масу метала, можна розрахувати кількість атомів металу, а отже і β -дикетонатних фрагментів в макромолекулі:

$$N_{Mt} = m_{Mt} / Mr_{Mt},$$

де N_{Mt} – кількість атомів металу в полімері, Mr_{Mt} – молекулярна маса металу.

2.4.2. Визначення молекулярних мас та характеристичної в'язкості полімерів.

Молекулярні маси M_w та M_n визначали методом гелпроникної хроматографії, використовуючи рідинний хроматограф „Waters 200” на стирогелевих колонках з межами по ексклюзії 10^3 , 500 і 200 Å (Set A) та $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ і $3 \cdot 10^5$ Å (Set B), елюент – тетрагідрофуран, швидкість – 1,0 мл/хв. Для калібрування колонок були використані стандарти (полістирол) з вузьким молекулярно-масовим розподілом фірми Waters.

Методика визначення **характеристичної в'язкості** [183].

Полімер, масою 0,1 г розчиняли в 20 мл сухого перегнаного бензену й визначали відносну в'язкість $\eta_{від}$ отриманого розчину:

$$\eta_{від} = \eta / \eta_0 = t / t_0,$$

де η и η_0 – відповідно в'язкості полімеру та чистого розчинника; t и t_0 – час протікання розчину полімеру та чистого розчинника (беруть середнє значення з 3-5 вимірів, різниця має бути не більш, ніж 0,2 с.) .

В'язкість розчину полімеру визначали в візкозиметрі Убеллоде закритого типу, вміщеному в термостат при температурі $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Час витікання чистого розчинника (бензену) в в'язкозиметрі має становити 120-180 с. Відносну густину розчинів полімеру визначали для 4 розчинів полімеру різних концентрацій, які готували розведенням вихідного розчину полімеру в бензені. Після кожного розведення розраховували спочатку питому в'язкість $\eta_{пит}$:

$$\eta_{пит} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta / \eta_0 - 1,$$

а потім приведену в'язкість $\eta_{пит} / C_{пол}$ отриманого розчину:

$$\eta_{пит} / C_{пол} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C_{пол},$$

де $C_{\text{пол}}$ – концентрація полімеру, г/100 мл розчинника. Граничне значення наведеної в'язкості при концентрації полімеру, що прагне до нуля, є його характеристичною густиною (або характеристичною в'язкістю) $[\eta]$.

Значення $[\eta]$ знаходять з графічної залежності, побудованої в координатах приведена в'язкість - концентрація полімеру, екстраполюючи значення приведеної в'язкості, отриманих при різних концентраціях полімеру, до нульової концентрації.

Середньов'язкісну молекулярну масу M_η розраховували за формулою:

$$[\eta] = KM_\eta^\alpha$$

коефіцієнти для *стиролу*: в бензені (25°C): $K = 1,23 \cdot 10^{-4}$ та $\alpha = 0,72$; для *ММА*: $K = 0,94 \cdot 10^{-4}$ та $\alpha = 0,76$ взяті з [190]; в ТГФ (25°C): $K = 1,31 \cdot 10^{-4}$ та $\alpha = 0,71$; для *ММА*: $K = 1,10 \cdot 10^{-4}$ та $\alpha = 0,73$ взяті з [191].

Фактор Зімма-Штокмайера (g') для розгалужених полімерів розраховували за формулою [192]:

$g' = [\eta]_p / [\eta]_l$, де $[\eta]_p$ та $[\eta]_l$, характеристичні в'язкості розгалуженого та лінійного полімерів. $[\eta]_p$ вимірюється експериментально в ТГФ, $[\eta]_l$ розраховується з M_w , знайденої методом ГПХ.

2.4.3. ІЧ та ^1H ЯМР спектроскопія.

ІЧ-спектри полімерів були зняті на ІЧ-спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, в плівках нанесених з розчинів толуену (3 %) на поверхню скла KBr.

^1H ЯМР спектри реєстрували на приборі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинники - CCl_4 , CDCl_3 , DMSO, еталон – TMS (тетраметилсилан).

2.4.4. Дослідження термоокиснювальної деструкції полімерів.

Дослідження процесу термоокиснювальної деструкції проводилося методом динамічної термогравіметрії на дериватографі Derivatograph Q-1500D System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур $20\text{--}700^\circ\text{C}$ в температурному інтервалі $20\text{--}700^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря при одночасному

видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість нагрівання - 10 град/хв. Наважка зразків складала 50 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що виключають механодеструкцію. На підставі аналізу кривих ДТГ, ДТА і ТГ були розраховані термогравіметричні характеристики: T_p і T_k - температури початку та кінця термоокиснювальної деструкції, відповідно; T_{max} - температура, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладання (визначається за основним піку на кривій ДТГ); T_{100}^k - температура, при якій вага зразка не змінюється. Параметри T_p , T_k , T_{100}^k визначалися двома методами. За кривою ДТГ, де ці параметри автоматично визначалися приладом, і по кривій ТГ за методикою описаною в роботі [193], яка передбачає проведення дотичних на початковій і завершальній ділянці кривої ТГ і їх перетин з дотичною до кривої на ділянці з максимальною швидкістю розкладання. В основу визначення T_p та T_k покладено загальні, співвідношення, що відповідають початку та закінченню термоокиснювальної деструкції:

$$\Delta G(T_p) \rightarrow 0, \quad \Delta G(T_k) \leq \Delta G(T_{100}^k) \leq 100\%, \text{ де } \Delta G - \text{втрата ваги зразка;} \\ \lim dG/dT = 0 \text{ при } T \rightarrow T_p, T_k; \quad T_p < T_k \leq T_{k100}$$

При цьому допускається, щоб крива ТГ на початковому ділянці (при малих температурах) мала невеликий лінійний нахил, пов'язаний з втратою зразком слідів вихідних мономерів і розчинників. Знайдені цим методом параметри корелювали з кривою ДТА: T_p відповідає початку екзотермічного піку, пов'язаного з руйнуванням полімерної матриці, а T_k відповідає завершенню основного екзотермічного піку піролізу.

2.4.5. Дослідження полімерів методом малокутового розсіювання рентгенівських променів та диференційної скануючої калориметрії.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) отримували у вакуумній камері типу Кратки, в випромінюванні мідного анода, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [194]. Зйомка проводилася в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,0°, що відповідає величинам хвильового вектора, q від 0,022 до 2,86 нм⁻¹ ($q = 4\pi \sin\theta / \lambda$, θ -половина

кута розсіювання, λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці щільністю, або мікропорожнеч) з характеристичними розмірами (що визначаються як $2\pi / q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКРРП проводилася з використанням програми FFSAXS [195]. При цьому використовувалися процедури видалення паразитного розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Дослідження β -дикетонатвмісних полімерів методом **диференційної скануючої калориметрії** проводили на приборі «Instruments Q 2000» в інтервалі температур 40-250°C, при швидкості нагріву 20°C за хвилину. Зразки полімерів мали вигляд полімерних плівок, які готували випаровуванням розчинника з 2 % розчину в толуені, нанесеного на тефлонову підложку.

2.4.6. Дослідження люмінесцентних властивостей.

Розчини $TbCl_3$ і $EuCl_3$ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, готували і стандартизували за методикою [196]. Робочі розчини готували розведенням вихідного дистиллятом. Розчини кополімерів з концентрацією 1 мг/мл готували розчиненням 50 мг кополімерів в 50 мл діоксану. Робочі розчини отримували розведенням вихідного розчину.

Спектри збудження і люмінесценції реєстрували на спектрометрі СДЛ-1 (ЛОМО, С.Петербург, Росія) та на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 «Horiba Jobin Yvon» (Франція) з ксеноновою лампою 450 W. Люмінесценцію збуджували на СДЛ-1 ртутною лампою ДРШ-250, виділяючи випромінювання з $\lambda=365$ нм світлофільтром УФС-2. Всі вимірювання проводили при кімнатній температурі (21-23°C). Спектри люмінесценції іонів $Eu(III)$ реєстрували в області 560-650 нм з $\lambda_{\text{макс.}} = 580$ нм, 590 нм і 612 нм (переходи $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ і $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, відповідно); $Tb(III)$ – в області спектру 470-640 нм з $\lambda_{\text{макс.}} = 488$ нм, 543 нм, 582 нм і 620 нм (переходи $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ і $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, відповідно); сполук $Dy(III)$ – в області спектру 450-700 нм з $\lambda_{\text{макс.}} = 480$ нм, 570 нм, 670 нм (переходи $^7F_{9/2} \rightarrow$

${}^6\text{H}_{15/2}, {}^7\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}, ({}^7\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}, \text{відповідно});$ сполук Tm(III) – в інтервалі 450-550 нм (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) $\lambda_{\text{макс.}} = 475$ нм.

Реєстрацію люмінесценції розчинів комплексів проводили в кварцевій кюветі ($l=10$ мм). Значення енергій триплетних рівнів органічних лігандів розраховували із спектрів фосфоресценції їх комплексів з гадолінієм при 77K [196]. Визначені значення енергій триплетних рівнів, $\lambda_{\text{збудж}}$ та $\lambda_{\text{фосф}}$ для кополімерів ненасичених β -дикетонів зі стирилом представлені в табл. 1, а з ММА – в табл. 2. *додатку 5.*

Для отримання кривих загасання люмінесценції комплексів Ln(III) використовували збудження зразка імпульсами світла тривалістю до 3 мкс, з тимчасовим дозволом 1 мкс і 3 повторами. Значення часів життя збудженого стану іона Ln(III) обчислювали з використанням програми OriginPro 8.

2.4.7. Дослідження бактерицидної та фунгіцидної дії.

Для вивчення бактерицидної та фунгіцидної активності зразків готували з них полімерні плівки на поверхні стандартних предметних стекол. Для цього металополімер розчиняли в толуені ($\sim 3\%$ р-н) і наносили на поверхню скла. Потім зразки сушили під інфрачервоною лампою.

Визначення **бактерицидних властивостей** полімерних покриттів проводилося наступним чином. Досліджувані зразки нанесені на поверхню стандартних предметних стекол, складали в чашки Петрі і стерилізували в сушильній шафі. Як тест-об'єкти використовували суспензії клітин бактерій *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 та *Micrococcus luteus* ATCC 4698, отримані з музею культур мікроорганізмів Інститут епідіміології та інфекційних хвороб ім. Л. В. Громашевського АМН України. Зберігання тест-штампів здійснювали на поверхні скошеного м'ясопептонного агару (МПА) при температурі 4°C. Для дослідження використовували добові культури, вирощені в пробірках на скошеному МПА при 37°C. Культури тест-мікроорганізмів, вирощених на МПА в пробірках, змивали стерильним фізіологічним розчином

Концентрацію отриманої суспензії визначали за допомогою калібрувальної кривої, вимірювали оптичну щільність за допомогою спектрофотометра "Spekol-10» (Німеччина). Суспензію клітин розбавляли фізіологічним розчином до концентрації

$5 \cdot 10^3$ клітин / мл і наносили на стерильні пластини з досліджуваними зразками в чашках Петрі. Пластинки витримували 30 хвилин, після чого заливали стерильним МПА. Чашки із зразками інкубували в термостаті при 37°C протягом 24 годин. Після чого підраховували кількість колоній утворюючих одиниць (КУО) в контрольних та досліджуваних зразках.

Для досліджень **фунгіцидної дії** як тест-об'єкти використовували суспензії дрожжеподібних грибів *Candida albicans* ATCC 10231, отриманих з музею культур мікроорганізмів Інституту епідіміології та інфекційних хвороб ім. Л. В. Громашевського АМН України. Зберігання тест-штампів здійснювали в умовах, аналогічних до інших вищезазначених культур.

Культури тест-мікроорганізмів, вирощених на скошеному МПА в пробірках, змивали стерильним фізіологічним розчином. Кількість мікробних клітин визначали щодо оптичного стандарту мутності Державного НДІ стандартизації та контролю медичних біологічних препаратів ім. Тарасевича, згідно «Постанови про використання скляного стандарту мутності для оптичної стандартизації бактерійних суспензій».

Суспензію клітин розбавляли фізіологічним розчином до концентрації $5 \cdot 10^4$ клітин/мл. З отриманого інокулята відбирали по 100 мкл і наносили на поверхню середовища Сабуро в чашках Петрі з досліджуваними зразками, рівномірно розподіляючи по поверхні за допомогою шпателя Дригальського і залишали на 30 хвилин для висихання. Далі на поверхню засіяного середовища накладали предметні скельця з досліджуваними зразками. Чашки із зразками інкубували в термостат при 37°C протягом 24 годин. Після закінчення інкубації візуально підраховували кількість і діаметр колоній контрольних та досліджуваних об'єктів. Для кожного зразка робили 5 повторних вимірювань.

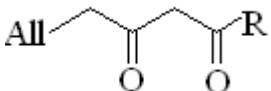
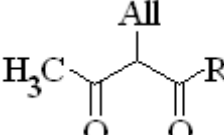
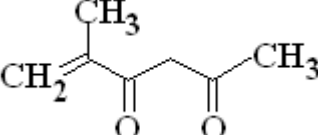
РОЗДІЛ 3. МОДИФІКАЦІЯ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНИМИ β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

3.1. Поліфункціональна дія ненасичених β -дикетонатів перехідних металів у радикальній полімеризації вінілових мономерів

3.1.1. Вплив природи металу та ліганду на поведінку хелатів у радикальній полімеризації стиролу.

В літературному огляді зазначено, що використання насичених β -дикетонатів перехідних металів для ініціювання радикальної полімеризації давно відоме. Проте, дослідження для подібних цілей ненасичених хелатів до сьогодення практично не досліджувалось. Разом з тим наявність ненасиченого зв'язку в складі ліганда може забезпечувати входження їх до ланцюга в якості мономера, що призводитиме до фактичного утворення кополімерних сполук з основним (матричним) полімером.

Для синтезу хелатів використовували β d, що містять α -замісники ($-\text{CH}_3$; $-\text{CF}_3$; $-\text{C}_6\text{H}_5$) та подвійний зв'язок у складі алільного фрагмента, який займає α - або γ -положення дикетонатного циклу, а також кон'югований β d – МГД.

		
де R = $-\text{CH}_3$ [7-октен-2,4-діон (ОД)]; $-\text{CF}_3$ [1,1,1-трифлуор-7-октен-2,4-діон (ТОД)]; $-\text{C}_6\text{H}_5$ [1-феніл-6-гептен-1,3-діон (ФГД)]	де R = $-\text{CH}_3$ [3-алілпентан-2,4-діон (АПД)]; $-\text{CF}_3$ [3-аліл-1,1,1-трифлуорпентан-2,4-діон (АТПД)]; $-\text{C}_6\text{H}_5$ [2-аліл-1-фенілбутан-1,3-діон (АФБД)]	5-метил-5-гексен-2,4-діон (МГД)

Дослідження нікелевих металополімерів на основі полістиролу (табл. 3.1) виявили, що хоча ці хелати мають відносно невелику ініціюючу здатність по відношенню до стиролу, деякі з них досить непогано кополімеризуються з ним [197]. Найбільшу кількість металу в полімері забезпечує ОД-Ni. Цікаво, що цей хелат виявив і найкращу здатність до гомополімеризації як мономер, що було показано в роботі [9]. Хелати, що містять флуоровані замісники погано

розчиняються в стиролі, мають низькі швидкості полімеризації та в невеликій кількості входять в полімер. Отже, наявність акцепторної групи CF_3 не сприяє ані ініціюючій, ані мономерній функції. Зауважимо, що не дивлячись на поступове зменшення швидкості в ході процесу, на що вказує неспівпадіння значень початкової та середньої швидкостей реакції, інгібування нікелевими комплексами майже не спостерігається. Отримані металополімери мають унімодальний молекулярно-ваговий розподіл та низькі значення показників полідисперсності.

Таблиця 3.1.

Швидкість полімеризації стиролу та характеристики полімерів, що утворилися за присутності ненасичених β -дикетонатів нікелю¹. $T=70^\circ\text{C}$.

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$ моль/л	$V_o \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$^2\omega_{\text{Ni}} \cdot 10^2$, %	$^3N_{\text{Ni}}$
АТПД- Ni	5,0	1,8	1,4	3,40	7,11	2,09	3	4
АФБД- Ni	5,0	4,6	1,4	3,67	6,64	1,81	6	7
ФГД- Ni	5,0	2,3	1,6	2,94	5,90	2,01	5	5
ОД- Ni	8,0	1,6	1,2	3,54	7,01	1,98	21	26
ТОД- Ni	2,5	2,3	2,0	3,35	6,65	2,00	-	-
АПД- Ni	10,0	1,2	0,8	2,44	5,83	2,39	-	-
ПБ	5,0	6,1	6,1	1,16	2,05	1,77	-	-
відсутній	-	0,9	0,9	-	-	-	-	-

¹металокомплекси містять $2\text{H}_2\text{O}$; ² ω_{Ni} – вміст нікелю в полімері; ³ N_{Ni} – середня кількість металохелатних фрагментів в макромолекулі.

Кобальтові хелати мають значно більшу ініціюючу здатність, порівняно з нікелевими [197-199]. Розчинність алільних хелатів (ОД-Со, АПД-Со, ФГД-Со) обмежується концентрацією $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (табл. 3.2). При цій концентрації вони не поступаються швидкістю полімеризації ПБ та мають значно більші його значення за насичений аналог $\text{Co}(\text{асас})_2$. Проте наявність значної різниці між початковою та середньою швидкостями (ΔV) прямо вказує на наявність ефекту інгібування. Це, як відомо, пов'язано з утворенням комплексів між металом та зростаючими радикалами, що призводить до втрати активності останніх [2]. Наявність інгібуючої дії також проявляється в збільшених, порівняно з ПБ показниках полідисперсності.

Таблиця 3.2.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та характеристики полімерів, що утворилися за присутності ненасичених β -дикетонатів кобальту (II)¹. T=85°C

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_o \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	${}^2\Delta V$	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %	N_{Co}	$[\eta]$, дл/г	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$
ОД-Со	5,00	17,2	4,4	3,9	26,0	24	1,33	4,05	2,10	5,55	2,64
	2,50	14,1	3,6	3,9	-	-	-	-	-	-	-
	1,25	9,7	3,4	2,9	-	-	-	-	-	-	-
	1,00	9,2	3,3	2,8	-	-	-	-	-	-	-
АПД-Со	5,00	21,5	3,4	6,3	19,0	10	-	-	1,13	3,11	2,75
	2,50	18,1	3,2	5,7	-	-	-	-	-	-	-
	1,25	15,9	2,9	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	1,00	12,4	2,5	5,0	-	-	-	-	-	-	-
ФГД-Со	5,00	34,0	4,3	7,9	20,0	16	1,41	4,39	2,65	4,74	2,32
	2,50	31,7	4,1	7,7	9,0	8	-	-	2,42	5,00	2,07
	1,25	27,2	4,3	6,3	7,0	3	-	-	0,89	2,63	4,49
	1,00	13,5	2,9	4,7	-	-	-	-	-	-	-
МГД-Со	20,00	6,3	3,1	2,0	53,0	>>35	3 ₋	3 ₋	3 ₋	3 ₋	3 ₋
	10,00	22,6	3,2	7,1	32,0	35	1,89	6,52	-	-	-
	5,00	20,6	2,9	7,1	23,0	24	1,82	6,19	-	-	-
	2,50	17,0	4,1	4,1	10,0	10	1,24	3,63	-	-	-
	1,00	13,6	5,0	2,7	5,0	5	0,85	2,15	-	-	-
Со(асас) ₂	10,00	9,7	4,5	2,1	3,0	-	-	-	-	-	-
	5,00	6,9	4,3	1,6	2,4	2	1,35	4,10	1,76	4,66	2,65
	2,50	5,7	3,4	1,7	1,5	-	-	-	-	-	-
ПБ	5,00	17,7	17,7	1,0	-	-	-	-	1,14	2,11	1,86
відсутній	0	2,2	2,2	1,0	-	-	0,59	-	-	-	-

¹металокомплекси містять 2H₂O; ² $\Delta V = V_o/V_{\text{ср}}$; ³ утворюється зшитий полімер.

Згідно загальновідомої схеми ініціювання ацетилацетонатами металів після координування мономеру має розірватися зв'язок Mt-O та утворитися ініціюючий β -дикетонатний радикал [58]. При цьому знижується на одиницю валентність металу. Ця схема є справедливою для металів у вищому ступіні окиснення. Але для двовалентних металів, які ми використовували, припустити подібну реакцію складно, адже для іона кобальта одновалентний стан не є характерним.

В роботі [68] на прикладі $\text{Co}(\text{асас})_2$ нами вперше була запропонована схема ініціювання двовалентними хелатами, згідно з якою після координації мономеру, відбувається окиснення металокомплексу з утворенням зв'язку Mt-C (рис.3.1).

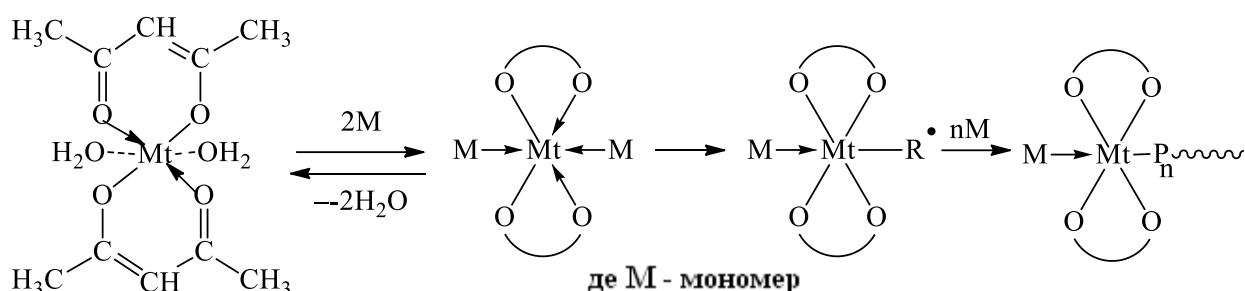


Рис. 3.1. Схема виникнення ініціюючого радикалу в системі
вініловий мономер + $\text{Mt}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Можливість цього процесу підтверджена була згодом в роботах інших авторів [65, 66] (див. рис.1.8). У такому випадку активність хелатів визначатиметься величиною δ^+ на атомі металу: чим вона більша, тим міцніший комплекс між мономером і атомом металу, а отже ініціюючі радикали утворюватимуться повільніше. Будова ненасичених β -дикетонатів, а саме замісники, пов'язані з металохелатним циклом, визначатимуть більшу або меншу нестачу електронної густини на атомі кобальту (рис.3.2).

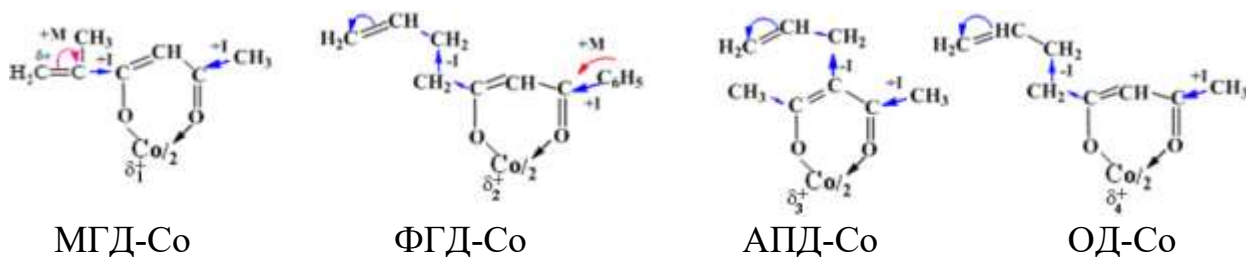


Рис. 3.2. Вплив електронних ефектів замісників на значення δ^+ на атомі кобальту в молекулах ненасичених β -дикетонатів різної будови.

Хелат	R_1	R_2	R_3	δ^+
МГД-Со	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ (+I, +M)	-H	CH_3- (+I)	δ^+_1
ФГД-Со	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ (-I)	-H	C_6H_5- (+I, +M)	δ^+_2
АПД-Со	CH_3- (+I)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (-I)	CH_3- (+I)	δ^+_3
ОД-Со	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ (-I)	-H	CH_3- (+I)	δ^+_4

Згідно загальних уявлень вплив електронних ефектів замісників в досліджених металокомплексах є таким, що заряд на атомі кобальту змінюватиметься в ряду: $\delta^+_1 < \delta^+_2 < \delta^+_3 < \delta^+_4$. Приблизно в такому ж порядку зменшується і ініціююча активність хелатів. Справедливість цього висновку підтверджується і тим, що найгіршими ініціаторами є хелати, що містять $-\text{CF}_3$ замісники (ТОД-Со, АТПД-Со). Вони виявилися найменш активними [197], тому в табл. 3.2 їх дані не наведені. Причиною є сильна акцепторна дія флуорованих замісників, що більш суттєво збільшує значення δ^+ на атомі металу та приводить до утворення міцних комплексів між металом та мономером, які в подальшому дуже слабо генерують радикали. Алільні групи, спричиняють -I-ефект, при цьому найбільший вплив проявляють замісники в α -положенні [200], тому розгалужений хелат (АПД-Со) має більші ініціюючі властивості порівняно зі своїм лінійним аналогом (ОД-Со).

Отже кінетичні дослідження радикальної полімеризації стиролу за участю ненасичених хелатів, підтверджують справедливість схеми ініціювання двовалентними β -дикетонатами, що була нами представлена на підставі досліджень $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Полімери, які отримали за наявності ненасичених хелатів кобальту, містять значну кількість металу, що вказує на їх участь як мономерів. За однакових концентрацій металомономеру у вихідній суміші, вміст металу в полістиролах є близьким. Проте хелат МГД-Со, що має подвійний зв'язок спряжений з металохелатним циклом, значно краще розчиняється в стиролі, що дає змогу збільшити його концентрацію. Це, відповідно, призводить до збільшення хелату в кополімері. При максимальній концентрації ($C=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) утворюється зшитий продукт. Серед алільних металокомплексів кобальту, як і для нікелевих хелатів найкраща мономерна дія відповідає ОД-Со. Дослідження гомополімеризації ненасичених β -дикетонатів кобальту в ДМФА, виявили, що серед них найкращими мономерами також є МГД-Со та ОД-Со [202]. Найгірші мономерні властивості, як при гомо- так і при кополімеризації притаманні

фторованим металокомплексам [197]. Полістирол, отриманий за наявності $\text{Co}(\text{acac})_2$ також містить метал, але в значно меншій кількості.

У разі участі хелату як комономеру акцепторний β -дикетонатний цикл виступає замісником по відношенню до подвійних зв'язків у складі ліганду. Найбільше електроноакцепторну дію відчуває подвійний зв'язок в МГД, оскільки він є кон'югованим. Радикал, утворений з МГД ліганда (рис. 3.3) утворюється швидше за всіх, бо цей хелат-мономер є вініловим, його неспарений електрон також кон'югований з хелатним циклом, оскільки π -електрони системи і два р-електрони атома оксигену зв'язку $\text{Mt}-\text{O}$ узагальнені за участю вільних орбіталей атому металу [203].

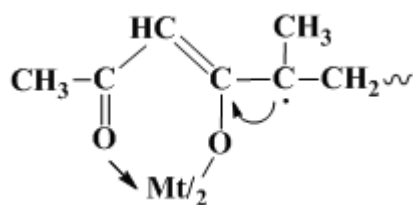


Рис. 3.3. Будова радикалу МГД-Mt.

Серед алільних β -дикетонатних мономерів ряд акцепторного впливу груп, що пов'язані з циклом, виглядає наступним чином: $\text{ОД} > \text{ФГД} > \text{АПД}$ (рис.3.2). Експеримент показує, що в цій же послідовності зменшується і кількість металу в макромолекулах відповідних кополімерів (табл. 3.2).

Згідно вищезазначених міркувань, кополімери з МГД-Со мали б містити значно більшу кількість металу порівняно з іншими хелатами, проте наявність інгібування призводить до часткової появи низькомолекулярної фракції, яка вочевидь, міститиме багато металу, але її неможливо виділити звичайним осадженням в етанол. Наприклад, для вихідної концентрації хелату $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $S_{\text{грав}}$ на 30% менше, ніж $S_{\text{дил}}$.

Дослідження М.М. отриманих продуктів виявили цікавий факт. В хімії ВМС загально відомо, що при збільшенні швидкості радикальної полімеризації молекулярні маси продуктів зменшуються [187]. З даних табл. 3.2 видно, що при близьких початкових швидкостях ПБ та, наприклад, $\text{ОД}-\text{Со}$, їх молекулярна маса відрізняється майже вдвічі. Така сама тенденція зберігається і для інших ненасичених хелатів, тоді як для $\text{Co}(\text{acac})_2$ швидкість є в 2 рази меншою, ніж при використанні ПБ, а молекулярні маси збільшуються приблизно вдвічі. Симбатне збільшення швидкостей і молекулярних мас можливе при наявності одночасного

росту макромолекули з декількох боків. В нашому випадку це цілком можливо, оскільки хелатні групи, що увійшли до макромолекули за рахунок мономерної функції можуть приймати участь у подальшому ініціюванні. Це призводитиме до прищеплення бокових ланцюгів, тобто β -дикетонатвмісні полістироли, що отримують за цим методом матимуть розгалужену будову. Оскільки виявлена особливість відкриває широкі перспективи для подальшого модифікування полімерних матеріалів, вивченню макроініціюючої здатності таких об'єктів буде присвячений окремий розділ (див. розд.4).

Досліджена також радикальна полімеризація стиролу під дією хелату мангану - МГД-Mn та його насиченого аналога $Mn(acac)_2$. Отримані дані представлені в табл. 3.3. Обидва хелати мангану значно краще розчиняються в стиролі, що дало змогу оцінити залежність швидкості від концентрації не лише ненасиченого металокомплексу, а й $Mn(acac)_2$.

Таблиця 3.3.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та характеристики полімерів, що утворилися за присутності β -дикетонатів мангану (II)¹. $T=85^\circ C$.

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	ΔV	$w_{Mn} \cdot 10^2$ %	N_{Mn}	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	S_d , %	S_g , %
МГД-Mn	30,0	16,9	9,7	1,7	42	20	0,98	2,63	9,9	8,0
	20,0	20,4	10,1	2,0	46	21	0,95	2,52	10,5	8,2
	10,0	18,8	8,0	2,4	20	11	1,10	3,07	10,2	9,7
	5,0	19,5	8,0	2,4	15	7	0,97	2,58	10,3	6,4
	2,5	9,5	5,3	1,8	4	1	0,55	1,17	9,9	8,7
	1,0	6,1	4,5	1,4	1	0,3	0,73	1,76	10,5	9,0
$Mn(acac)_2$	30,0	122,2	23,8	5,1	25	6	0,57	1,23	10,0	2,6
	15,0	31,2	14,5	2,2	29	13	0,91	2,40	9,9	7,0
	7,5	16,8	6,6	2,6	12	8	1,30	3,88	9,9	9,2
	5,0	18,1	7,2	2,5	10	8	1,35	4,10	9,8	7,9
	3,8	11,3	5,4	2,1	3	3	1,63	5,40	9,9	8,9

¹металокомплекси містять $2H_2O$.

Аналогічно до кобальтового хелату, МГД-Mn має нелінійну залежність швидкості полімеризації від концентрації. Проте для насиченого аналога спостерігається класична (лінійна) залежність швидкості від концентрації ініціатора. Це вказує на те, що на інгібування впливає не лише атом металу, а й

радикал, що утворюється з ліганду МГД. Інгібування проявляється також і в невідповідності S_d та S_r , причому при великих концентраціях металокомплексу. Цей факт має місце і для $Mn(acac)_2$, що дозволяє стверджувати: утворення комплексів зростаючих радикалів з атомом металу вносить найбільш вагомий внесок в інгібування.

Порівняння даних для МГД-Mn та МГД-Co показує значно сильнішу інгібіруючу дію для кобальтового комплексу: якщо для МГД-Mn ΔV в середньому складає ~ 2 , то для МГД-Co при максимально ефективних концентраціях $\Delta V = 7$. Вміст металу в кобальтових полімерах дещо більший при однаковій кількості хелатів у вихідному розчині. Звертає також увагу і незвично велика кількість мангану в полістиролах, що отримали за допомогою $Mn(acac)_2$, де кополімеризація є неможливою. При цьому виділені продукти, навіть після дворазового очищення, були забарвлені в сіро-коричневий колір.

В наших попередніх дослідженнях [68] була виявлена слабка ініціююча дія ненасичених β -дикетонатів купруму. Проте, враховуючи їх поліфункціональну дію, цікаво було більш детально дослідити поведінку цих хелатів в радикальній полімеризації. Для дослідження використали АПД-Cu, ОД-Cu, МГД-Cu та їх насичений аналог $Cu(acac)_2$ [204]. Швидкість полімеризації стиролу під дією ненасичених комплексів купруму(II) так само, як і для хелатів інших металів, нелінійно залежить від концентрації (рис. 3.4).

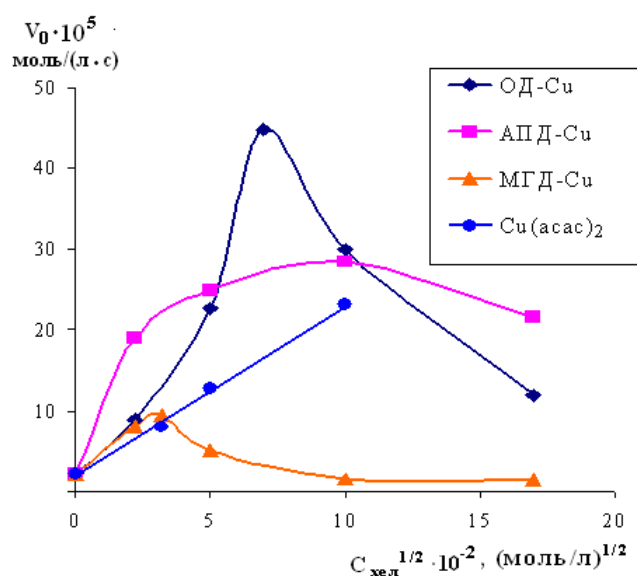


Рис. 3.4. Графічна залежність швидкості полімеризації стиролу під дією хелатів купруму(II). $T = 85^\circ C$.

Окрім того, полімеризація стиролу за присутності цих комплексів має особливість (табл.3.4). Вона полягає в тому, що процес відбувається до певної конверсії (S_{oc}), при якій випадає осад помаранчевого кольору, після цього полімеризація різко уповільнюється та зрештою зовсім зупиняється (рис.3.5). Чим більше металокомплексу знаходиться в вихідній суміші, тим раніше відбувається гальмування процесу. Для насиченого $Cu(acac)_2$ зменшення швидкості відбувається при конверсії $\sim 5\%$ і не так сильно залежить від концентрації.

Таблиця 3.4.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу за участю мідних хелатів та вміст металу в полімерах. $T = 85^\circ C$.

Хелат	$C_{хел} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	S_{oc} , %	$V_{oc} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$S_{гр}$, %	$\omega_{Cu} \cdot 10^2$, %
АПД-Cu	30,0	21,5	4,0	3,2	9,3	6
	10,0	28,5	4,3	2,0	8,7	4
	5,0	30,8	4,6	0,9	8,2	8
	2,5	20,4	5,9	0,5	7,9	3
	0,5	19,0	7,3	0	9,1	6
ОД-Cu	30,0	12,0	2,0	4,8	7,9	25
	10,0	29,9	2,7	2,0	7,1	20
	5,0	44,8	4,2	1,6	5,6	12
	2,5	22,6	6,2	0,7	7,4	10
	0,5	8,8	9,4	0	10,5	1
МГД-Cu	30,0	1,4	1,1	0,5	2,2	110
	10,0	1,6	2,2	0,7	5,0	10
	5,0	2,2	2,8	1,4	7,6	9
	2,5	5,0	4,4	0,7	6,6	13
	1,0	9,5	8,2	0,5	8,2	3
	0,5	8,1	12,3	0,2	12,7	1
$Cu(acac)_2$	0,90	23,1	4,6	4,1	9,6	4
	0,50	15,8	4,8	4,1	11,1	6
	0,25	12,7	5,1	3,4	10,1	4
	0,10	7,9	5,3	2,5	9,3	-

S_{oc} , % - конверсія, при якій випадає осад;

V_{oc} – середня швидкість полімеризації після випадіння осаду;

$S_{гр}$ – кінцева конверсія, визначена гравіметричним способом.

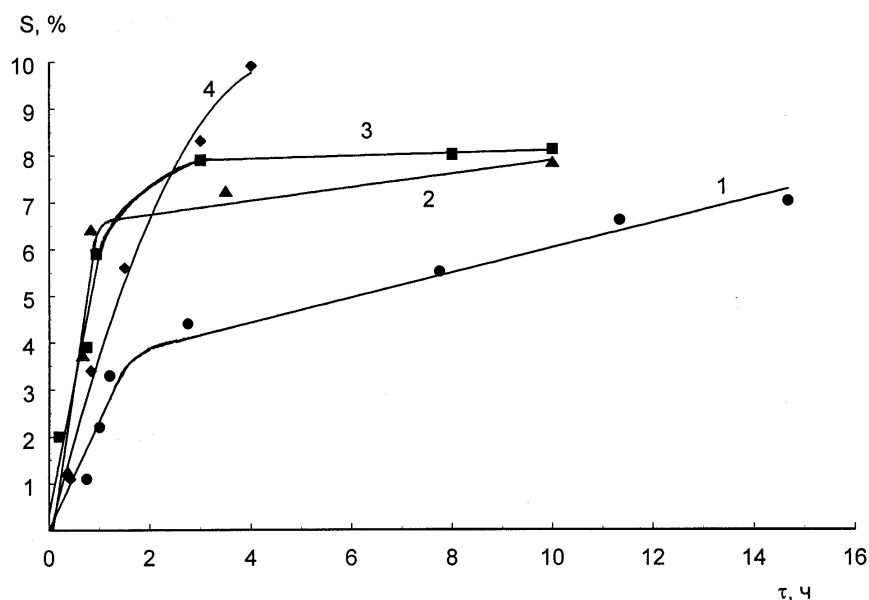


Рис. 3.5. Графічна залежність конверсії стирулу від часу за присутності хелатів купруму. $C_{\text{хел}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 85^\circ\text{C}$.

Хелати: 1 – МГД-Cu; 2 – ОД-Cu; 3 – АПД-Cu; 4 – Cu(асас)₂.

Початкова швидкість полімеризації збільшується в ряду: МГД-Cu << Cu(асас)₂ < АПД-Cu < ОД-Cu, що не співпадає з рядом, отриманим для кобальтових комплексів. Це означає, що для комплексів купруму(II) є характерним розклад хелату, який приводить до утворення дикетонного радикалу, при цьому купрум(II) відновлюється до одновалентного стану та згодом, навіть, до металеві міді. Підтвердження цьому факту є зміна забарвлення розчину в ході полімеризації: блакитний → салатний → червоно-бурий осад, яке відповідає переходам: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 \downarrow$.

Для хелату МГД-Cu зупинка процесу відбувається при дуже невеликих конверсіях, він є серед всіх досліджених найменш ефективним. Слід згадати, що авторам роботи [7] взагалі не вдалося отримати гомополімер цього хелату, як і хелату феруму(III) (МГД-Fe). А в роботі [8] невелику кількість гомополімеру МГД-Cu отримали лише після зміни розчинника етанолу на ДМФА, що має донорну дію. Автори [7] пояснюють таку поведінку хелатів МГД-Cu та МГД-Fe невисокими значеннями потенціалів редокс-переходів: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ та $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, що обумовлює внутрішньомолекулярний перенос неспареного електрону з

концентрації. Цікаво, що процес для $\text{Fe}(\text{асас})_3$ відбувається з певним гальмуванням на початковому етапі (рис.3.7 (а)).

Таблиця 3.5.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та характеристики полімерів, що утворилися за присутності β -дикетонатів заліза (III) $T=85^\circ\text{C}$

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	ΔV	S_d , %	S_r , %	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta \cdot 10^{-5}$
МГД-Fe	10,00	5,8	-*	-	2,6	0,5	-	-
	5,00	18,3	-*	-	4,7	4,4	0,18	0,24
	2,50	23,9	19,8	1,2	10,6	10,3	0,67	1,54
	1,00	14,2	13,0	1,1	10,5	10,2	0,31	0,52
	0,25	7,4	7,1	1,0	9,4	9,2	1,11	3,15
	0,10	7,2	7,2	1,0	9,6	6,8	-	-
$\text{Fe}(\text{асас})_3$	10,00	11,3	14,9	0,8	11,7	10,0	-	-
	5,00	15,4	17,6	0,9	10,9	9,5	0,17	0,23
	2,50	13,8	14,7	0,9	10,0	8,6	0,33	0,57
	1,00	8,4	10,6	0,8	9,9	9,3	-	-
	0,25	8,1	7,9	1,0	10,3	10,0	-	-
	0,10	6,5	6,6	1,0	9,8	8,4	-	-

*- полімеризація зупиняється при конверсії S_d .

Очевидною причиною цього явища є комплексоутворення зростаючих радикалів з координаційно ненасиченим хелатом $\text{Fe}(\text{асас})_2$, який утворюється внаслідок розкладання $\text{Fe}(\text{асас})_3$, подібно до схеми для комплексу купруму(II) (рис. 3.6). Швидкість зв'язування радикалів за великих концентрацій хелату більша за швидкість їх утворення. Після того, як рівновага зміщується в бік $\text{Fe}(\text{асас})_2 \cdots \text{R}^\bullet$ спейсерів, швидкість починає збільшуватися. Для малих концентрацій хелата (рис. 3.7 (а), криві 5, 6) інгібування не проявляється. Такий розвиток процесу має переваги, бо насичення двовалентного хелату на початкових стадіях запобігає інгібуванню при подальшій полімеризації, адже як видно з даних табл.3.5, утворення низькомолекулярних продуктів для $\text{Fe}(\text{асас})_2$ не відбувається: $S_d \approx S_r$.

МГД-Fe є значно сильнішим інгібітором за свій насичений аналог. За великих концентрацій хелату полімеризація зупиняється при невеликих конверсіях (рис.3.7 (б)). При цьому ми спостерігали зміну забарвлення від

червоного до зеленого, що свідчить про відновлення $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Зрозуміло, що до інгібуючої дії металу додається інгібуюча дія радикалу, що утворюється з ліганда МГД. При цьому реалізується процес, описаний в роботі [7] (рис.1.2). Концентраційною межею інгібування для МГД-Fe є $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При менших кількостях процес (ко)полімеризації відбувається зі швидкостями навіть більшими, ніж у $\text{Fe}(\text{асас})_3$. І хоча ми не визначали вміст металу для цих зразків, аналогічно до подібних хелатів кобальту та мангану МГД-Fe, що кополімеризується, прищеплює бічні ланцюги, на що вказує одночасне збільшення V_0 та молекулярних мас.

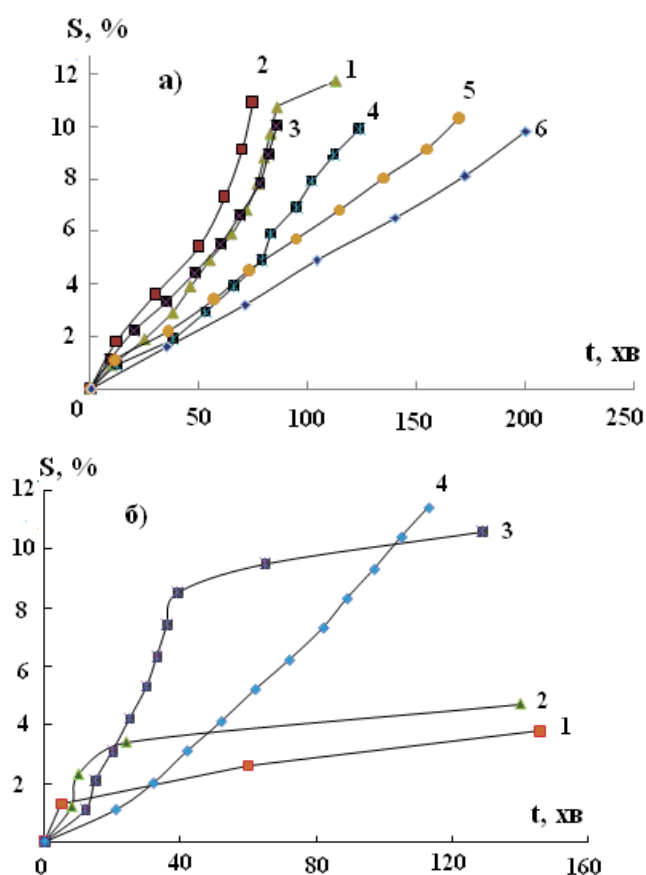


Рис.3.7. Залежність конверсії полімеризації стиролу від часу під дією хелатів заліза: а) $\text{Fe}(\text{асас})_3$; б) МГД-Fe. $T=85^\circ\text{C}$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^{-3}$, моль/л: 1 – 10,0; 2 – 5,0; 3 – 2,5; 4 – 1,0; 5 – 0,25; 6 – 0,1.

Зважаючи на нездатність змінювати ступінь окиснення металу в радикальних процесах, ацетилацетонати цинку не використовують як ініціатори радикальній полімеризації вінілових мономерів, принаймні в літературі таких відомостей не має. Проте цинквмісні полімери можуть мати цікаві властивості,

так синтезовані та описані Zn-латекси на основі солей цинку ненасичених карбонових кислот [205]. Тому ми зацікавилися можливістю використання ненасиченого хелату цинку (МГД-Zn) як металомономера та дослідити полімеризацію стиролу за його участі.

Цей металокомплекс виявився погано розчинним в стиролі - максимальна концентрація становила $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При цій концентрації швидкість полімеризації стиролу склала $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Це лише в два рази перевищує швидкість термopolімеризації стиролу при цій температурі. Такі результати показують, що цей металокомплекс, як і передбачалось, має слабку ініціюючу здатність, проте вміст металу в полістиролі становив 0,14 % , що вказує на його можливість кополімеризуватися з іншими мономерами. Крім того, невідповідність S_d та S_r також вказувала на наявність у цього хелата слабкої інгібуючої дії. Отже використання цього хелат-мономера для створення Zn-вмісних металополімерів β -дикетонатного типу є можливим при певній оптимізації процесу, про що мова піде в одному з наступних розділів.

На прикладі хелатів МГД, які добре розчиняються в стиролі, можна побачити, що в залежності від природи металу, кожен металокомплекс має певну граничну концентрацію, вище за яку інгібуюча дія починає переважати над ініціюванням (рис.3.8), що призводить до зниження швидкості процесу та зменшення виходів продуктів.

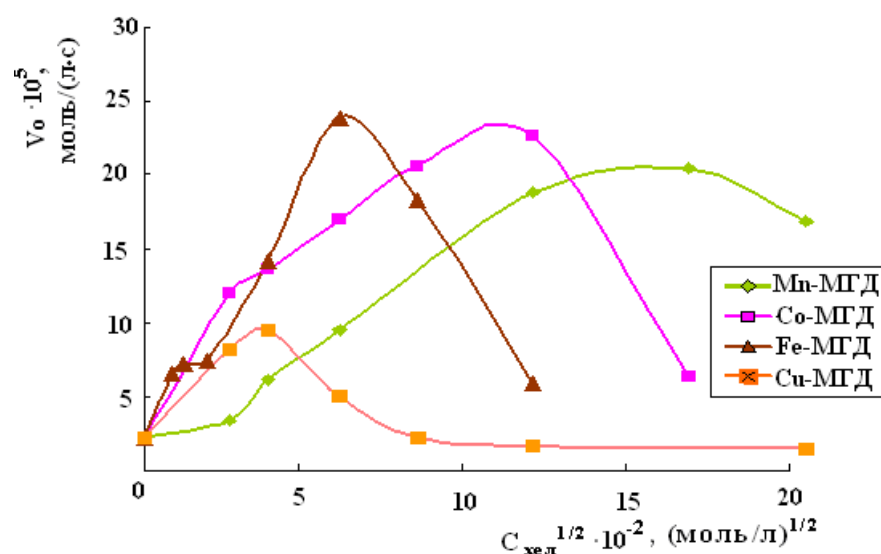


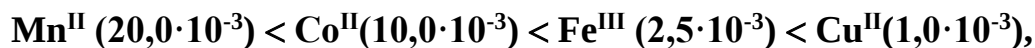
Рис.3.8. Залежність початкової полімеризації стиролу від концентрації хелатів МГД-Мт. $T=85^\circ\text{C}$.

Участь металохелатів в обриванні ланцюгів відбувається протягом всього процесу полімеризації, навіть в тому концентраційному інтервалі, де переважає ініціювання. Це приводить до зниження порядків реакції, які для комплексів МГД-Mt були визначені графічним способом на лінійній ділянці при невеликих концентраціях. Для неспряжених хелатів, з огляду на їх меншу розчинність, концентрація не переважала $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, тому залежність $V_0 - \sqrt{C_{хел}}$ була лінійною. Отримали наступні порядки за ініціатором ($t=85^\circ\text{C}$):

МГД – Co $n=0,2$;	*ОД – Co $n=0,4$;	*АФБД – Ni $n=0,3$;
МГД – Mn $n=0,5$;	*АПД – Co $n=0,3$;	*ФГД – Ni $n=0,3$;
МГД – Fe $n=0,3$;	*ФГД-Co $n=0,3$;	*АТПД – Ni $n=0,3$

* порядки були визначені в [68].

Як видно з вищенаведених даних, для одного і того ж ліганду порядок реакції зменшується прямопропорційно їх інгібуючій дії при полімеризації. Якщо за міру інгібування взяти концентрацію, при якій спостерігається максимум швидкості полімеризації (концентраційна межа (КМ)), для металокомплексів МГД-Mt отримаємо наступний ряд збільшення інгібуючої функції в залежності від природи метала (в дужках значення КМ, моль/л):



який корелює з рядом Ірвінга – Вільямса [206], що характеризує стійкість комплексів, утворених відповідними металами. Це підтверджує справедливність висновку про те, що інгібуюча дія металохелатів обумовлена їх здатністю до комплексоутворення зі зростаючими радикалами.

Слід також враховувати, що функціонування металокомплексів як мономерів також відбивається на зниженні порядку реакції, бо в інгібуванні приймає участь і радикал ліганду. На прикладі хелат-мономерів кобальту (табл.3.2) та купруму (табл.3.4) можна побачити, що інгібування зростає в ряду: **ОД-Mt < АПД-Mt < МГД-Mt**. В тій же послідовності, у випадку хелатів кобальту, зменьшуються і порядки реакції. Отже β -дикетонати, в яких подвійний зв'язок є спряженим с хелатним циклом, інгібують значно сильніше.

3.1.2. Вплив природи металу та ліганду на поведінку хелатів у радикальній полімеризації метилметакрилату.

Як було зазначено в літературному огляді, ММА, завдяки наявності карбонільної групи, утворює міцні комплекси з МОС, що проявляється в певних особливостях при кополімеризації останніх з цим мономером. β -Дикетонати перехідних металів є кислотами Льюїса, які також будуть активно комплексуватися з ММА, який, як відомо, відноситься до основ Льюїса. Подібна взаємодія відбувається за рахунок вакантних орбіталей (V) атому металу та неподілених електронів (n) гетероатому у функціональній групі мономеру чи радикалу за донорно-ацепторним принципом, та в літературі мають відповідну назву nV -комплекси [2]. В подібних комплексах відбувається суттєвий перерозподіл електронної густини, що впливає на реакційну здатність всіх учасників полімеризаційного процесу та суттєво змінює значення констант елементарних стадій.

В табл. 3.6 наведені кінетичні параметри та деякі характеристики (ко)полімерів ММА з ненасиченими нікелевими хелатами з некон'югованою будовою [197].

Таблиця 3.6.

Кінетичні параметри полімеризації ММА та характеристики полімерів, що утворилися за присутності ненасичених β -дикетонатів нікелю (II). $T=70^\circ\text{C}$

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^2$ моль/л	$V_0 \cdot 10^5$, моль (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль (л·с)	ΔV	M_w 10^{-5}	$\frac{M_w}{M_n}$	$\tau_{\text{інд}}$, хв	w_{Ni} 10^2 %	N_{Ni}
АТПД-Ni	0,1	4,2	2,5	1,2	10,46	2,09	930	1	2
ТОД-Ni	0,1	3,9	3,9	1,0	10,96	2,39	42	1	2
АПД-Ni	1,0	16,2	9,8	1,6	9,78	1,80	10	4	7
ОД-Ni	0,5	9,1	6,4	1,7	10,38	2,00	8	15	27
АФБД-Ni	1,0	17,7	15,8	1,1	7,69	1,91	0	5	7
ФГД-Ni	1,0	25,8	16,7	1,5	8,02	1,99	0	4	6
ПБ	1,0	44,3	44,3	1,0	4,67	1,76	-	-	-

$\tau_{\text{інд}}$ — індукційний період.

З цих даних видно, що тенденції, виявлені при (ко)полімеризації стиролу в цілому зберігаються. Ініціююча активність β -дикетонатів нікелю є нижчою за ПБ,

проте полімери мають вузький молекулярно-ваговий розподіл та великі М.М. Фторовані металокомплекси, як і у випадку стиролу, мають найнижчі показники швидкості полімеризації та вмісту металу. Крім того, при полімеризації ММА спостерігаються індукційні періоди, довжина яких залежить від будови замісника: $\text{CF}_3 \gg \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$. пов'язані вочевидь, з утворенням комплексів між атомом металу та ММА. Фторовані хелати, внаслідок сильної акцепторної дії замісника мають найбільшу нестачу електронної густини на атомі металу (δ^+), тому утворюють з мономером найміцніші комплекси, що потребує певного часу для виходу зростаючого радикала з комплексу.

Кобальтові хелати з некон'югованими подвійними зв'язками у складі лігандів забезпечують більші початкові швидкості полімеризації ММА, ніж ПБ, та $\text{Co}(\text{acac})_2$ в інтервалі температур $50\text{--}70^\circ\text{C}$ [198, 199]. Проте в ході реакції спостерігається зменшення швидкостей, внаслідок чого, як і у випадку стиролу V_0 не співпадає з $V_{\text{ср}}$, що вказує на значну інгібуючу дію. Швидкості полімеризації нелінійно залежать від концентрації (рис.3.9), а порядки за хелатом на лінійній ділянці $< 0,5$ [207]. Концентраційна межа, за якою інгібування починає переважати над ініціюванням для кобальтових комплексів складає $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для насиченого $\text{Co}(\text{acac})_2$ $V_0 = V_{\text{ср}}$.

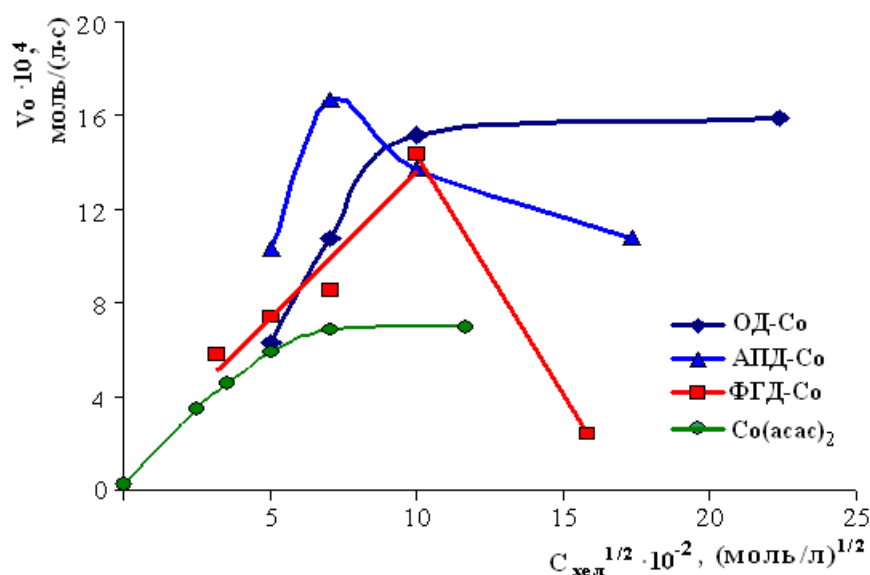


Рис.3.9. Залежність початкової швидкості полімеризації ММА від концентрації кобальтових хелатів $T=70^\circ\text{C}$.

Різниця в поведінці обумовлена участю ненасичених β -дикетонатів кобальту в кополімеризації з ММА, що підтверджують дані аналізу полімерів на метал (табл. 3.7).

Таблиця 3.7.

Молекулярно-вагові характеристики та вміст кобальту в ПММА, які отримали за присутності ненасичених β -дикетонатів кобальту.

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$ моль/л	t, °C	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %	N_{Co}	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$
АТПД-Со	10,0	50	4,5	2	0,60	1,16	2,69	2,22
АПД-Со	30,0	50	21,9	11	2,67	1,18	2,92	2,48
	10,0		33,0	11	0,71	0,92	1,96	2,12
	5,0		21,6	9	1,43	1,19	2,49	2,03
ФГД-Со	25,0	50	43,0	31	-	1,95	4,30	2,20
	10,0		14,0	6	-	1,12	2,46	2,21
	5,0		11,6	8	-	2,64	3,59	1,49
	25,0	70	-	-	-	3,48	8,81	2,53
	10,0		16,0	12	-	1,62	4,28	2,65
	5,0		43,0	29	-	1,92	4,01	2,08
МГД-Со	10,0	50	33,6	-	-	-	-	-
	5,0		10,5	-	-	-	-	-
	2,5		9,4	-	-	-	-	-
	10,0	70	102,0	-	-	-	-	-
	5,0		42,0	-	-	-	-	-
	2,5		19,0	-	-	-	-	-
	1,0		7,0	3	-	-	-	-
$\text{Co}(\text{acac})_2$	5,0	70	1,3	1	-	2,19	4,35	1,99

Очевидна різниця між вмістом кобальту для хелат-мономерів та їх насиченого аналога. Найкращим мономером є МГД-Со, за присутності якого виявили певні особливості в проходженні процесу та будові полімеру (табл. 3.8) [208]. На відміну від некон'югованих металокомплексів концентрація, за наявності якої швидкість є максимальною значно менша ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а самі значення V_0 є аномально низькими, якщо порівнювати зі стиролом (див. табл. 3.2). При максимальній концентрації $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л полімеризація повністю пригнічується, при $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л – відбувається дуже повільно і зупиняється при конверсії 4,8 %. Для решти концентрацій процес проходить, але з відносно низькою швидкістю (рис. 3.10).

Таблиця 3.8.

Залежність кінетичних параметрів полімеризації ММА, яку ініціювали МГД-Со, від концентрації хелату. $T=70^{\circ}\text{C}$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	ΔV	$S_{\text{д}}$, %	$S_{\text{г}}$, %	$f_{\text{хел}}$ $\cdot 10^3$	$F_{\text{хел}}$ $\cdot 10^3$	$\frac{F_{\text{хел}}}{f_{\text{хел}}}$	Позначення зразка
30,0	0	0	—	—	—	—	—	—	-
10,0	11,6	3,4	3,4	4,8	—	1,20	17,4	14,5	1-м
5,0	19,2	10,1	1,9	8,0	3,5	0,60	7,2	12,0	2-м
2,5	21,9	13,3	1,6	8,7	8,0	0,30	3,2	10,7	3-м
1,0	13,3	10,8	1,2	9,1	7,0	0,12	1,2	10,0	4-м
5,0*	59,1	58,1	1,0	9,7	7,6	-	-	-	-

$f_{\text{хел}}$, $F_{\text{хел}}$ - мольна частка хелату в вихідній суміші та кополімері, відповідно.

* - ініціатор – $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

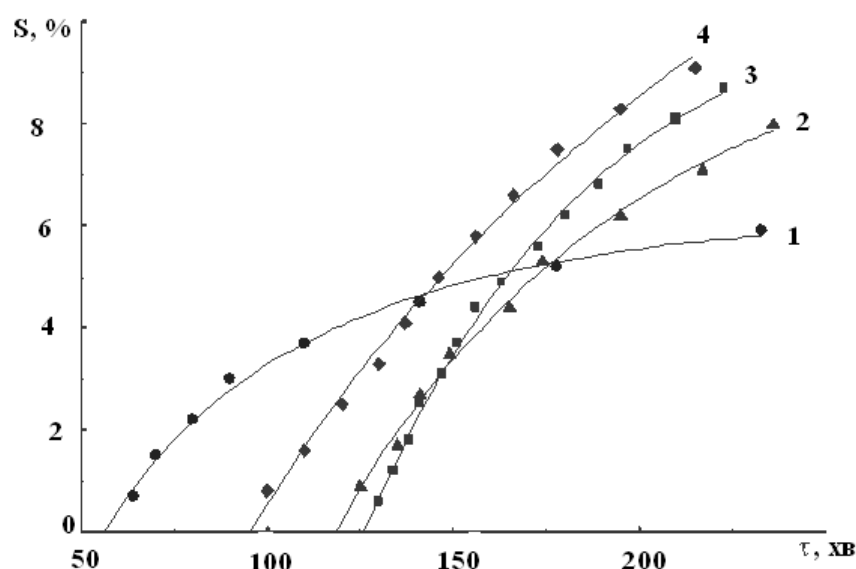


Рис.3.10. Залежність конверсії ММА від часу при використанні як ініціатора МГД-Со. $T = 70^{\circ}\text{C}$. $C_{\text{хел}} \cdot 10^{-3}$, моль/л: **1** – 10,0; **2** – 5,0; **3** – 2,5; **4** – 1,0.

Всі вищевказані ознаки говорять про те, що інгібування МГД-Со відбувається значно сильніше, ніж у разі некон'югованих хелатів та $\text{Co}(\text{асас})_2$,

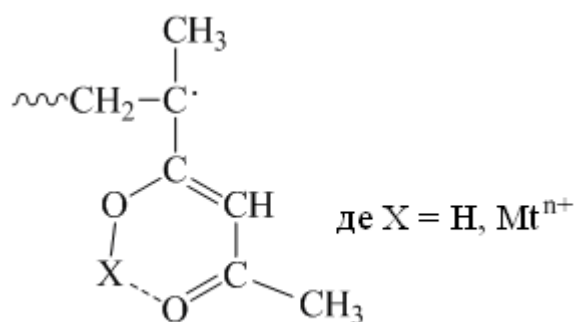


Рис.3.11. Будова радикалу МГД

тобто як і випадку стиролу, в гальмуванні процесу бере участь радикал, утворений з подвійного зв'язку ліганда. Аналогічна кінетична картина спостерігається і при кополімеризації ММА з відповідним безметальним лігандом, МГД [209]. На відміну від стиролу, кополімеризація ММА

з МГД відбувається з дуже низькими швидкостями, при цьому утворюються значна частина низькомолекулярних продуктів, які не вдається виділити. При використанні надлишку МГД, порівняно з ММА, полімеризації майже не відбувається. Причиною такої поведінки МГД, та його металокомплексів є утворення надстійкого радикалу, в якому неспарений електрон делокалізований по хелатному циклу (рис. 3.11). Полярний фактор цього радикалу ($e = 0,57$) [34] сприяє реакції з подвійним зв'язком стиролу (донор, $e = -0,8$) та не сприяє кополімеризації з ММА (акцептор, $e = 0,4$). Крім того, наявність єнольного протону (або Mt^{n+}), які мають значну нестачу електронної густини (δ^+) призводять до утворення міцних комплексів з карбоксильною групою ММА, яка має її надлишок (δ^-).

Слід зазначити, що полімеризація ММА відбувається у всіх випадках (в тому числі і для $Co(acac)_2$) з наявністю індукційних періодів, під час яких відбувається зміна забарвлення розчину з рожевого на зелений, що, пов'язано зі зміною валентності центрального атому: $Co(II) \rightarrow Co(III)$ [201]. Довжина індукційних періодів прямопропорційна кількості хелату у вихідній суміші.

Наявність значної кількості металу в полімерах підтверджує більш активну участь МГД-Со як мономера, порівняно з некон'югованими хелатами. Як видно з табл. 3.8, полімери в ~ 10 разів збагачені металокомплексом порівняно з вихідною сумішшю. Наявність міцного комплексоутворення проявляється також і в тому, що серед всіх отриманих зразків ПММА, лише зразок **4-м** повністю розчинний. Зразок **1-м** є повністю структурованим, а **2-м** та **3-м** – частково зшитими, які при розчиненні набухають з утворенням гелю, що ускладнює їх очистку та подальшу роботу з ними. Зауважимо, що структурування може відбуватися, як за рахунок атому металу, так і за рахунок подвійних зв'язків в ліганді, адже МГД-Со є фактично дієновим мономером. У будь якого випадку, видаливши метал з полімеру, можна зруйнувати сітку.

Також дослідили поведінку хелату МГД-Mn при полімеризації ММА та для порівняння взяли насичений аналог – $Mn(acac)_2$ [210]. Результати експерименту представлені в табл. 3.9. З даних табл. 3.9 видно, що так само, як і для кобальтових хелатів, МГД-Mn виявляє значно сильніше інгібування за насичений

металокомплекс. Це підтверджує той факт, що вагомий внесок в процес інгібування вносить не тільки атом металу, але і ненасичений фрагмент у складі ліганду. При чому, якщо для $Mn(acac)_2$ швидкість процесу прямопропорційна концентрації металокомплексу, то в разі МГД-Мп вона мало залежить від кількості хелату у вихідній суміші. Це говорить про те, що мономерна функція реалізується швидше за ініціюючу. Металокомплекс, що ввійшов до полімерного ланцюга ініціює повільніше, бо обмежений дифузією мономеру для утворення з ним комплексу. Після іммобілізації інгібуюча дія ліганду зникає, що обумовлює невеличке зростання швидкості ($V_{cp} > V_0$).

Таблиця 3.9.

Залежність кінетичних параметрів полімеризації ММА, яку ініціювали β -дикетонатами мангану, від концентрації хелату та вміст металу в полімерах. $T=70^\circ C$.

$C_{хел} \cdot 10^3$ моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$\tau_{інд}$, хв	S_d , %	S_r , %	ω_{Mn} , $\cdot 10^2$ %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	N_{Mn}
<i>Mn(acac)₂·2H₂O</i>									
30,0	25,1	23,6	44	10,4	8,9	11	1,6	3,9	8
10,0	17,7	12,7	373	10,4	7,3	11	2,4	6,7	13
5,0	11,8	10,8	340	10,6	5,8	11	3,7	11,8	24
2,5	11,3	10,8	650	9,2	6,8	9	-	-	-
1,0	9,6	7,6	626	10,4	10,1	4	-	-	-
<i>Mn-МГД·2H₂O</i>									
30,0	3,4	3,9	45	8,9	2,9	120	0,42	0,7	15
10,0	2,0	2,7	110	9,6	6,4	33	0,97	2,0	12
5,0	4,2	5,4	312	10,4	4,6	25	1,45	3,4	16
2,5	4,9	4,9	285	9,7	7,4	8	-	-	-
1,0	3,7	4,2	300	9,7	7,8	2	-	-	-
0	2,5	2,5	0	10,0	9,8	-	-	-	-

Протягом індукційного періоду відбувається зміна забарвлення розчину від світло-жовтого до темно-коричневого, що, ймовірно, пов'язано з переходом $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$, під дією радикалів. Для обох досліджуваних ініціаторів індукційні періоди близькі, отже, вони залежать тільки від концентрації вихідного металокомплексу і не залежать від природи ліганда. Це непрямо підтверджує, що індукційні періоди пов'язані з утворенням комплексів «хелат-мономер».

Як і у випадку стиrolу, звертає увагу досить велика кількість металу в отриманих продуктах. При цьому для МГД-Mn вміст мангану в полімері прямопропорційно збільшується з його вмістом у вихідній суміші і значно перевищує аналогічну величину для $Mn(acac)_2$, що вказує на його участь як хелат-мономеру. Проте і для насиченого β -дикетоната, який не може кополімеризуватися, кількість металу порівняно з $Co(acac)_2$ є досить великою. Розрахунок середньої кількості атомів мангану в одній макромолекулі (N_{Mn}) виявив, що для МГД-Mn вона в середньому складає ~ 15 атомів не залежно від М.М. Це вказує на входження металохелатних фрагментів переважно на початкових конверсіях, а подальше зростання ланцюга відбувається за рахунок ланок ПММА. Такий результат є співставним з даними по розрахунку мольної долі Co -МГД (табл.3.8), з яких також було зроблено висновок про збагачення отриманих (ко)полімерів металохелатними групами.

Ці міркування підтверджуються і даними табл. 3.10, в якій на підставі вимірювань ваги компонентів в мономерній суміші та полімеру і вмісту мангану була розрахована кількість металу в мономерній суміші і в полімері.

Таблиця 3.10.

Гравіметричні характеристики полімеризації ММА за участю β -дикетонатів мангану. $T = 70^\circ C$.

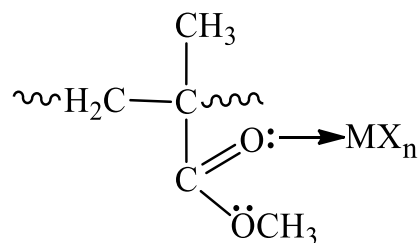
$Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$						
$C_{хел} \cdot 10^3$ моль/л	m_m , г	$m_{хел.}$, г	$m_{п.}$, г	$m_{Mn}^o \cdot 10^3$, г	$m_{Mn}^п \cdot 10^3$, г	$\frac{m_{Mn}^п}{m_{Mn}^o}$, %
30,0	2,50	0,0224	0,211	4,13	0,23	5,5
10,0	2,50	0,0075	0,174	1,38	0,19	14,0
5,0	2,50	0,0037	0,135	0,68	0,15	22,0
2,5	4,50	0,0034	0,285	0,63	0,26	41,0
$Mn-MГД \cdot 2H_2O$						
30,0	2,37	0,0256	0,069	4,09	0,80	19,5
10,0	3,31	0,0119	0,211	1,91	0,70	36,6
5,0	2,03	0,0034	0,093	0,55	0,29	41,8
2,5	2,18	0,0017	0,161	0,27	0,13	48,1

$m_m, m_{хел.}$ — вага мономера та хелату у вихідній суміші, відповідно;

$m_{п.}$ — вага полімеру;

$m_{Mn}^o, m_{Mn}^п$ — вага мангану у вихідній суміші та полімері, відповідно.

Це дозволило оцінити відсоток входження металу в полімер по відношенню до його кількості, що взяли для полімеризації. З даних табл. 3.10 видно, що для $Mn(acac)_2$ відсоток входження мангану зростає зі збільшенням М.М. полімеру, незважаючи на зменшення кількості мангану у вихідній суміші. Це може бути пов'язано з утворенням nV -комплексів з карбонільною групою ПММА [2]. Чим більшою є М.М. ПММА, тим більше відповідних комплексів буде утворюватися.



Для МГД-Мп кількість мангану, що входить в полімер в інтервалі 2,5-10,0·10⁻³ моль/л є майже постійною та не перевищує 48%. Інша частина хелату губиться разом з низькомолекулярною фракцією, яка залишається в розчині при переосажденні полімеру. Таким чином, розрахунок кількості металу в полімері, показує, що основний внесок в інгібування вносить реакція обриву зростаючих ланцюгів на металохелатному циклі.

Отже аналіз на метал непрямо вказує на різні шляхи входження металокомплексів в макромолекулу. Для підтвердження ковалентного зв'язування МГД-Мп з ПММА матрицею були зареєстровані ІЧ спектри манганвмісних полімерів з максимальним вмістом металу (рис.3.12). На відміну від полістирольних зразків, в яких фрагменти β -дикетонатів металів маскуються смугами поглинання матриці, в зразках ПММА, отриманих за участю МГД-Мп, спостерігається широка смуга в області 1535-1635 см⁻¹ з максимумом поглинання при 1585 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням зв'язків C=O та C=C в хелатному циклі [48].

Як у випадку стиролу М.М. продуктів, отриманих за участю ненасиченого хелата зростають зі збільшенням швидкості полімеризації, що вказує на зростання макромолекули з декількох боків, та утворення продуктів з розгалуженою будовою. Проте, якщо порівнювати металокомплекси мангану та кобальту, то слід відмітити що Со-МГД є значно активнішим як мономер та ініціатор (табл. 3.11) при концентраціях < 1·10⁻² моль/л.

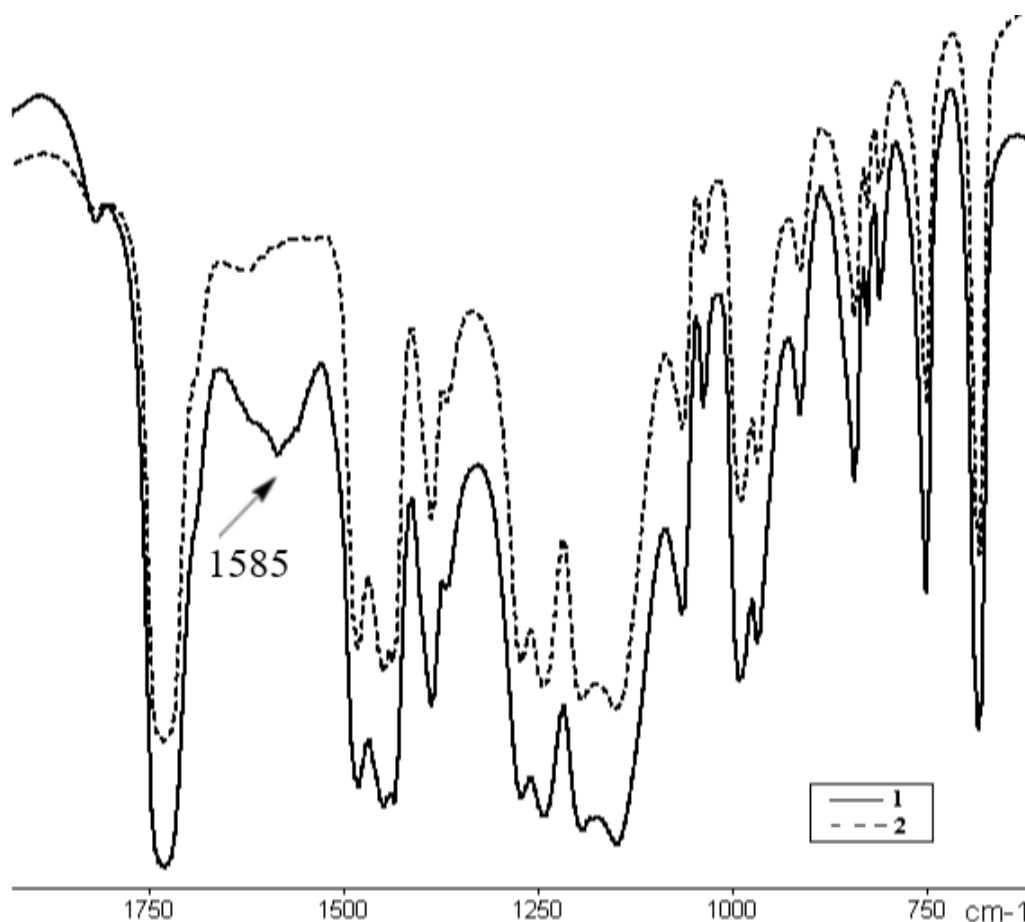


Рис 3.12. ІЧ спектри ПММА в області 1800-600 cm^{-1} , які синтезували за участю хелатів мангану. $C_{\text{хел}} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1- $\text{Mn-MГД} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 - $\text{Mn(асас)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 3.11.

Порівняння швидкості полімеризації ММА та деяких характеристик полімерів, отриманих за участю МГД-Mt. $T=70^\circ\text{C}$.

Mt	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_o \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$\omega_{\text{Mt}}, \cdot 10^{20}\%$	Розчинність в бензені
Co	30,0	0	-	-	-
	10,0	11,6	-	113	нерозчинний
	5,0	19,2	-	42	частково
	2,5	21,9	-	19	частково
Mn	30,0	3,4	0,7	120	розчинний
	10,0	2,0	2,0	33	розчинний
	5,0	4,2	3,4	25	розчинний
	2,5	4,9	-	8	розчинний

При однакових вихідних концентраціях β -дикетонату кобальтові полімери містять в 2-3 рази більше металу в полімері, що обумовлює їх повне або часткове

структурування. Отже, якщо для подальшого використання таких об'єктів (наприклад, як макроініціаторів) потрібно використовувати їх розчини, то для кобальтвмісних полімерів потрібно шукати інші шляхи синтезу, які б не приводили до утворення зшитих структур.

Дослідили також особливості полімеризації ММА за присутності ненасичених β -дикетонатів купруму [204]. Дані експерименту занесені до табл. 3.12.

Таблиця 3.12.

Кінетичні параметри полімеризації ММА за участю мідних хелатів та вміст металу в полімерах. $T = 70^\circ\text{C}$

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\tau_{\text{інд}}$, хв	$S_{\text{г}}$, %	$\omega_{\text{Cu}} \cdot 10^2$, %
АПД-Cu	30,0	19,2	64	9,7	4
	10,0	13,0	34	9,3	3
	5,0	7,4	17	9,8	1
	2,5	6,4	10	9,3	1
ОД-Cu	30,0	0	-	-	-
	10,0	11,8	220	10,0	3
	5,0	7,4	218	7,1	3
	2,5	6,4	138	9,0	2
МГД-Cu	30,0	0	-	-	-
	10,0*	4,9	112	3,4	23
	5,0**	5,2	92	4,6	12
	2,5***	4,8	80	8,7	7
Cu(асас) ₂	2,5	5,7	18	8,6	-
	1,3	4,4	30	9,7	1
відсутній	-	2,7	-	5,0	-
Система МГД-Cu +ПБ	1,0	26,3	-	10,0	22

$S_{\text{ос}}$, % ($V_{\text{ос}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)): * 1,8 (0,5); ** 3,3 (0,1); *** 8,0 (0,05)

На відміну від полімеризації стиролу, лише хелат Cu-МГД поводить себе подібним чином, полімеризація уповільнюється при певній конверсії, що залежить від концентрації металокомплексу. Некон'юговані β -дикетонати ініціюють полімеризацію ММА з досить непоганими швидкостями, зупинки або уповільнення процесу не відбувається (рис. 3.13).

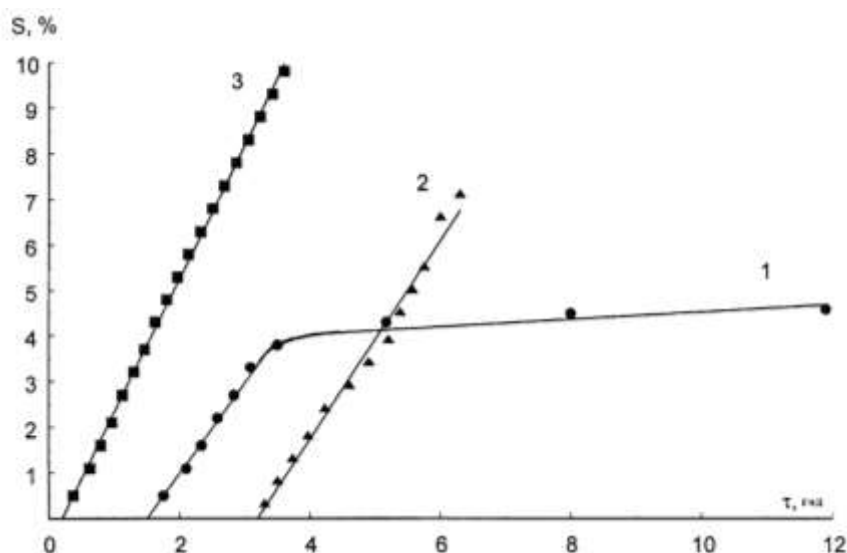


Рис. 3.13. Графічна залежність конверсії MMA від часу за присутності хелатів купруму: 1 – МГД-Cu; 2 – ОД-Cu; 3 – АПД-Cu. $C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

Застосування додаткового ініціатора – ПБ в системі з МГД-Cu в еквівалентній кількості дозволяє запобігти зупинці процесу, при цьому кількість металу в полімері залишається незмінною. Таким чином, цей прийом може бути одним з варіантів інтенсифікації процесу з метою зменшити інгібуючу функцію металокомплексу.

Наявність індукційних періодів; є характерною ознакою полімеризації MMA за участю ненасичених β -дикетонатів перехідних металів, в той час як непряма залежність швидкості полімеризації від концентрації металокомплексу зберігається. Кон'юговані металокомплекси забезпечують менші значення V_0 (рис. 3.14), а їх граничні концентрації є нижчими порівняно зі стирилом.

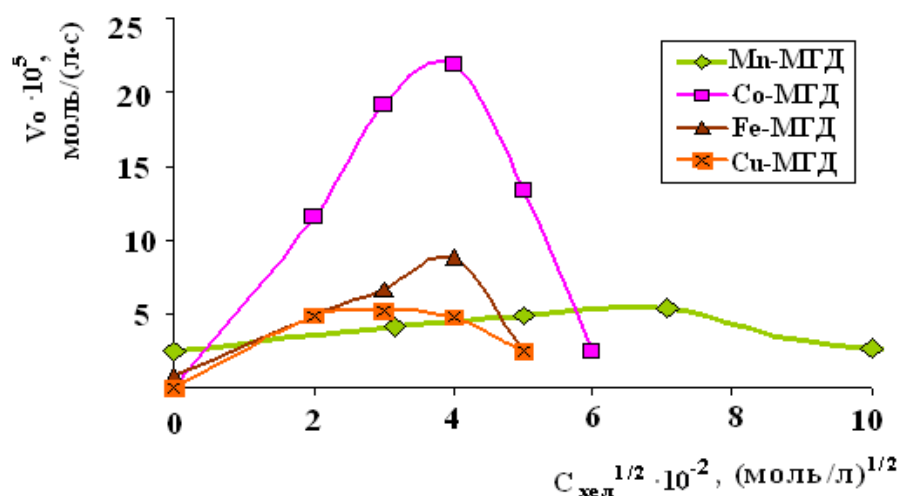


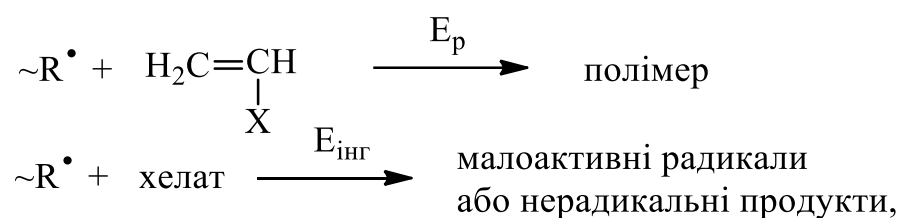
Рис.3.14. Залежність початкової полімеризації MMA від концентрації хелатів МГД-Mt. $T=70^\circ\text{C}$.

Отже, всі перелічені ознаки вказують на те, що інгбуюча дія ненасичених β -дикетонатів пов'язана не лише з наявністю атому металу, а й забезпечується радикалами ліганду, що утворюються під час кополімеризації. Найбільш сильне гальмування притаманне кон'югованим радикалам, що утворюють хелати МГД. ММА інгбується такими радикалами значно сильніше за стирол, оскільки утворює міцніші комплекси за рахунок функціональної групи. В цьому прослідковується подібність дії комплексів МГД-Mt на полімеризацію ММА до дії їх безметального аналога [209].

3.1.3. Способи оптимізації радикальної (ко)полімеризації вінілових мономерів для збільшення ініціюючої та мономерної функцій.

З матеріалу, викладеного у попередніх розділах видно, що основною проблемою при синтезі β -дикетонатвмісних полімерів методом (ко)полімеризації є переважання інгбуючої дії хелату над ініціюванням після досягнення певної КМ. Це робить неможливим збільшення кількості металофрагментних груп в полімерах, адже воно безпосередньо залежить від вмісту хелат-мономеру у вихідній суміші.

Реакції ініціювання та інгбування відбуваються паралельно, але вони мають різну енергію активації ($E_{\text{акт}}$):



де E_p та $E_{\text{інг}}$ – енергії активації росту та обриву ланцюга, відповідно.

Відомо, що енергія активації росту ланцюга для стиролу дорівнює 29,1 кДж/моль [187], а енергія активації приєднання радикалів до найбільш відомих інгібіторів дорівнює 4,2-8,3 кДж/моль [211]. Енергія активації аддуктоутворення радикалів з β -дикетонатами невідома. Але якщо припустити, що вона нижча, за E_p , то збільшення температури має більш істотно відбитися на першій реакції.

При цьому інгібуюча дія β -дикетонатів в порівнянні з ініціюванням істотно послабиться. До того ж збільшення температури має активізувати і мономерну функцію.

Для з'ясування впливу температури на співвідношення реакцій ініціювання та інгібування досліджено кінетику полімеризації ММА, яку ініціювали АПД-Со (табл. 3.13) [212]. Як можна побачити з даних табл. 3.13, підвищення температури дійсно приводить до зміщення КМ в бік вищих концентрацій, при цьому зменшуються індукційні періоди, різниця між $S_{\text{дил}}$ та $S_{\text{гр}}$, а вміст металу підвищується. $E_{\text{акт}}$ для цього процесу склала $\sim 54,3$ кДж/моль.

Таблиця 3.13.

Кінетичні параметри полімеризації ММА під дією АПД-Со за різних температур.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	t, °C	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\tau_{\text{інд}}$, хв	$S_{\text{д}}$, %	$S_{\text{гр}}$, %	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2$ %
20,0	60	0	0	0	-	-	-
10,0		17,4	10,5	810	10,8	7,9	2
5,0		22,4	19,7	248	10,4	9,8	2
2,5*		29,9	19,9	189	10,4	8,7	2
1,0		15,7	9,0	162	13,1	12,3	2
0		1,1	1,1	0	-	-	-
20,0	70	0	0	0	-	-	-
10,0		34,5	11,8	230	10,0	9,4	4
5,0*		61,3	25,1	150	10,0	10,0	4
2,5		39,9	24,1	192	10,0	9,5	3
1,0		28,1	20,0	150	10,3	10,3	2
0		2,6	2,6	0	-	-	-
20,0	85	30,5	21,3	100	10,4	9,6	7
10,0		78,3	27,3	39	10,1	10,4	7
5,0*		169,8	42,3	19	10,2	10,0	6
2,5		104,5	47,4	22	12,3	12,3	5
1,0		65,3	24,2	28	10,2	10,1	3
0		6,0	6,0	0	-	-	0

* - КМ

Ще одним способом підвищення ініціюючої активності β -дикетонатів при радикальній полімеризації є використання донорних добавок [52, 58]. Проте

відомо, що вони діють дуже специфічно. Розчинники, які мають електродонорні атоми або групи можна використати в якості таких добавок і таким чином підвищити ініціюючу компоненту (або зменшити інгібуючу). Донорна сила розчинника характеризується донорним числом (DN) [213]. В якості розчинників було обрано толуен, який не є донорним ($DN \approx 0$), метилетилкетон (МЕК), що є донором середньої сили ($DN=17,4$) та сильно донорний розчинник - диметилформамід (ДМФА, $DN=26,6$). Результати експерименту занесені до табл. 3.14 [214]. Порівняно з полімеризацією в блоці реакція в розчині толуена не дуже відрізняється за кінетичними показниками, хоча значення КМ трохи зсунулися в бік більших значень. Проте втричі зросла мономерна функція, про що свідчать дані аналізу на метал.

Таблиця 3.14.

Кінетичні параметри полімеризації ММА під дією АПД-Со в розчинах.

$T=70^{\circ}\text{C}$, $[M] = 3,54$ моль/л

S	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3, \text{моль/л}$	$V_0 \cdot 10^5, \frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{Л} \cdot \text{С})}$	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5, \frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{Л} \cdot \text{С})}$	$\tau_{\text{інд}}, \text{хв}$	$S_{\text{дил}}, \%$	$S_{\text{гр}}, \%$	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2, \%$	$M_{\eta} \cdot 10^5$	Познач. зразка
Толуен	250,0	0	0	—	—	—	—	—	
	100,0	0,5	0,5	—	—	—	—	—	
	20,0	8,1	4,4	139	12,1	5,6	—	—	
	10,0*	28,8	25,3	164	11,7	9,1	7	6,25	3.1-нм
	5,0	23,6	23,1	198	9,9	9,0	11	6,52	3.2-нм
	2,5	12,3	7,9	320	10,1	10,0	—	—	
МЕК	250,0	4,9	4,9	6	14,0	8,5	—	—	
	100,0	5,7	5,7	10	13,6	10,4	—	—	
	20,0	73,8	55,6	45	10,7	7,0	9	1,80	3.3-нм
	10,0*	93,0	79,0	31	10,7	5,9	4	1,93	3.4-нм
	5,0	72,8	38,4	73	24,1	20,0	—	—	
	2,5	39,4	18,7	70	13,5	9,9	—	—	
ДМФА	500,0	14,0	7,6	17	11,1	11,0	—	—	
	250,0	32,5	16,2	12	10,1	9,1	26	4,34	3.5-нм
	100,0*	33,0	17,5	15	11,4	9,3	19	2,64	3.6-нм
	20,0	17,0	4,7	66	10,2	10,2	—	—	
	10,0	9,4	3,0	105	9,0	7,8	—	—	
	5,0	0,4	0,4	—	—	1,3	—	—	

* - КМ

В МЕК та, особливо, ДМФА зниження інгібуючої дії є більш відчутним. МЕК забезпечує найбільші швидкості полімеризації, проте $S_{\Gamma} < S_{\Delta}$ протягом всього концентраційного інтервалу вказує на наявність низькомолекулярних продуктів. Використання ДМФА дозволяє суттєво збільшити розчинність β -дикетонату, що приводить до посилення як мономерної функції, так і ініціювання. КМ в цьому розчиннику збільшується на порядок порівняно з МЕК і толуеном, та в 20 разів вища за реакцію в блоці. Ймовірною причиною такого впливу розчинника є утворення комплексів між ним та хелатом, яке приводить до зайнятості координаційного місця у внутрішній сфері β -дикетоната, що унеможливорює подібне аддуктоутворення з радикалами росту.

Знайдений ефект збільшення розчинності металокомплексів в донорних розчинниках ми пов'язуємо саме з утворенням між ними досить стійких комплексів. Тому стає зрозумілим більша розчинність ненасичених β -дикетонатів в ММА порівняно зі стирилом, який не є донорним розчинником. Значення DN для ММА та стирулу в літературі відсутні, проте якщо порівняти DN їх структурних аналогів бензену (DN=0,1) та етилацетату (DN=17,1) [213] - різниця є очевидною. Дані, представлені в табл.3.15, опосередковано підтверджують ці висновки.

Таблиця 3.15.

Кінетичні параметри полімеризації стирулу під дією АПД-Со в розчинах.

$T=70^{\circ}\text{C}$, $[M] = 3,31$ моль/л

Розчинник	$C_{\text{хел}} \cdot 10^2$ моль/л	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$V_{\text{зр}}^*$, с ⁻¹	$S_{\text{дил}}$, %	$S_{\text{гр}}$, %
ДМФА	25,0	3,9	2,1	1,2	10,5	10,5
	0	1,6	0,9	0,5	-	-
МЭК	1,0	4,6	3,7	1,4	10,0	-
	0	1,6	1,6	0,5	-	-
Толуен	1,0	2,3	2,3	0,7	10,0	7,8
	0	0,7	0,7	0,2	-	-
Блок**	0,5	7,8	6,0	0,9	15,4	15,4
	0	0,9	0,9	0,1	-	-

* $V_{\text{зр}} = V_0/[M]$; ** - полімеризація в блоці $[M] = 8,28$ моль/л.

Стирол програє конкуренцію розчинникам за місце у внутрішній сфері металокомплексу, а без цієї умови ефективно ініціювання неможливе [58]. Тому для стиrolу полімеризація в блоці відбувається швидше. Не менш цікавим є факт прискорення термополімеризації стиrolу в розчинниках. Вочевидь, утворення комплексів між стиrolом та розчинниками приводить до його активації.

При об'ємному співвідношенні MMA: розчинник = 1:1,5 максимальна розчинність АПД-Со в ДМФА та ДМСО (DN=29,8) склала 1 та 2 ваг.%, відповідно. Це ще раз підтверджує справедливості висновку про прямий зв'язок між донорною силою розчинника та розчинністю в них β -дикетонатів. В цих умовах можна більш детально розглянути мономерну дію цього металокомплексу з часом. Результати експерименту представлені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16.

Кінетичні параметри полімеризації MMA під дією АПД-Со в розчинах та молекулярно-вагові характеристики продуктів. $T=70^{\circ}\text{C}$, $[M] = 3,54$ моль/л

Розчинник	$C_{\text{хел.}}, \%$	$\tau, \text{ год}$	$S_d, \%$	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5, \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2, \%$	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	N_{Co}	Позн. зразка
ДМСО	2,0	0,5	13,5	66,4	98	-	-	-	-	3.7-пм
		1,0	17,4	42,8	54	-	-	-	-	3.8-пм
		1,5*	18,4	12,3	-	-	-	-	-	-
ДМФА	1,0	1,5	13,0	30,3	28	-	-	-	-	3.9-пм
		2,0	14,5	17,8	17	1,35	6,83	5,06	20	3.10-пм
		2,5	18,1	17,8	16	2,47	8,24	3,33	22	3.11-пм
		3,0	19,9	16,3	14	1,81	7,45	4,12	18	3.12-пм

* утворюється зшитий полімер.

З даних табл. 3.16 видно, що з часом відбувається уповільнення процесу, при цьому знижується і вміст металу в полімері, проте кількість хелатних фрагментів в макромолекулі не змінюється. Ймовірно, зменшення швидкості полімеризації пов'язане з іммобілізацією металокомплексу на полімерному ланцюгу, внаслідок мономерної дії. При цьому входження β -дикетонатних фрагментів відбувається на початкових конверсіях, адже зі зростанням конверсії вміст металу зменшується. Подібний висновок був зроблений нами і при

полімеризації в блоці, отже цими даними він також підтверджується. Хелатні групи, що ввійшли до макромолекули в основному будуть розташовані на початку ланцюга, а його подальше зростання відбуватиметься за рахунок ланок ПММА. При цьому іммобілізовані β -дикетонатні групи прищеплюватимуть бічні ланцюги, що призведе до утворення розгалужень. З часом кількість макромолекул зменшується (M_N зростає), а їх вага (M_W) збільшується, при цьому кількість металу в макромолекулі залишається постійною. Полідисперсність зменшується за рахунок росту бічних ланцюгів. Отже, якщо в подальшому використовувати такі полімери, як макроініціатори, для прищеплення іншого мономера, необхідно виділяти їх при якомога менших конверсіях, доки іммобілізовані групи не почали прищеплювати бічні ланцюги основного мономера.

МГД-Со при полімеризації в блоці виявляв сильну інгібуючу дію порівняно з некон'югованими хелатами. До того ж продукти були частково або повністю структуровані, що спричиняло певні незручності для їх подальшого аналізу та застосування. Тому було досліджено поведінку цього металокомплексу при полімеризації ММА в розчинниках, які використали у випадку АПД-Со. Результати експерименту наведені в табл. 3.17 [214].

Таблиця 3.17.

Кінетичні параметри полімеризації ММА під дією МГД-Со в розчинах та деякі характеристики продуктів. $T=70^{\circ}\text{C}$, $[M] = 3,54$ моль/л

Розчинник	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	S_d , %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %
ДМФА	30,0-1,0	0	—	—	—	—
Толуен	30,0	0	—	—	—	—
	10,0	3,7	8,4	*	*	35
	5,0	3,7	11,1	1,60	3,72	20
	2,5	3,7	12,9	2,18	5,54	6
	1,0	5,6	9,1	2,29	5,92	3
МЕК	30,0	5,9	10,6	*	*	43
	10,0	9,8	10,0	1,38	3,05	23
	5,0	15,5	10,1	0,76	1,40	12
	2,5	21,9	10,6	0,49	0,78	5
	1,0	22,6	10,9	0,49	0,78	2

*- полімер частково структурований.

На відміну від АПД-Со, для якого ДМФА був кращим розчинником, полімеризації ММА в цьому розчиннику не відбувається. Подібний результат було отримано також для МГД-Си. Вочевидь, кон'югація подвійного зв'язку з хелатним циклом приводить до перерозподілу електронної густини на атомі металу у бік збільшення дефіциту (збільшується δ^+). Тому ДМФА утворює з вініл- β -дикетонатом більш міцні комплекси, що унеможливорює координацію останнього з мономером. Отже у випадку хелатів МГД-Mt необхідно використовувати розчинник з помірною донорною силою, такий як МЕК. Дія толуену є близькою до полімеризації в блоці – середня швидкість процесу мало залежить від концентрації хелату, проте відмінним є те, що продукти, які утворюються в толуені, структуруються лише при концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, решта полімерів є розчинними. Внаслідок зниження концентрації хелат-мономеру у перерахунку на весь розчин, вміст металу в полімері також знижується порівняно з полімеризацією в блоці, що вірогідно, і забезпечує розчинність утворених продуктів.

В розд. 3.1.1 було досліджено полімеризацію стиролу під дією МГД-Zn та було показано, що цей металокомплекс погано розчиняється в стиролі і є малоактивним ініціатором. Для підвищення ініціюючої здатності МГД-Zn та збільшення його розчинності, процес полімеризації провели в донорному розчиннику – ДМФА при об'ємному співвідношенні ДМФА:стирол=1:1 (табл.3.18). Збільшення швидкості порівняно з блоком майже не відбувається незалежно від концентрації хелату. Проте, використання ДМФА запобігає інгібуванню, на що вказує відповідність $S_d \approx S_r$.

Оскільки застосування ДМФА не призвело до збільшення швидкості полімеризації, спробували ще один прийом – використали додатковий ініціатор – ПБ в еквімолярній кількості по відношенню до хелата. Як видно з даних табл. 3.18 при додаванні ПБ швидкість кополімеризації збільшилася суттєво ($\sim$ у 5 разів) при цьому МГД-Zn активно кополімеризується зі стиролом, про що свідчить вміст металу в отриманому полімері. При цьому молекулярна маса продукту також є досить високою, S_d відповідає S_r в межах похибки, що вказує на мінімізацію

інгібування. Отже, умовою для синтезу цинковмісних полістиролів є застосування додаткового ініціатора та донорного розчинника.

Таблиця 3.18.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу за присутності
МГД- $\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та МГД- $\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині ДМФА. $[\text{M}] = 4,08$ моль/л. $T=85^\circ\text{C}$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^2$, моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	S_d , %	S_r , %	$\omega_{\text{Mt}} \cdot 10^2$, %	$[\eta]$ дл/г	M_η $\cdot 10^{-5}$
МГД-$\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
3,0	3,6	3,3	8,9	8,2	-	-	-
2,0	5,4	4,3	8,9	8,6	-	-	-
2,0*	24,9	21,7	11,2	11,0	80	1,66	5,4
1,0	3,2	2,2	9,8	9,0	-	-	-
0,5	3,1	2,9	9,6	9,0	-	-	-
0,5**	4,3	3,0	9,6	7,4	14	0,95	2,5
0	2,9	2,9	9,8	9,5	-	-	-
МГД-$\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
3,0	42,1	14,0	9,9	5,2	47	1,18	3,39
2,0	36,6	12,6	11,2	5,7	20	1,16	3,31
1,0	23,7	4,9	9,2	6,3	19	1,37	4,20
0,5	24,9	5,3	9,8	8,6	10	1,75	5,86

* використали додатковий ініціатор – ПБ ($C_{\text{ПБ}}=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л);

** процес проводили в блоці (за відсутності ДМФА).

Було також вивчено вплив ДМФА на полімеризацію стиролу під дією МГД- Mn (табл.3.18). Як видно з представлених даних, використання ДМФА дозволяє суттєво збільшити ініціюючу складову, проте зменшити інгібування не вдається. Порівняно з полімеризацією в блоці (див. табл. 3.3) ΔV збільшилася $\sim$ в 2 рази, різниця між S_d та S_r також існує. Такі дані корелюють з висновком про те, що манган утворює з усіх перехідних металів найменш міцні комплекси (відповідно ряду Ірвінга – Вільямса [206]). Тому, очевидно у цьому випадку, комплекси хелату з ДМФА є не досить стійкими, порівняно з аддуктами зі зростаючими полістирольними радикалами. Мономерна функція за однакових концентрацій МГД- Mn також несуттєво зменшується, але більш цікавим є те, що відбувається одночасне зростання $M.M.$ порівняно з блоком, зі збільшенням швидкостей полімеризації. Це однозначно підтверджує вже неодноразово знайдений нами

факт ініціювання процесу макромолекулами, що утворюються, яке, очевидно, приводитиме до наявності розгалужень.

Відомо, що β -дикетонати металів можуть пришвидшувати розклад радикальних ініціаторів, зокрема ПБ, утворюючи з ним відповідні комплекси [215-219]. При цьому подібні системи по різному поведуться в залежності від природи мономеру, β -дикетонату та додаткового радикального ініціатора. Дослід з МГД- Zn (див. табл. 3.18) показав, що використання додаткового радикального ініціатора в системі з вініл- β -дикетонатом є вдалим прийомом для підвищення швидкості полімеризації. Тому доцільно було дослідити це питання більш детально.

В роботі [215] досліджували полімеризацію MMA під впливом системи β -дикетонат+ПБ, при цьому використали ацетилацетонати Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} . Було показано, що найбільш ефективним є кобальтовий комплекс, бо він координаційно ненасичений. Основним продуктом розкладу системи хелат + ПБ є фенілбензоат, незалежно від природи металу взятого β -дикетонату. Оскільки наші кобальтові об'єкти також представляють собою ненасичені координаційні сполуки, цікаво було дослідити можливості застосування системи вініл- β -дикетонати + ПБ для ініціювання полімеризації вінілових мономерів. Для цього використали хелати АПД-Со та МГД-Со, які за попередніми даними виявляли найбільшу інгібуючу дію.

Кінетичні параметри полімеризації MMA, яку ініціювали вищезазначеними системами представлені в табл.3.19 [220]. З даних табл. 3.19 можна бачити, що для системи АПД-Со - ПБ V_0 і V_{cp} більш як у 3 рази вищі, ніж при адитивній дії індивідуальних компонентів. При чому V_{cp} для системи є близьким до V_0 , що вказує на зменшення інгібування у випадку системи. За температури 40°C ініціювання системою є ще більш ефективним (в ~ 10 разів вищим, ніж для індивідуальних компонентів), а полімеризації, під дією індивідуального АПД-Со при цій температурі взагалі не відбувається. Ефективна $E_{акт}$ полімеризації для цієї системи дорівнює 54 кДж/моль, що значно нижче, ніж для ПБ (75 кДж/моль).

Таблиця 3.19.

Кінетичні параметри полімеризації ММА, 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	t, °C	$V_0 \cdot 10^4$, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$	$V_{\text{ср}} \cdot 10^4$, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$	$\tau_{\text{пол}}$, хв	S, %	$\tau_{\text{інд}}$, хв	$w_{\text{Co}_2} \cdot 10^2$, %	$E_{\text{акт}}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
АПД-Со-ПБ	1,0	70	24,6	22,2	42	82,6	0	2	54
АПД-Со			3,5	1,2	125	9,4	230	3	—
ПБ			4,4	4,4	33	9,3	0	0	75
МГД-Со-ПБ	0,5		5,8	3,5	110	18,3	0	25	68
МГД-Со			1,9	1,1	220	7,0	124	42	—
ПБ			3,1	3,1	50	10,3	0	0	
Co(acac) ₂ -ПБ			10,0	8,6	80	33,6	6	4	61
АПД-Со-ПБ	1,0	40	4,0	3,5	185	54,8	0	—	
АПД(Co)			0	0	1300	0	—	—	
ПБ			0,4	0,4	375	9,1	0	0	
МГД-Со-ПБ	0,5		0,6	0,5	650	18,0	38	11	
МГД-Со			0	0	1300	0	—	—	
ПБ			0,3	0,3	700	13,0	0	0	
Co(acac) ₂ -ПБ			0,9	0,7	720	23,0	270	3	

Слід підкреслити, що при полімеризації ММА, під дією індивідуального АПД-Со спостерігаються великі індукційні періоди, що характерно і для інших вініл- β -дікетонатів Со(II). Впродовж індукційного періоду відбувається зміна забарвлення полімеризаційного розчину від рожевого до зеленого і тільки тоді починається полімеризація. Методом спектрофотометрії нами було показано [201], що це пов'язано з переходом Со(II) $\rightarrow$ Со(III). В системі АПД-Со - ПБ індукційний період відсутній, і перехід забарвлення відбувається миттєво після розчинення ПБ.

Полімеризація ММА, яку ініціювали системою МГД-Со – ПБ, відрізняється за кінетичними параметрами від системи з некон'югованим хелатом. Значення V_0 та $V_{\text{ср}}$ в цьому випадку є близькими до адитивної дії індивідуальних компонентів. Очевидно, що повністю здолати сильне інгібування, пов'язане з сумісним впливом металу та радикалом ліганду в цьому випадку не вдається. Про це свідчить і значення $E_{\text{акт}}$, яке для цієї системи значно вище (68 кДж/моль).

Система $\text{Co}(\text{acac})_2$ - ПБ за кінетичними характеристиками суттєво поступається системі АПД-Со - ПБ. Ці дані підтверджують висновки, зроблені при дослідженні полімеризації ММА під дією індивідуальних некон'югованих кобальтових хелатів (див. рис. 3.9) про їх більшу ініціюючу активність порівняно з насиченим аналогом. Значення $E_{\text{акт}}$ для цієї системи є все ж таки значно меншими, порівняно з аналогічним значенням для ПБ, що вказує на активну участь цього хелату в розкладанні ПБ.

Досліджено також полімеризацію стиролу, яку ініціювали вищевказаними системами. Результати представлені в табл. 3.20, з яких видно, що в цілому тенденції, які були отримані при полімеризації ММА, зберігаються. Використання системи вініл- β -дикетонат $\text{Co}(\text{II})$ – ПБ значно посилює ініціюючу функцію хелата, але не позбавляє від інгібування повністю. З даних табл. 3.10 та 3.20 випливає також, що використання додаткового ініціатора – ПБ призводить до зменшення мономерної функції, що проявляється в зниженні вмісту металу в отриманих полімерах. Це пов'язано з тим що окрім ініціюючої, інгібуючої та мономерної дії вініл- β -дикетонат приймає участь в активації розкладу ПБ, шляхом утворення з ним відповідних комплексів. Існування таких комплексів експериментально показано в роботах [215, 217]. В такому комплексі взаємодія є обоюдною: хелат активує розклад ПБ, а утворені при цьому радикали з одного боку пришвидшують полімеризацію, з іншого - взаємодіють з β -дикетонатом, «отруюючи» його. Тобто продукти взаємодії радикалів ПБ з металокомплексом не мають радикальних властивостей і хелат виводиться з системи.

Таблиця 3.20.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу, яку ініціювали системами АПД-Со – ПБ та МГД-Со – ПБ. $C_{\text{хел}} = C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 85^\circ\text{C}$.

Система або ініціатор	$V_o \cdot 10^5$, моль л·с	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль л·с	ΔV	$\tau_{\text{пол}}$, хв	S_d , %	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$, %
АПД-Со - ПБ	103,2	38,5	2,7	38	10,7	10
АПД-Со	23,1	4,3	5,4	260	8,0	19
ПБ	29,0	29,0	1,0	46	9,9	0
МГД-Со - ПБ	64,5	12,4	5,2	323	29,7	15
МГД - Со	22,6	3,2	7,1	110	10,1	32
$\text{Co}(\text{acac})_2$ - ПБ	24,4	17,2	1,4	240	30,5	4

Ці висновки знайшли підтвердження при спробі використати як додатковий ініціатор – AIBN, який на відміну від ПБ, що має карбонільну групу, не утворює комплексів з β -дикетонатами. Результати експерименту наведені в табл. 3.21.

Таблиця 3.21.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та ММА, яку ініціювали системами АПД-Со – AIBN та МГД-Со – AIBN.

$$C_{\text{хел}} = C_{\text{ПБ}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. } T=60^{\circ}\text{C. } S_{\text{д}} = 10\%.$$

Мономер	Система або ініціатор	$V_o \cdot 10^5, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$\tau_{\text{інд}}, \text{хв}$	$w_{\text{Со}}, \cdot 10^2, \%$
ММА	АПД(Со)- AIBN	80,6	80,6	13	0
	АПД(Сu)- AIBN	70,2	70,2	0	0
	AIBN	77,6	73,9	0	0
Стирол	АПД(Со)- AIBN	29,7	18,4	0	10
	АПД(Сu)- AIBN	18,6	16,7	0	10
	AIBN	15,3	15,3	0	0

З даних, наведених в табл. 3.21, можна побачити, що швидкості полімеризації ММА у присутності систем близькі до швидкостей, які забезпечує індивідуальне використання AIBN. Тобто, активування розкладу ініціатора в системі практично відсутнє, і хелати в системі поведуться як інертні добавки. При полімеризації стиролу, яку ініціювали системами, спостерігається невелике збільшення початкової швидкості полімеризації. Але вже при конверсії 10% швидкості полімеризації стиролу, що ініціювали системами і індивідуальним AIBN, практично рівні. Отже, незалежно від природи металу та мономеру використання систем за участю β -дикетонатів металів і AIBN є неефективним для ініціювання радикальної полімеризації, що пов'язано з неможливістю відповідного ініціатора утворювати комплекси з хелатом.

3.2. Радикальна кополімеризація стиролу за присутності бінарних хелатних сумішей – спосіб отримання різнометальних β -дикетонатвмісних полімерів.

В розділі 3.2. було показано, що вініл- β -дикетонати металів з МГД лігандом є найбільш активними хелат-мономерами. Використавши при радикальній (ко)полімеризації з вініловими мономерами не один, а декілька вініл- β -дикетонатів одночасно, можна отримати потрібні кополімери, в яких на матричному полімері будуть іммобілізовані одразу декілька металів. Такі гетерометальні продукти можуть мати застосування в якості макроініціаторів або матеріалів з іншими поліпшеними властивостями порівняно з монометальними зразками. Синтез різнометальних полімерів методом кополімеризації описаний дуже мало, зокрема, на прикладі акрилатів перехідних металів [221]. Відомості про подібні об'єкти на основі β -дикетонатів перехідних металів в світовій літературі відсутні.

Кінетичні параметри потрібної кополімеризації стиролу, МГД-Со та МГД-Мп наведені в табл. 3.22 [222]. При концентраціях обох хелатів $> 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л швидкості полімеризації значно менші, ніж сума швидкостей ініціювання індивідуальними вініл- β -дикетонатами (рис.3.15). Але вже при концентрації $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л значення V_0 для суміші склало $14,9 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), що значно менше відрізняється від адитивної V_0 індивідуальних хелатів. Це вказує на те, що при ініціюванні сумішами інгібуюча складова зростає більше за ініціюючу, і визначається не стільки природою металу, скільки його сумарною кількістю в полімеризаційній системі. Визначальну роль при цьому відіграє хелат кобальту, як більш сильний інгібітор. Це підтверджується тим, що в системах з нееквімолярним співвідношенням металокомплексів існує закономірність: чим більша у суміші частка МГД-Со, тим нижча швидкість полімеризації. При збільшенні у суміші кількості МГД-Мп зростають і V_0 , і V_{cp} .

Вміст металів в полімері при використанні еквімолекулярних кількостей вініл- β -дикетонатів близький і його можна регулювати за рахунок варіювання концентрацій. Для збільшення кількості металів в полімері процес провели в

розчиннику - МЕК, при об'ємному співвідношенні стирол : МЕК = 2 : 1. Це забезпечило можливість розчинення більш високих концентрацій хелатів ($3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), а також зменшило їх інгібуючу дію (в блоці для МГД-Со полімеризації при цих концентраціях не відбувається).

Таблиця 3.22.

Кінетичні параметри (ко)полімеризації стиролу під дією сумішей
МГД-Со та МГД-Mn. $T=85^{\circ}\text{C}$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л		$V_0 \cdot 10^5$, моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль/ (л·с)	$S_{\text{д}}$, %	$S_{\text{г}}$, %	$w_{\text{Мт}}$, $\cdot 10^2$, %		$[\eta]$, дл/г	Познач. зразка
МГД- Со	МГД- Mn					Со	Mn		
*30,0	*30,0	5,7	3,8	10,2	6,2	300	350	*-	-
**20,00	20,0	127,7	95,0	11,7	11,2	35	11	0,44	-
10,0	10,0	5,4	1,7	9,6	4,5	40	32	3,21	3.1-nc
5,0	5,0	19,0	4,4	9,6	7,5	27	25	1,64	3.2-nc
**5,0	5,0	108,6	74,0	10,9	10,0	7	5	0,35	-
2,5	2,5	14,9	4,6	9,9	7,2	-	-	-	IV
5,0	2,5	14,2	2,4	9,8	7,3	16	1	-	V
5,0	1,5	10,9	2,8	9,8	5,1	18	1	-	3.3-nc
5,0	1,0	10,3	1,8	9,1	7,0	27	4	1,30	-
2,5	5,0	15,4	6,1	9,3	7,7	10	12	0,86	3.4-nc
1,5	5,0	18,1	6,1	10,4	9,7	4	10	0,95	3.5-nc

*- в розчині МЕК, $[M]=2,04$ моль/л; полімер повністю структурований.

** - використали додатковий ініціатор – ПБ ($C_{\text{ПБ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л);

Швидкості полімеризації при цьому невеликі, але вміст металів в утвореному полімері значно зріс ($\omega_{\text{Со}} = 3,0$ %, $\omega_{\text{Mn}} = 3,5$ %), що призвело до їх повного структурування. При еквівалентних кількостях хелат мономерів вміст металів є близьким, проте вміст кобальту дещо переважає, що може бути пов'язано з його більшою участю як мономера та інгібітора. При постійній концентрації в суміші МГД-Со зменшення частки МГД-Mn приводить до суттєвого збільшення відносної долі кобальта.

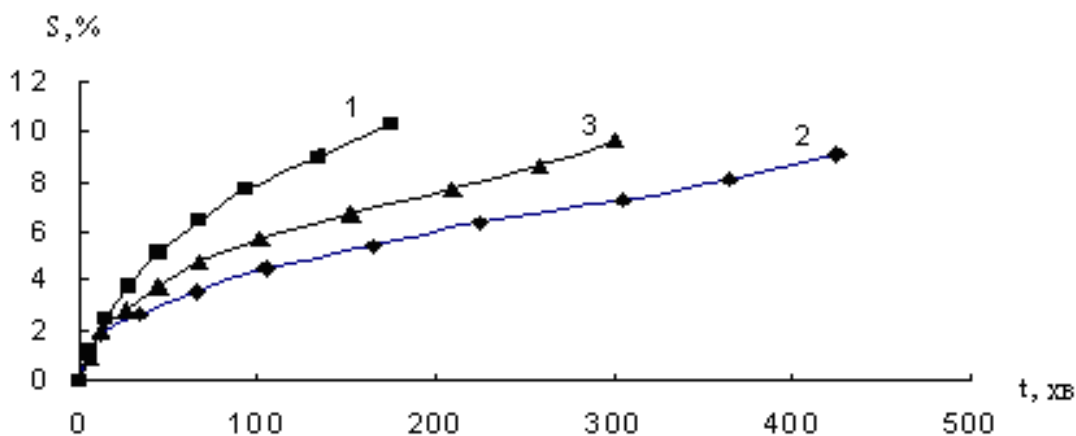


Рис.3.15. Залежність конверсії від часу при полімеризації стиролу під дією хелатів МГД-Со та МГД-Mn. $C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 85^\circ\text{C}$.

1 - МГД-Mn; 2 - МГД-Со; 3- суміш.

Додавання до системи додаткового ініціатора ПБ, значно пришвидшує (ко)полімеризацію, внаслідок активуючої дії хелатів на розклад ПБ. При цьому кобальтовий β -дикетонат, як більш сильний комплексоутворювач, буде приймати в цьому процесі більш активну участь, що мало б приводити до зменшення його вмісту в полімері, порівняно з манганом. Дійсно, під дією системи, в яку додавали ПБ, вміст обох металів в полімері суттєво зменшується, але при цьому незначна перевага кобальту все ж таки залишається.

Також дослідили (ко)полімеризацію стиролу за присутності сумішей МГД-Со + МГД-Zn та МГД-Со + МГД-Cu. Результати занесені до табл. 3.23.

Як було показано в попередніх дослідженнях, МГД-Zn майже не ініціює полімеризацію стиролу в блоці, тому в системі в якості основного ініціатора буде виступати кобальтовий хелат. Але, як видно з даних табл. 3.23, у цих хелатів спостерігається синергітична дія, яка приводить до збільшення V_0 , відсутності низькомолекулярних фракцій та одержанню полімерів з доволі високими значеннями M_n . Наявність МГД-Со знижує вміст цинку в полімері у порівнянні зі зразком, отриманим за участю лише МГД-Zn. Використання ПБ, як і в інших випадках пришвидшує процес, але знижує вміст металу в полімері. Цікаво, що за присутності в системі ПБ розчинність цинкового комплексу збільшується у 4 рази, що опосередковано вказує на утворення комплексів між ним та ПБ.

Таблиця 3.23.

Кінетичні параметри потрійної (ко)полімеризації стиролу під дією сумішей
МГД-Mt₁ та МГД-Mt₂. T=85°C.

C _{МГД-Mt} · 10 ⁻³ МОЛЬ/Л		V ₀ · 10 ⁵ , МОЛЬ/ (Л · С)	V _{ср} · 10 ⁵ , МОЛЬ/ (Л · С)	S _д , %	S _г , %	w _{Mt} · 10 ² , %		[η] ДЛ/Г	M _η · 10 ⁻⁴
Mt ₁	Mt ₂					Mt ₁	Mt ₂		
Mt ₁ = Co, Mt ₂ = Zn									
*20,0	20,0	138,5	117,7	10,5	8,9	43	41	0,21	3,1
*5,0	5,0	160,2	92,2	10,9	9,7	6	1	0,16	4,4
5,0	5,0	40,7	13,8	9,8	8,6	21	4	1,34	40,6
5,0	2,5	45,2	5,8	9,8	8,1	7	1	1,63	53,4
5,0	1,0	29,8	10,4	9,8	9,8	13	3	0,69	16,4
0	5,0	4,3	3,0	9,6	6,4	-	14	0,95	25,0
5,0	0	20,6	2,9	9,1	6,5	23	-	1,82	61,9
Mt ₁ = Co, Mt ₂ = Cu									
*20,0	20,0	59,7	-	**4,8	4,6	91	100	0,07	0,6
5,0	2,5	40,7	-	**6,3	6,2	40	25	0,11	2,6
5,0	1,0	31,9	-	**8,8	8,6	30	8	0,30	5,1
0	2,5	5,0	-	**4,4	6,6	-	13	-	-
0	1,0	9,5	-	**8,2	8,2	-	3	-	-
Mt ₁ = Cu, Mt ₂ = Zn									
***20,0	20,0	27,2	25,6	12,0	7,7	0,70	0,80	0,83	2,07
ПБ 20,0		50,2	48,2	10,3	10,2	-	-	0,72	1,73
ПБ 50,0		82,8	76,1	10,1	7,9	-	-	-	-

* - використали додатковий ініціатор – ПБ (C_{ПБ} = 5 · 10⁻² моль/л);

** - конверсія, при якій відбувається зупинка процесу;

*** - в розчині ДМФА (V_{ДМФА}:V_{стирол}=1:1), C_{ПБ} = 2 · 10⁻² моль/л.

При дослідженнях полімеризації стиролу під дією МГД-Cu було показано, що цей хелат, розкладаючись утворює продукти, які не можуть ініціювати процес. В результаті полімеризація зупиняється при певній конверсії, що залежить від концентрації МГД-Cu (див. табл.3.4, рис.3.5). Додавання до вихідної суміші ані МГД-Cu, ані ПБ якісно не змінює цю картину. З даних табл. 3.23 та рис. 3.16 видно, що в ході реакції також спостерігається зупинка, хоча V₀ для сумішей значно збільшилися та наближаються до адитивних значень. Збільшення концентрації МГД-Co в суміші приводить до зростання V₀ та V_{ср}, що вказує на його більший внесок в ініціюючу складову. Натомість, комплексу купруму(II) в цьому тандемі більш притаманна інгібуюча компонента. Про це свідчить той факт, що зі збільшенням його вмісту, зупинка полімеризації відбувається раніше.

Хелат МГД-Mn менш схильний на відміну від МГД-Co до інгібування, тому цікаво було дослідити перебіг полімеризації стиролу за присутності пари МГД-Mn та МГД-Cu [223]. Результати дослідів представлені в табл. 3.24.

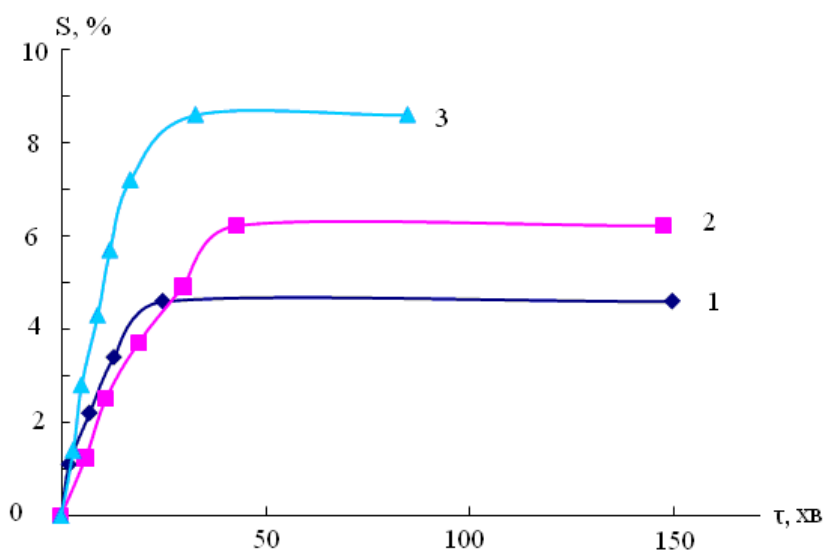


Рис.3.16. Залежність конверсії від часу при полімеризації стиролу під дією суміші МГД-Co + МГД-Cu. $T = 85^{\circ}\text{C}$. $C_{\text{хел}} \cdot 10^{-3}$, моль/л :

1-МГД-Co = 5,0, МГД-Cu = 2,5; 2 - МГД-Co = 5,0, МГД-Cu = 1,0;

3- МГД-Co = МГД-Cu = 20,0, $C_{\text{ПБ}} = 50,0$.

За відсутності в системі додаткового ініціатора при еквімолекулярних концентраціях хелатів (за винятком $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) та при надлишку МГД-Cu полімеризації не відбувається. При співвідношеннях хелатів Mn та Cu 2:1 та 4:1 з надлишком комплексу мангану процес проходить, але з дуже низькою швидкістю і супроводжується наявністю значної кількості низькомолекулярних продуктів. Це вказує на значне інгібування, проте, на відміну від системи МГД-Co + МГД-Cu, зупинки процесу до конверсій 10 % не спостерігається, хоча при співвідношенні 1:1 така тенденція має місце. При використанні додаткового ініціатора – ПБ, швидкості полімеризації очікувано збільшуються, проте інгібування залишається досить значним, про що свідчить майже вдвічі нижчі значення V_0 порівняно з ініціюванням індивідуальним ПБ з тією ж концентрацією. Кількість металів в полімері є пропорційною до вмісту

відповідних металокомплексів в вихідній суміші, проте при еквівалентних концентраціях фрагменти β -дикетонату купруму суттєво переважають.

Таблиця 3.24.

Кінетичні параметри потрійної (ко)полімеризації стиролу під дією сумішей МГД-Mn та МГД-Cu. $T=85^{\circ}\text{C}$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^2$, моль/л		$V_n \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	S_d , %	S_g , %	$w_{\text{Mt}} \cdot 10^2$, %		$[\eta]$ дл/г	M_η $\cdot 10^{-5}$
МГД-Mn	МГД-Cu					Mn	Cu		
*3,0	3,0	21,7	5,1	8,1	7,5	54	160	1,13	3,19
3,0	3,0	не відбувається							
*2,0	2,0	26,2	8,9	10,6	8,9	42	66	1,09	3,05
2,0	2,0	не відбувається							
*1,0	1,0	34,4	28,0	10,7	7,5	59	53	1,07	2,90
1,0	1,0	3,4	1,26	6,1	3,6	60	55	1,71	5,70
*1,0	0,5	33,5	22,7	10,2	8,5	7	15	0,22	0,32
1,0	0,5	4,1	2,26	9,2	5,1	36	18	-	-
*0,5	1,0	31,7	26,7	9,7	8,5	6	25	0,57	1,20
0,5	1,0	не відбувається							
*2,0	0,5	34,4	28,9	9,2	7,3	34	34	0,14	0,17
2,0	0,5	4,9	3,3	9,6	6,0	56	15	2,62	10,20
*0,5	2,0	29,4	18,1	10,3	8,3	3	50	0,29	0,48
-	*2,0	25,3	5,6	7,5	3,6	--	72	0,52	1,11
ПБ 2,0*		50,2	48,2	10,3	10,2	--	--	0,72	1,73

* - використали додатковий ініціатор – ПБ ($C_{\text{ПБ}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л);

Остання пара вініл- β -дикетонатів, що вивчалася, це МГД-Mn та МГД-Zn [224]. В розд. 3.1.3 було знайдено, що оптимальними умовами синтезу цинковмісних полістиролів є використання в якості розчинника ДМФА та додаткового ініціатора – ПБ. Окрім цього було показано, що МГД-Mn, на відміну від МГД-Zn, є ефективним ініціатором полімеризації стиролу, а використання ДМФА значно меншує його інгібуючу дію. Тому для досліджень було обрано вищевказані умови. Для порівняння досліджували також полімеризацію без ПБ. Результати експериментів занесені до табл. 3.25.

Таблиця 3.25.

Кінетичні параметри потрійної (ко)полімеризації стиролу під дією сумішей
МГД- Mn та МГД- Zn. T=85°C.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^2$, моль/л		$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{\text{д}}$, %	$S_{\text{г}}$, %	$w_{\text{Мт}} \cdot 10^2$, %		$[\eta]$ дл/г	M_{η} $\cdot 10^{-5}$
МГД- Mn	МГД- Zn					Mn	Zn		
*3,0	3,0	97,7	64,1	11,8	8,8	62	86	0,21	0,31
3,0	3,0	16,5	6,7	11,8	8,4	44	58	1,41	4,30
*2,0	2,0	101,8	61,5	11,8	7,9	46	68	-	-
2,0	2,0	27,1	7,0	11,8	6,9	42	68	1,31	3,90
*1,0	1,0	74,7	53,4	11,8	10,5	28	48	0,50	1,03
1,0	1,0	9,0	4,7	9,8	6,8	32	52	1,40	4,50
*1,0	0,5	44,3	39,8	10,6	9,3	9	16	-	-
1,0	0,5	14,2	2,6	10,6	6,6	9	11	-	-
*0,5	1,0	80,1	45,2	11,0	6,1	11	45	-	-
0,5	1,0	8,5	3,5	11,4	10,2	3	27	2,06	7,30
*2,0	0,5	33,2	32,8	10,2	8,9	42	22	0,23	0,36
*0,5	2,0	56,1	49,3	10,9	10,7	6	52	0,36	0,66
-	*2,0	24,9	21,7	11,2	11,0	-	80	1,66	5,40

* - використали додатковий ініціатор – ПБ ($C_{\text{ПБ}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Як видно з даних табл. 3.25, при полімеризації сумішшю за відсутності додаткового ініціатора швидкості полімеризації мають значно менші значення, ніж адитивна величина V_0 за присутності індивідуальних компонентів (див. табл. 3.18). Це підтверджує неодноразово зроблений висновок про синергізм інгібуючої дії двох металів, що переважає над сумарним ініціюючим ефектом. При еквімолярних концентраціях $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л спостерігається концентраційний максимум швидкості, який зберігається і при застосуванні ПБ. Очевидно, що основну ініціюючу функцію в цій парі виконує МГД- Mn.

Цікаво, що МГД- Zn, як і МГД-Cu не пришвидшують, а уповільнюють полімеризацію стиролу у присутності ПБ. За наявності їх еквімолекулярної кількості по відношенню до ПБ швидкості полімеризації зменшуються ~в 2 рази. Відносно хелатів купруму(II), ці дані корелюють з результатами роботи [219], в якій також знайдено, що фторовані ацетилацетонати купруму(II) є інертними

добавками по відношенню до ПБ при полімеризації вінілових мономерів. Можливо ці метали, як найсильніші комплексоутворювачі (виходячи з ряду Ірвінга - Вільямса), утворюють занадто стійкі комплекси, як з ПБ, так і з його радикалами, що зменшує його активність при ініціюванні.

Дослідження вмісту вініл- β -дикетонатів як моно-, так і в більшому ступеню, гетерометальних, в кополімерах дозволяють проаналізувати залежність мономерної функції від природи металу. Оскільки, як видно з попередніх досліджень, не дивлячись на різні умови (наявність або відсутність розчинника чи ПБ) в цілому зберігається основна тенденція – вміст металу в полімері прямопропорційно залежить від його концентрації у вихідному розчині. В табл.3.26 зведені дані по аналізу полімерів на вміст металів, як при індивідуальному ініціюванні, так і для сумішей за еквімолярних концентрацій хелатів, а в табл. 3.27 – по ініціюванню сумішами за нееквімолярних концентрацій.

Таблиця 3.26.

Вміст металу в полістиролах, отриманих під дією індивідуальних вініл- β -дикетонатів та їх сумішей за еквімолярних концентрацій. $T=85^{\circ}\text{C}$.

вміст металів в полімері, $\omega_{\text{Mt}} \cdot 10^2$, %														
індивідуальні хелати					суміші M_1+M_2									
$C_{\text{МГД-Мт}}$	Mt				M ₁	M ₂	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
	Co	Mn/*	Cu	Zn	Co	Mn	Co	Zn	Co	Cu	Mn*	Zn*	Mn	Cu
30,0	-	42/47	110	-	-	-	-	-	-	-	44	58	-	-
20,0	53	46/20	72	-	-	-	-	-	-	-	42	68	-	-
10,0	32	20/19	10	-	40	32	-	-	-	-	32	52	-	-
5,0	23	15/10	9	14	27	25	21	4	-	-	-	-	-	-
2,5	10	4	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0	5	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	55
За присутності ПБ. $^1C_{\text{ПБ}}=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $^2C_{\text{ПБ}}=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л														
30,0	-	47*	-	-	-	-	-	-	-	-	62	86	54	160
20,0	-	20*	72	80	35	11	43	41	91	100	46	68	42	66
10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28	48	59	53
5,0	-	-	-	-	7	5	6	1	-	-	-	-	-	-

* у розчині ДМФА; ¹ – для пар Mn- Zn, Mn- Cu; ² – для пар Co-Mn, Co-Zn, Co-Cu

Вміст кобальту та купруму є близьким при еквімолярних концентраціях, а цинку входить до ланцюга значно більше, ніж мангану (табл. 3.26). Для пар МГД-Со- + МГД-М₂ (табл. 3.27) всі металополімери, не зважаючи на природу іншого металу, збагачені кобальтом. Навпаки, для пар з хелатом Мп, він програє конкуренцію в мономерній функції будь-якому металу, навіть коли знаходиться у надлишку.

Таблиця 3.27.

Вміст металу в полістиролах, отриманих під дією сумішей вініл-β-дикетонатів за нееквімолярних концентрацій. Т=85°C.

C _{M1}	C _{M2}	M ₁ :M ₂ у вихід. суміші	вміст металів в полімері, ω _{Mt} ·10 ² , %								
			M ₁	M ₂	M ₁ :M ₂	M ₁	M ₂	M ₁ :M ₂	M ₁	M ₂	M ₁ :M ₂
·10 ⁻³ моль/л			Co	Mn	Co:Mn	Co	Cu	Co:Cu	Co	Zn	Co:Zn
5,0	2,5	2:1	16	1	16:1	40	25	1,6:1	7	1	7:1
5,0	1,0	5:1	27	4	7:1	30	8	4:1	13	3	4:1
2,5	5,0	1:2	10	12	1:1	-	-	-	-	-	-
1,5	5,0	1:3	4	10	1:3	-	-	-	-	-	-
За присутності ПБ. C_{ПБ}=2·10⁻² моль/л											
			Mn	Zn	Mn:Zn	Mn	Cu	Mn:Cu	-	-	-
10,0	5,0	2:1	9	16	1:2	7	15	1:2	-	-	-
20,0	5,0	4:1	42	22	2:1	34	34	1:1			
5,0	10,0	1:2	11*	45*	1:4	6	25	1:4	-	-	-
5,0	20,0	1:4	6*	52*	1:9	3	50	1:17			

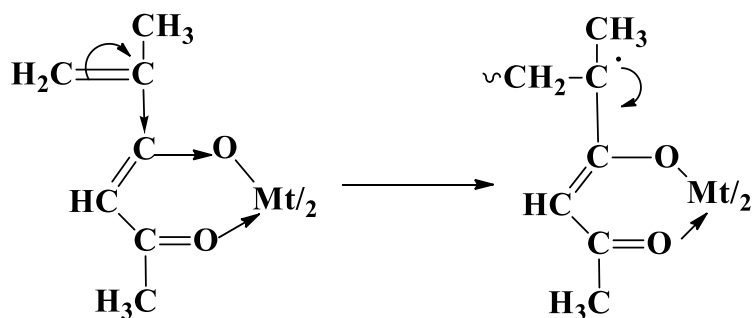
* у розчині ДМФА.

З даних вищенаведених таблиць прослідковується тенденція до зростання мономерної функції в ряду: **Mn < Zn < Co ≈ Cu**. Така тенденція корелює з рядом зростання інгібуючої функції, виведеному на основі кінетичних досліджень (див. стор. 103). Обидві функції зростають прямопорційно збільшенню електронегативності цих металів:

$$1,55 (Mn) < 1,65 (Zn) < 1,88 (Co) \approx 1,90 (Cu) [225].$$

Як відомо, електронегативність характеризує здатність металу притягати до себе загальну з іншим атомом пару електронів. З точки зору взаємодії з органічними радикалами (інгібуюча функція), які є донорами електронів, полярність зв'язку С-Mt та стійкість комплексів з ними зростатиме у відповідному

ряду. Мономерна функція визначається швидкістю розриву подвійного зв'язку в ліганді, яка залежить від акцепторної дії хелатного кільця, що також безпосередньо пов'язана з електронегативністю атому металу:



Отже, отримані нами результати вказують на акцепторний вплив хелатного кільця на подвійний зв'язок в кон'югованому ліганді та не співпадають з висновком, наведеним для акрилатів про донорний вплив карбоксилатної групи, зв'язаної з атомом металу [221]. Натомість, в роботі [37] квантово-хімічними розрахунками було показано, що кон'югація ненасиченого фрагменту з хелатним циклом β -дикетону приводить до більшої поляризації подвійного зв'язку, виникненню на ньому дефіциту електронної густини та як наслідок, збільшенню реакційної здатності дикетону, як мономера. Подібні результати ми отримали експериментальним шляхом при кополімеризації стиролу та ММА з ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів.

3.3. Висновки до третього розділу

В ході досліджень, проведених в розділі 3, можна констатувати, що при використанні ненасичених β -дикетонатів у радикальній полімеризації стиролу та метилметакрилату вони виявляють поліфункціональну дію, виконуючи роль комономеру, ініціатору та інгібітору. 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; швидкість полімеризації нелінійно

залежить від концентрації металокомплексу, а молекулярні маси продуктів прямопропорційно збільшуються зі швидкістю їх утворення.

Співвідношення функцій залежить від природи мономеру, будови та концентрації хелату. У структурі металокомплексу визначальними чинниками є природа металу та наявність кон'югації подвійного зв'язку у складі ліганду з хелатним циклом. На прикладі сполук кобальту(II) та купруму(II) показано, що некон'юговані металокомплекси забезпечують близькі швидкості полімеризації, а кінетична картина процесу відрізняється лише зі зміною мономеру. Полімеризація стиролу з часом уповільнюється або зупиняється (для хелатів купруму), тоді як ММА полімеризується без значного гальмування, проте за наявності індукційних періодів, що пов'язані з утворенням комплексів між хелатом та мономером.

Вініл- β -дикетонати з кон'югованою системою зв'язків між лігандом та металохелатним циклом мають підвищену мономерну функцію, що приводить до значного збагачення полімеру металохелатними групами. Разом з тим, для таких хелатів виявлено збільшену інгібуючу дію за рахунок адитивного впливу радикалу ліганда та атому металу. У випадку полімеризації ММА це призводить до суттєвого гальмування процесу, порівняно зі стиролом. При значних концентраціях металокомплексів під час полімеризації ММА відбувається утворення зшитих продуктів, якому можна запобігти, здійснюючи полімеризацію в розчинниках.

Для кожного металокомплексу у відповідному мономері знайдена певна концентраційна межа, по досягненню якої, інгібувannya починає превалювати над ініціюванням, що призводить до зниження загальної швидкості процесу. Цей факт концентраційно обмежує комономерну функцію ненасичених β -дикетонатів, що приводить до входження металу в полімер у кількості не більше 1 %. Встановлено, що зменшити інгібуючу функцію ненасичених хелатів можна застосувавши наступні прийоми: підвищення температури; використання донорних розчинників або додаткового ініціатору – ПБ.

Застосуванням потрійної системи вініловий мономер + вініл- β -дикетонати ($Mt_1 + Mt_2$) можна здійснювати модифікацію полімерів, шляхом закріплення двох

різнометальних хелатів. При цьому вміст металів в продуктах є прямопропорційним їх концентрації у вихідній суміші, що дозволяє легко регулювати кількість того чи іншого металу в полімері. Використання сумішей хелатів збільшує їх інгібуючу складову більше за ініціюючу. Встановлено, що мономерна та інгібуюча функції корелюють між собою та величинами електронегативності металів, що входять до складу вініл- β -дикетонатів і зростають в ряду: $Mn < Zn < Co \leq Cu$. 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.

РОЗДІЛ 4. ВІНІЛ β -ДИКЕТОНАТИ МЕТАЛІВ У МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНІ: УТВОРЕННЯ РОЗГАЛУЖЕНИХ ГОМО- ТА ПРИЩЕПЛЕНИХ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ

4.1. Синтез розгалуженого полістиролу та поліметилметакрилату

В ході досліджень особливостей полімеризації вінілових мономерів за участю ненасичених β -дикетонатів перехідних металів, описаних в розд. 3, було неодноразово відмічено одночасне зростання швидкостей полімеризації та М.М. продуктів, що є нехарактерним при утворенні лінійних полімерів. Така кінетична картина спостерігається у разі, якщо макромолекула містить в собі декілька осередків ініціювання. Вона фактично виступає в ролі макроініціатора (МІ), при цьому утворюються розгалужені полімери. Загально відомо, що розгалужені полімерні матеріали мають ліпші фізико-хімічні та фізико-механічні властивості [226]. Контрольоване розгалуження ланцюгів є одним з промислових методів модифікації властивостей термопластиків.

Серед всіх відомих способів синтезу полімерів з розгалуженою будовою найефективнішим є використання поліфункціональних ініціаторів (ПФІ) радикальної полімеризації, які одночасно поєднують в собі функції ініціатора і мономера (так звані *інімери*). З точки зору промислового використання таких сполук стає можливим вдосконалення рецептур вихідних компонентів, без суттєвих технологічних і апаратурних змін традиційних систем.

Про утворення розгалужених полімерів опосередковано можна стверджувати, якщо порівняти середній ступінь полімеризації продуктів, розрахований, виходячи з кінетичних даних [188], та знайдений експериментально, виходячи зі значень M_w . З даних табл. 4.1. видно, що різниця цих величин для вінілових полімерів, що отримали за участю ненасичених β -дикетонатів кобальту становить в 2-5 разів, чим більше хелатних фрагментів містить макромолекула, тим ця різниця більша [197]. При цьому також збільшуються коефіцієнти полідисперсності, що обумовлено різною швидкістю зростання бічних ланцюгів та, відповідно, їх різною довжиною.

Таблиця 4.1.

Молекулярно-вагові характеристики полімерів, отриманих за участю ненасичених β -дикетонатів кобальту

Хелат	Моно-мер	t, °C	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	M_N 10^{-5}	M_W 10^{-5}	$\frac{M_w}{M_N}$	Средній ступінь полімеризації		$\frac{\bar{P}_n^{\text{експ}}}{\bar{P}_n^{\text{розрах}}}$	N_{Co}
							$\bar{P}_n^{\text{експ}}$	$\bar{P}_n^{\text{розрах}}$		
ФГД-Со	Стирол	70	5,00	0,62	1,74	2,79	1673	835	2,0	3
			2,50	1,80	4,26	2,36	4096	1007	4,1	-
			1,25	1,02	2,75	2,70	2644	1144	2,3	2
		85	5,00	2,65	4,74	1,79	4557	914	5,0	5
			2,50	2,42	5,00	2,07	4807	1084	4,4	-
			1,25	0,89	2,63	2,96	2528	1418	1,8	3
АПД-Со	ММА	85	5,00	2,00	5,40	2,7	5400	1459	3,7	5
ОД-Со	Стирол	85	5,00	2,10	5,55	2,64	5337	1286	4,1	24
АТПД-Со	ММА	50	10,00	1,16	2,69	2,22	2690	1166	2,3	2
ПБ	Стирол	70	5,00	1,16	2,05	1,77	1971	1520	1,3	-
		85	5,00	1,14	2,11	1,86	2028	1250	1,3	-
	ММА	50	10,00	4,95	9,37	1,89	9370	8754	1,1	-

Відомо, що розгалужені полімери характеризуються більш високою щільністю сегментів ланцюга та меншими гідродинамічними об'ємами порівняно з лінійними молекулами [227]. Ці розбіжності проявляються в більш низьких значеннях характеристичної в'язкості таких полімерів $[\eta]_p$, порівняно з характеристичною в'язкістю лінійної макромолекули $[\eta]_l$ з такою самою молекулярною масою. Їх співвідношення $[\eta]_p/[\eta]_l$ (фактор Зімма-Штокмайера (g')) < 1 та є мірою розгалуженості полімерного ланцюга [191]. Цим методом часто користуються дослідники для доказу утворення розгалуженої будови продуктів [192, 228].

Найбільшу мономерну функцію в попередніх дослідженнях виявив кон'югований хелат МГД-Со. На прикладі його кополімеризації зі стирилом був розрахований показник g' (табл. 4.2). Дані табл. 4.2 показують, що фактор Зімма-

Штокмайера має значні відхилення від 1. Чим більша кількість хелатних фрагментів входить до макромолекули, тим це відхилення більше.

Таблиця 4.2.

Залежність молекулярно-вагових характеристик та фактору розгалуженості полістиролів,отриманих за участю МГД-Со від вмісту металу. S = 10 %.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	t, °C	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %	$[\eta]_{\text{р}}$, дл/г	$[\eta]_{\text{л}}$, дл/г	g'	M_w $\cdot 10^{-5}$	M_N 10^{-5}	$\frac{M_w}{M_N}$	N_{Co}	Позн. зразка
10,0	90	22	1,15	1,33	0,86	4,01	0,80	5,01	15	4.1-nc
5,0		16	1,00	1,15	0,87	3,28	0,92	3,57	6	4.2-nc
2,5		7	1,04	1,15	0,90	3,29	1,13	2,91	4	4.3-nc
10,0	95	47	1,01	1,83	0,55	6,25	0,55	11,4	50	4.4-nc
5,0		19	0,75	1,03	0,72	2,80	0,42	6,68	9	4.5-nc
2,5		7	1,04	1,04	1,00	2,85	0,60	4,77	3	4.6-nc

Зростання показника полідисперсності також напряду залежить від кількості ініціюючих груп в макромолекулі. Чим більший ступінь розгалуженості полімеру, тим більший показник полідисперсності виявляє полімер [229]. Крім того, і M_N і показник полідисперсності для розгалужених полімерів збільшуються з конверсією, при якій виділений полімер, що буде показано нами згодом у розд. 4.3.

В літературі широко описаним типом ПФІ, які дозволяють отримувати розгалужений полістирол (РПС), є ненасичені пероксиди, представником яких є, наприклад, 1-метакрилоїл-1-трет.бутилпероксиетан [230, 231]. Недоліком ненасичених пероксидів є те, що процес синтезу РПС за їх участю представляє собою двостадійний процес, який потребує значно більших зусиль, ніж одностадійний. На першій стадії спочатку отримують кополімер стиролу з ненасиченим пероксидом для утворення полімерного пероксидного ініціатора (ППІ). Процес проводять в масі, застосовуючи додатковий ініціатор - AIBN при 70°C. Потім здійснюють виділення та очистку кополімерного продукту. На другій стадії до отриманого ППІ знову додають стирол і полімеризують в блоці при більш високій температурі (100°C). При цьому прищеплення ланцюгів забезпечується тими пероксидними групами, які не розклалися на першій стадії.

При розкладі пероксидних груп утворюється малий радикал, що приводить до формування окрім РПС, лінійних молекул полістиролу, які потрібно відокремлювати. При цьому полідисперсність таких систем дуже висока (> 10). Ще одним недоліком ненасичених поліпероксидів є їх висока вибухонебезпечність, що потребує обережності та дотримання певних правил техніки безпеки при роботі з такими речовинами.

Вініл- β -дикетонати кобальту, як ПФІ, не мають вищеперелічених недоліків, окрім того їх безспірною перевагою є можливість синтезувати розгалужені полімери в одну стадію, за дуже простою методикою, не змінюючи технологічні умови та обладнання в промислових умовах. Вони є відносно недорогими та безпечними при зберіганні та використанні. Тому цей спосіб отримання РПС був нами запатентований та запропонований для практичного використання [232].

Отримання розгалужених полімерів на основі ненасичених β -дикетонатів кобальту в дві стадії також є принципово можливим. Для цього потрібно попередньо виділити полімер, що містить хелатні групи, знов розчинити його в тому ж самому мономері і провести полімеризацію. Групи, які не зреагували на першій стадії, забезпечують прищеплення ланцюгів на другому етапі. Цікаво було дослідити та порівняти обидва з цих способів. Крім того, двостадійний метод дає можливість відстежити закономірності процесу та оцінити вплив кількості β -дикетонатних фрагментів на довжину прищеплених ланцюгів та отримати деякі відомості про механізм ініціювання полімерними β -дикетонатами.

Для цих дослідів був обраний хелат АПД-Со та мономер ММА. При одностадійному способі АПД-Со розчиняли в мономері з концентрацією 0,2 ваг.% та полімеризували при температурі 85°C. Для двостадійного методу, як МІ був взятий ММА, попередньо синтезований за участю цього хелату, при більш низькій температурі (70°C). Цей зразок містив 0,04 % кобальту. Концентрація МІ складала 2 % від ваги мономеру. Розчини помістили в ампули та виймали через певний проміжок часу. Дані дослідження молекулярно-масових характеристик розгалуженого поліметилметакрилату (РПММА) занесені до табл.4.3.

Закономірно, що полімеризація, яка відбувається в одну стадію проходить швидше (рис. 4.1). 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.

Таблиця 4.3.

Умови синтезу та молекулярно-вагові характеристики розгалуженого ПММА, синтезованого у різний спосіб. $T=85^{\circ}\text{C}$.

Спосіб синтезу	Ініціатор	Умови синтезу			Молекулярно-вагові характеристики					
		$C_{\text{ін}}$, ваг. %	$\tau_{\text{пол}}$, год	$S_{\text{г}}$, %	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$[\eta]_{\text{р}}$, дл/г	$[\eta]_{\text{л}}$, 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
			7	90	2,40	10,0	4,17	3,16	3,31	0,93
Термічна полімеризац. ММА	відсутній	-	3	6,3	1,04	4,7	4,52	1,93	1,92	1,00
			5	30	2,25	7,5	3,33	1,84	2,74	0,67
			7	68	1,51	7,2	4,75	2,23	2,65	0,84

* - ПММА, отриманий за участю хелату АПД-Со. $C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T=70^{\circ}\text{C}$. $w_{\text{Со}} = 0,04\%$, $S=10\%$.

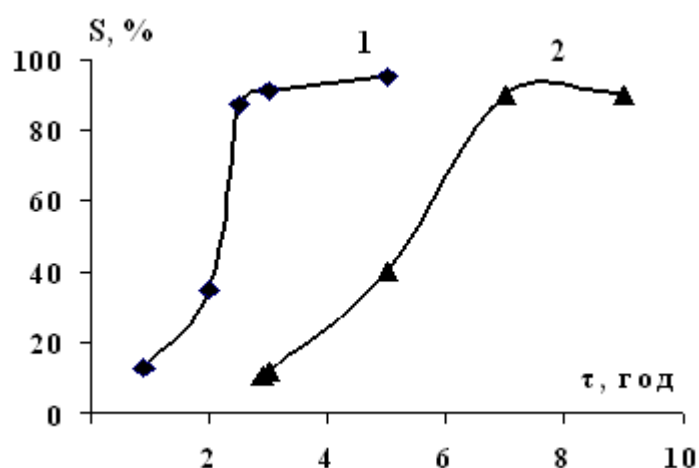


Рис. 4.1. Залежність конверсії від часу при отриманні розгалуженого ПММА:

1- в одну стадію; 2 – у дві стадії. $T=85^{\circ}\text{C}$.

Полімеризація у випадку використання МІ, відбувалась з невеликою швидкістю ($8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)). Термополімеризація ММА за цих умов має швидкість $5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Тому для підтвердження саме ініційованої полімеризації паралельно проводили аналогічний дослід за відсутності будь-якого ініціатора.

Як видно з даних табл. 4.3, 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. Попередня іммобілізація на ПММА матриці по-перше, знижує загальну концентрацію металу (що водночас зменшує і ініціюючу функцію), який є основним гальмуючим фактором, утворюючи комплекси зі зростаючими радикалами; по-друге, нівелює інгібуючу дію ліганда. Всі перелічені фактори дозволяють ланцюгам зростати значно більше, ніж у випадку одностадійного синтезу із застосуванні мономерного АПД-Со, при цьому вже при конверсії 30% утворюються продукти з мільйонними М.М.

В роботах [230, 231] при використанні ППІ було показано, що найбільш розгалужені молекули утворюються до конверсій не більше 50%, на глибоких стадіях відбувається збільшення довжини щеплень без суттєвої зміни їх кількості. Очевидно, подібне відбувається і в нашому випадку, бо ми бачимо, що після 30% зростання M_w майже не відбувається, разом з тим зменшується і показник полідисперсності. У випадку термополімеризації спостерігається протилежна картина: кількість макромолекул збільшується (M_N зменшується), а показник полідисперсності зростає, вірогідно, внаслідок передавання ланцюга на полімер, що приводить до утворення розгалужень, про що свідчать значення g' , які при цьому зменшуються з конверсією. Отже ці факти однозначно вказують на різний характер процесів, що відбуваються при використанні МІ та термічної полімеризації. Кінетика цих реакцій також різна: за 7 год полімеризація під впливом МІ відбувається майже повністю, а термополімеризація – лише на 68%.

Двостадійний метод синтезу розгалуженого полімеру є зручним способом дослідити довжину щеплень та її залежність від кількості ініціюючих центрів в

ланцюзі. В табл. 4.4. наведені дані по синтезу РПММА з використанням МІ на основі АПД-Со, які отримували в розчинах (див. табл. 3.14). З цих даних видно, що прищеплення відбувається з різними швидкостями, проте прямої залежності швидкості від кількості атомів кобальту в МІ не спостерігається. Такий факт може бути обумовлений заміною води у внутрішній сфері АПД-Со молекулами донорного розчинника в якому отримували відповідні МІ. На другій стадії має утворитися комплекс між іммобілізованим АПД-Со та мономером, для цього ММА має замінити розчинник. Очевидно, що ця стадія є лімітуючою, і від швидкості її проходження залежатиме швидкість прищепленої полімеризації.

Таблиця 4.4.

Параметри отримання розгалуженого ПММА з використанням МІ на основі АПД-Со, отриманих в розчинах. $T=85^{\circ}\text{C}$. $C_{\text{MI}}=2$ ваг. %. Конверсія 10 %.

*МІ	Параметри МІ			Параметри розгалуженого ПММА				
	N_{Co}	$[\eta]$, дл/г	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$[\eta]$, дл/г	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	** $M_{\eta}^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-5}$
3.1-нм	10	1,44	6,26	13,0	10,4	2,93	15,35	0,91
3.2-нм	12	1,49	6,52	13,3	10,9	4,68	27,77	1,77
3.3-нм	3	0,54	1,80	19,6	12,8	3,95	22,41	6,87
3.4-нм	1	0,57	1,93	18,1	12,6	4,06	23,20	21,30
3.5-нм	19	1,08	4,34	26,6	15,7	3,68	20,49	0,85
3.6-нм	9	0,73	2,64	31,4	17,9	3,44	18,81	1,80

* - умови отримання МІ див. табл.3.14;

** $M_{\eta}^{\text{ПЛ}}$ - середньов'язкісна молекулярна маса одного прищепленого ланцюга.

М.М. МІ та РПММА оцінювали за значеннями M_{η} , на основі яких була розрахована середньов'язкісна маса одного прищепленого ланцюга ($M_{\eta}^{\text{ПЛ}}$), яка має певну залежність від кількості фрагментів ініціатора (рис. 4.2). 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 (рис. 4.3. (1)), маса прищеплених ланцюгів складає 15-20 % від маси МІ. При невеликій

кількості ініціюючих фрагментів довжина прищеплених ланцюгів збільшується порівняно з довжиною МІ у 3-10 разів (рис. 4.3. (2)), і вноситиме основний внесок в загальні молекулярно-вагові характеристики РПММА.

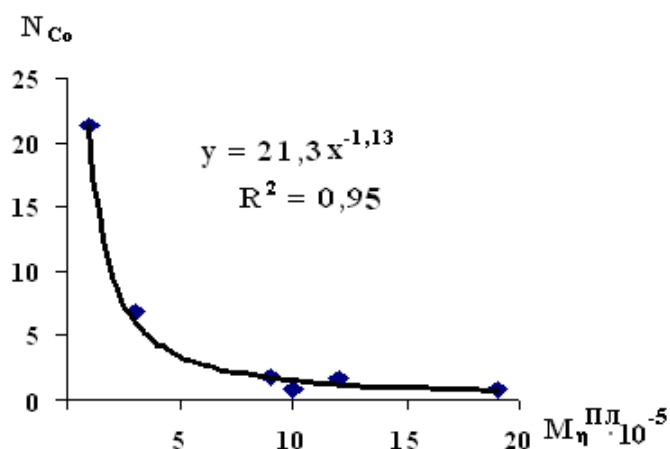


Рис. 4.2. Залежність середньов'язкісної молекулярної маси одного прищепленого ланцюга від кількості груп в МІ на основі ПММА та АПД-Со.

Такий результат узгоджується з даними по ППІ [231], згідно яких збільшення відстані між пероксидними групами приводить до зростання довжини прищеплених ланцюгів.

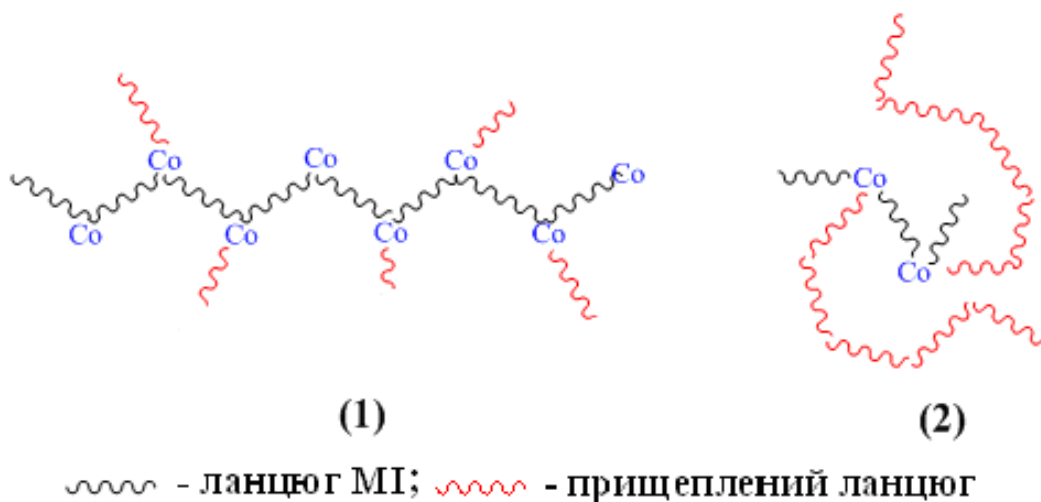


Рис. 4.3. Схематичне зображення будови розгалуженого полімеру в залежності від кількості та довжини розгалужень.

ПММА, який отримували в розчинах ДМСО та ДМФА за різних конверсій (див. табл. 3.16), також дослідили як МІ [233]. Результати дослідів занесені до табл. 4.5, з яких видно, що конверсія, при якій виділені МІ впливає на швидкість

процесу прищеплення: чим раніше виділити МІ, тим швидше він утворюватиме ланцюги на другій стадії. Слід зауважити, що і МІ і процес прищеплення проводили за однакової температури, тому логічно припустити, що з конверсією зменшується кількість «активних» груп, бо частина з них зреагувала на стадії синтезу МІ. Цей фактор є дуже важливим, тому він буде детальніше досліджений в окремому розділі.

Таблиця 4.5.

Параметри синтезу та М.М. розгалуженого РПММА з використанням МІ, на основі АПД-Со, отриманих в ДМСО та ДМФА. $T=70^{\circ}\text{C}$.

$C_{\text{МІ}} = 2$ ваг. %. Час полімеризації – 7 год.

**МІ	Параметри МІ					Параметри РПММА				
	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$, %	N_{Co}	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	S_r , %	$M_N \cdot 10^{-6}$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$\frac{M_w}{M_N}$
3.7-нм	98	-	-	-	-	14,8	42,3	1,7	4,8	2,85
3.8-нм	54	-	-	-	-	10,6	30,2	2,2	6,1	2,77
3.9-нм	28	-	-	-	-	10,8	*51,7	2,3	7,2	3,12
3.10-нм	17	20	1,35	6,83	5,06	19,0	53,8	3,0	8,0	2,66
3.11-нм	16	22	2,47	8,24	3,33	12,3	34,9	2,4	7,0	2,91
3.12-нм	14	18	1,81	7,45	4,12	11,3	32,0	1,8	5,3	2,94

* - продукт містить 20% зшитої фракції;

** - умови отримання МІ див. табл.3.16;

Досліджені МІ дозволяють отримувати РПММА з надвисокими М.М. (5-8 мільйонів) при цьому, швидкості процесу є досить великими. Окрім цього підтверджується висновок, отриманий в ході попередніх досліджень, про вплив кількості ініціюючих груп на довжину прищеплень. Зразки **3.10-нм**, **3.11-нм** та **3.12-нм** мають приблизно однакову кількість β -дикетонатних груп (в середньому ~ 20 на одну макромолекулу), довжина одного прищепленого ланцюга також приблизно однакова та складає в середньому ~ 50 % від маси МІ. Прищеплення значно зменшує показник полідисперсності, вірогідно, внаслідок вирівнювання довжини прищеплених ланцюгів.

Для більш детального аналізу зразок РПММА, що отримали за участю МІ **3.8-нм** був розділений на фракції в системі бензен-метанол. Було виділено три фракції у

кількості: 58, 26 та 16 % (табл. 4.6). Хоча показник полідисперсності нефракціонованого зразка є відносно невисоким, хроматограма (рис. 1 (Г), додаток А) має складний полімодальний вигляд та поділена на декілька піків, що обумовлено, вочевидь, розгалуженою будовою. Різна просторова досяжність ініціюючих центрів у макроланцюзі приводить до різної швидкості їх зростання, а отже і довжини. Виявилось, що основний внесок в такий вигляд МВР прищепленого полімеру вносить *фракція II*, яка є найбільш неоднорідною (рис. 1 (Б), додаток А), її полідисперсність серед всіх фракцій є максимальною.

Таблиця 4.6.

Молекулярно-вагові характеристики фракціонування розгалуженого ПММА,
синтезованого на основі МІ 3.8-нм.

№ фракц.	%	$M_N \cdot 10^{-6}$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$[\eta]_p$, дл/г	$[\eta]_l$, дл/г	g'	$w_{Co} \cdot 10^2$, %	ГПХ Додаток 1
I <i>н.м.ф.</i>	58 3,5	3,32 0,075	7,70 0,08	2,32 1,07	7,39 -	14,98 -	0,49 -	3,90 -	(А)
II	26	1,25	5,46	4,37	5,34	12,40	0,43	3,80	(Б)
III	16	1,56	4,06	2,60	3,09	9,89	0,31	2,00	(В)
експ. н.ф.	100	2,20	6,10	2,77	6,04	13,49	0,45	3,50	(Г)
розрах. н.ф.	100	2,50	6,54	2,89	6,17	13,49	0,45	3,57	-

експ. н.ф. — параметри нефракціонованого зразка, отримані експериментальним шляхом;

розрах. н.ф. — параметри нефракціонованого зразка, розраховані на основі даних по фракціях.

Під час хроматографування з'ясувалось, що найбільш високомолекулярна *фракція I* (рис. 1 (А), додаток А) містить невелику кількість (3,5%) відносно низькомолекулярної фракції з $M_w = 80000$. Можна припустити, що це фракція, яка утворена низькомолекулярними продуктами ($M.M. < 2000$) в результаті процесу інгібування. Вона захоплена при виділенні МІ. На другій стадії її М.М. збільшилася. Низькі М.М. такого МІ сприяють рівномірному зростанню ланцюгів, тому дисперсність такої фракції близька до 1. Без урахування відносно низькомолекулярної частини, *фракція I* є найбільш високомолекулярною та водночас найбільш однорідною. Вочевидь, прищеплені ланцюги в такій фракції є найдовшими та мають близькі М.М. Ця фракція містить найбільшу кількість металу.

Фракція II, має велику полідисперсність, тобто М.М. розгалужень є дуже різними, що відображається на МВР її ГПХ (рис. 1 (Б), додаток А). Вірогідно, до цієї фракції входять макромолекули, які мають прищеплення, що утворилися як за рахунок β -дикетонатних груп, так і в наслідок звичайної передачі ланцюга на полімер. *Фракція III* є також відносно однорідною за молекулярними масами, вона містить найменшу кількість металу (в середньому ~ 2 атоми кобальту на одну макромолекулу). Така невелика кількість функціональних груп забезпечує більш рівномірне зростання молекулярних мас і приводить до невеликих значень показника полідисперсності.

Слід зауважити, що всі фракції, які вдалося виділити, містять метал, що формально означає відсутність термополімеру. Враховуючи, що швидкість термополімеризації при 70°C складає 1,1 %/год, а полімеризацію проводили 7 годин, кількість термо-фракції в загальній масі полімеру мала б складати 7,7%. В умовах, в яких здійснювали фракціонування, такої фракції нами не знайдено. Якщо термополімер і утворюється, він може обриватися на атомах металу, так само утворюючи щеплення, як і внаслідок макроініціювання. Найвірогідніше термополімер входить до фракції II, враховуючи що це найбільш неоднорідна фракція.

РПС, як і РПММА, можна отримати у дві стадії. Для вивчення цього питання були використані МІ на основі полістиролу та МГД-Mt (Mt = Co, Mn) (умови синтезу МІ з МГД-Co див. табл. 3.2, для МГД – Mn – табл.3.3). Також в розділі 3.2. була показана можливість синтезу біметалевих кополімерних полістиролів, які одночасно містять фрагменти обох вініл- β -дикетонатів (табл. 3.22). Тому цікаво було дослідити ці об'єкти, як МІ для синтезу РПС та порівняти їх ініціюючу активність з відповідними монометальними зразками. Результати експерименту представлені в табл. 4.7.

Аналіз даних табл. 4.7 показує, що як і у випадку використання мономерних хелатів, для полімерних - швидкості полімеризації також нелінійно залежать від концентрації. КМ для Co-вмісних полімерів – 0,05 ваг.%, для Mn – у 3 рази вища (0,15 ваг.%). Отже, кобальтовий металокомплекс інгібує значно сильніше за хелат мангану, вочевидь, з причини утворення більш стійких комплексів зі

зростаючими радикалами. Зауважимо, що у разі використання МІ, інгібуюча дія хелатів менш відчутна порівняно з мономерними МГД-Mn та МГД-Co, про що свідчить невелика відмінність у значеннях V_0 та V_{cp} . Це, вірогідно, пов'язано зі стеричним ускладненням обриву зростаючих ланцюгів на металоцентрі та меншою рухливістю макрорадикалів. Характеристична в'язкість отриманих РПС у 2-3 рази вища за відповідну величину для вихідних МІ, що свідчить про прищеплення нових ланцюгів.

Таблиця 4.7.

Кінетичні параметри отримання розгалуженого ПС за участю моно- та біметалевих МІ на основі МГД-Mt (Mt = Co, Mn). T=85°C. $C_{MI}=0,1$ ваг. %

Параметри МІ			Параметри прищепленої полімеризації					
Позначення	ω _{МІ} , %		[η], дл/г	V ₀ ·10 ⁵ моль/(л·с)	V _{ср} ·10 ⁵ моль/(л·с)	S _д , %	S _г , %	[η], дл/г
	Mn	Co						
<i>*монометалеві</i>								
<i>1-Co</i>	-	0,32	1,89	6,7	5,6	9,9	8,8	3,54
<i>2-Co</i>	-	0,23	1,82	7,4	7,1	10,0	7,9	3,78
<i>3-Co</i>	-	0,10	1,24	10,4	6,3	9,9	9,2	4,03
<i>4-Co</i>	-	0,05	0,85	14,9	4,6	9,9	9,4	2,04
<i>5-Co</i>	-	0,02	1,67	3,4	2,9	9,9	8,9	2,80
<i>1-Mn</i>	0,46	-	0,95	4,0	3,8	10,3	9,0	2,47
<i>2-Mn</i>	0,20	-	1,10	11,5	5,7	9,9	7,8	2,16
<i>3-Mn</i>	0,15	-	0,97	16,7	4,7	9,9	8,8	2,23
<i>4-Mn</i>	0,04	-	0,55	3,8	3,0	9,9	8,8	1,89
<i>5-Mn</i>	0,01	-	0,73	4,7	4,5	10,7	9,2	3,36
<i>**біметалеві</i>								
<i>3.1-nc</i>	0,32	0,40	1,72	6,8	6,0	9,8	8,0	3,95
<i>3.2-nc</i>	0,25	0,27	1,64	6,7	4,9	9,9	8,1	2,30
<i>3.3-nc</i>	0,01	0,18	2,03	6,3	5,0	9,9	8,2	3,43
<i>3.4-nc</i>	0,12	0,10	0,86	4,5	3,8	9,9	8,0	5,03
<i>3.5-nc</i>	0,10	0,04	0,95	7,9	5,6	9,3	8,7	2,18
Термо-	0	0	-	2,2	2,2	10,0	9,9	-

* - умови отримання МІ: Co-вмістних див. табл. 3.2; для Mn-вмістних- табл. 3.3

** - умови отримання біметалевих МІ див. табл. 3.22;

При застосуванні біметалевих МІ швидкості полімеризації є нижчими, ніж мали би бути у разі адитивної дії обох хелатів. При цьому при близькому вмісті мангану вони зростають зі зменшенням вмісту кобальту. Найбільшу V_0 виявляє зразок **3.5-nc**, в якому сумарна концентрація обох металокомплексів є близькою

до КМ монометалевих зразків. Тобто в цілому можна бачити, що поведінка гетерометальних полімерних β -дикетонатів, при застосуванні їх як МІ радикальної полімеризації, має ті ж закономірності, що і суміші їх мономерних аналогів.

Отже, застосування для радикальної полімеризації вінілових мономерів ненасичених β -дикетонатів в якості поліфункціональної компоненти дозволяє отримувати гомополімери з розгалуженою будовою.

4.2. Синтез ПС-блок-ПММА та ПММА-блок-ПС кополімерів з використанням β -дикетонатних МІ, отриманих методом (ко)полімеризації

Одним з варіантів модифікації полімерних матеріалів є синтез блок-кополімерів, які поєднують властивості різних полімерних блоків і цим відрізняються від звичайних статистичних кополімерів. Блок-кополімери за властивостями є близькими до сумішей відповідних гомополімерів, при цьому наявність хімічних зв'язків між блоками обумовлює їх стійкість та запобігає розшаруванню з виділенням індивідуальних компонентів. Особливу практичну цінність представляють методи синтезу блок-кополімерів, які не призводять до утворення побічних продуктів у вигляді гомополімерів.

Застосування двостадійного принципу синтезу розгалужених полімерів, на основі МІ β -дикетонатного типу при використанні на другій стадії мономеру іншої природи, відкриває перспективи для синтезу блок-кополімерів з розгалуженою будовою. У попередніх дослідженнях хелат МГД-Со виявив найкращу мономерну дію, тому логічно було дослідити особливості застосування МІ саме на його основі [234]. Як основну матрицю для закріплення груп МГД-Со був взятий полістирол. В таблиці 4.8 наведені дані щодо деяких характеристик отриманих продуктів, які підтверджують зроблені раніше висновки про наявність інгібуючої дії при збільшених концентраціях хелату, а також показують, що отримані полістирольні МІ є збагаченими металохелатом порівняно з мономерною сумішшю, а це призводитиме до його швидкого вичерпування з вихідної системи.

Таблиця 4.8.

Кінетичні характеристики синтезу та вміст металу в полістирольних МІ,
що містять МГД-Со.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	t, °C	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ МОЛЬ (л·с)	S_d , %	S_r , %	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %	$f_{\text{хел}}$ $\cdot 10^3$	$F_{\text{хел}}$ $\cdot 10^3$	$\frac{F_{\text{хел}}}{f_{\text{хел}}}$	Познач. МІ
10,0	70	27,6	8,4	9,7	8,7	26	1,2	4,6	3,8	4.0-nc
10,0	90	47,5	7,5	9,9	9,4	22	1,2	3,9	3,3	4.1-nc
5,0		43,0	10,8	10,1	9,9	16	0,6	2,8	4,7	4.2-nc
2,5		34,0	5,4	9,9	9,4	7	0,3	1,2	4,0	4.3-nc
20,0	95	25,1	9,3	9,3	6,9	95	2,4	17,3	7,2	4-*-nc
10,0		54,3	10,4	9,8	5,5	47	1,2	8,4	7,0	4.4-nc
5,0		56,6	11,5	10,2	8,2	19	0,6	3,3	5,5	4.5-nc
2,5		28,5	11,9	10,9	9,8	7	0,3	1,3	4,3	4.6-nc
1,0		31,9	10,6	10,5	9,9	5	0,12	0,8	6,7	-
0,5		25,1	8,1	9,5	9,4	3	0,06	0,5	8,3	-

$f_{\text{хел}}$, $F_{\text{хел}}$ –мольна частка хелату в мономерній суміші та в полімері, відповідно.

Цей факт є однією з причин поступового уповільнення полімеризації протягом процесу. Крім того, іммобілізація β -дикетонату на полімерній матриці обмежує дифузію мономеру, що призводитиме в подальшому до зниження швидкості полімеризації. Для МГД-Со зменшення швидкості проявляється більш різко порівняно з некон'югованими металокомплексами кобальту. Збагачення продуктів β -дикетонатними групами було встановлено також і при полімеризації ММА за участю МГД-Со (див. табл. 3.8).

Дослідження гравіметричних характеристик синтезу МІ (табл.4.9) показало, що у разі застосування концентрацій, які забезпечують вагомий вміст хелатних груп в полімері, в МІ міститься лише ~50 % металу від вихідної кількості. Вочевидь, решта МГД-Со потрапляє до складу низькомолекулярних продуктів внаслідок інгібування та втрачається при виділенні МІ. Окрім цього, конверсія виділення полімерів складас не більше 10 %.

Таблиця 4.9.

Залежність гравіметричних характеристик полімеризації стиролу, яку здійснювали за участю МГД-Со, від концентрації хелату. $T = 95^{\circ}\text{C}$.

$C_{\text{хел}} \cdot 10^3$, моль/л	$w_{\text{Co}} \cdot 10^2$ %	m_{M} , г	$m_{\text{хел}}$, г	$m_{\text{П}}$, г	$m_{\text{Co}}^0 \cdot 10^3$, г	$m_{\text{Co}}^{\text{П}} \cdot 10^3$, г	$\frac{m_{\text{Co}}^{\text{П}}}{m_{\text{Co}}^0}$, %
20,0	95	3,806	0,0289	0,2623	4,94	2,49	50
10,0	47	2,265	0,0086	0,1234	1,47	0,58	40
5,0	19	5,890	0,1120	0,5884	1,91	1,12	59
2,5	7	4,077	0,0038	0,4006	0,65	0,28	43
1,0	5	5,980	0,0022	0,5864	0,38	0,29	76
0,5	3	5,618	0,0010	0,5302	0,17	0,16	94

m_{M} та $m_{\text{хел}}$ – вага мономеру та хелату в вихідній полімеризаційній суміші, відповідно;
 $m_{\text{П}}$ – вага отриманого полімеру;

m_{Co}^0 і $m_{\text{Co}}^{\text{П}}$ – вага кобальту в вихідній мономерній суміші та полімері, відповідно.

Як було показано в попередньому підрозділі, МІ мають певну кількість розгалужень. Дані з аналізу їх МВР, наведені в табл. 4.10 це також підтверджують. Їм притаманні великі значення показника полідисперсності МІ, які прямопропорційно залежать від вмісту МГД-Со в макромолекулі.

Таблиця 4.10.

Молекулярно-вагові характеристики полістирольних МІ, що містять МГД-Со.

МІ	$[\eta]_{\text{МІ}}$, дл/г	$M_{\eta} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{N}} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{w}} \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_{\text{w}}}{M_{\text{N}}}$	N_{Co}
4.1-nc	1,15	3,29	0,80	4,01	5,01	15
4.2-nc	1,00	2,68	0,92	3,28	3,57	6
4.3-nc	1,04	2,85	1,13	3,29	2,91	4
4.4-nc	1,01	2,79	0,55	6,25	11,40	50
4.5-nc	0,75	1,79	0,42	2,80	6,68	9
4.6-nc	1,04	2,80	0,60	2,85	4,77	4

Вищевказані полістирольні МІ з МГД-Со групами було використано для прищепленої полімеризації ММА, при цьому відповідно, утворюються блок-кополімери (БКП) ПС-блок-ПММА [235], які матимуть розгалужену будову, враховуючи, що β -дикетонатні групи знаходяться у бічних ланцюгах. Як видно з даних, наведених в табл. 4.11, прищеплення відбувається з прийнятними швидкостями, що одночасно збільшуються з підвищенням вмісту металу в МІ та

концентрації самого МІ, що однозначно вказує на його участь в процесі ініціювання. Цікаво, що прищеплення ПММА відбувається з індукційними періодами, які також залежать від кількості металу в системі, так само, як і при ініціюванні ММА мономерним МГД-Со (див. рис. 3.10). Це говорить про те, що механізм ініціювання мономерним та полімерним хелатом подібні. Проте, у випадку використання неімобілізованого МГД-Со для полімеризації ММА, були відмічені аномально низькі швидкості, які пов'язані з участю в інгібуванні подвійного зв'язку в ліганді та утворенням стійкого кон'югованого радикала. У разі застосування МГД-Со, іммобілізованого на полістирольній матриці, спостерігається значне послаблення ефекту інгібування (що виражається у невеликій різниці між V_0 і V_{cp} та S_d і S_r), оскільки утворення вищевказаного радикалу є неможливим.

Таблиця 4.11.

Кінетичні параметри прищеплення ММА на полістирольні МІ,
що містять МГД-Со. $T = 70^\circ C$

МІ	$C_{MI},$ %	$V_0 \cdot 10^5$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{Л} \cdot \text{С})}$	$V_{cp} \cdot 10^5$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{Л} \cdot \text{С})}$	$S_d,$ %	$S_r,$ %	$\tau_{ind},$ хв	$\tau_{пол},$ хв	$*S_{гф},$ %	Познач. ПС- блок-ПММА
4.0-nc	5	13,5	8,6	10,2	5,4	50	175	0,9	4.0-пмма-5
	2	11,8	6,9	10,1	6,0	45	216	2,2	4.0-пмма-2
	1	8,1	5,5	10,2	7,1	40	275	3,7	4.0-пмма-1
4.1-nc	5	13,0	9,1	10,1	8,5	108	272	2,6	4.1-пмма-5
	2	9,8	6,7	9,9	7,9	72	290	3,3	4.1-пмма-2
	1	6,4	4,9	9,8	9,6	70	365	5,1	4.1- пмма-1
4.2-nc	5	9,8	7,5	9,9	7,1	30	225	1,7	4.2-пмма-5
	2	7,4	5,5	9,7	9,3	20	278	3,0	4.2-пмма-2
	1	6,4	4,2	9,5	6,8	15	350	5,0	4.2-пмма-1
	0,5	5,2	3,3	8,1	6,5	15	365	6,2	4.2-пмма-0,5
4.3-nc	5	8,4	6,0	11,7	10,0	30	320	2,0	4.3-пмма-5
	2	6,1	4,4	9,8	7,8	15	340	3,9	4.3-пмма-2
	1	4,4	3,8	10,8	8,6	10	425	5,1	4.3-пмма-1
	0,5	3,2	2,7	8,2	5,5	25	450	6,8	4.3-пмма-0,5
4.4-nc	5	17,2	14,0	10,5	9,0	15	111	1,1	4.4-пмма-5
4.5-nc	5	13,5	12,0	9,9	8,1	8	122	0,8	4.5-пмма-5
4.6-nc	5	9,6	8,4	9,9	6,8	26	190	0,7	4.6-пмма-5

* $S_{гф}$ – конверсія, при якій з'являється гетерофазність;

Отже, висновок про інгібуючу дію не лише металу, а й лігандів в ненасичених β -дикетонатах, зроблений ув попередньому розділі, підтверджується даними досліджень полімерних β -дикетонатів як МІ.

Полімеризація ММА в присутності β -дикетонатних полістирольних МІ характеризується наявністю гетерофазності, яка обумовлена обмеженою розчинністю ПС блоків в ММА. Подібне явище спостерігали автори роботи [236] при синтезі аналогічних об'єктів за допомогою ППІ. При цьому отримані БКП мали досить велику композиційну неоднорідність, яка залежала від вмісту та природи ППІ, а також умов реакції. В нашому випадку можна зауважити, що зростання вмісту ПММА блоків залежить від концентрації МІ та складає від ~50 до ~90 %. При однаковій концентрації МІ (5 %) кількість ПММА блоків складає 50-60% та несуттєво залежить від вмісту металу в МІ.

В табл. 4.12 наведені молекулярно-вагові характеристики отриманих БКП.

Таблиця 4.12.

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

Познач. ПС-блок- ПММА	$[\eta]_{\text{БКП}}$, дл/г	M_N $\cdot 10^{-5}$	M_w $\cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$[\eta]_{\text{БКП}}$ $[\eta]_{\text{МІ}}$	ΔM_N $\cdot 10^{-5}$	ΔM_w $\cdot 10^{-5}$	$M_N^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-4}$	$M_w^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-4}$
4.1-пмма-5	<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
4.1-пмма-2	<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
4.1-пмма-1	<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
4.2-пмма-5	<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
4.3-пмма-5	<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
4.4-пмма-5	1,30	0,74	7,12	9,65	2,4	0,19	0,87	0,04	0,17
4.5-пмма-5	2,29	0,58	6,04	10,44	3,1	0,16	3,24	0,18	3,60
4.6-пмма-5	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.

З даних табл. 4.12 видно, що порівняно з вихідними МІ (табл. 4.10) показники $[\eta]$ та М.М. суттєво збільшилися, як і має бути у разі утворення прищеплених продуктів. Показники полідисперсності також зросли, що вказує на значну довжину прищеплених ланцюгів (ПЛ), окрім МІ **4.1-nc** та **4.4-nc**, які містили найбільшу кількість металу і мали значну кількість розгалужень з самого початку. Прищеплення ланцюгів ПММА на такі МІ робить їх більш однорідними («вирівнює» їх будову), що приводить до падіння значень M_w/M_n . Розрахунок середніх М.М. ($M_n^{ПЛ}$ та $M_w^{ПЛ}$) прищепленого ланцюга вказує на те, що їх довжина значно менша за довжину МІ, що дозволяє стверджувати про утворення прищеплених БКП гребенеподібної будови (див. рис.4.3, структура 1).

Довжина прищеплених ланцюгів залежить від кількості хелатних груп в МІ, чим вона більша, тим коротші ланцюги прищеплень (рис.4.4). Це узгоджується з даними, отриманими в попередньому підрозділі при синтезі розгалужених гомополімерів у дві стадії (див. рис.4.2).

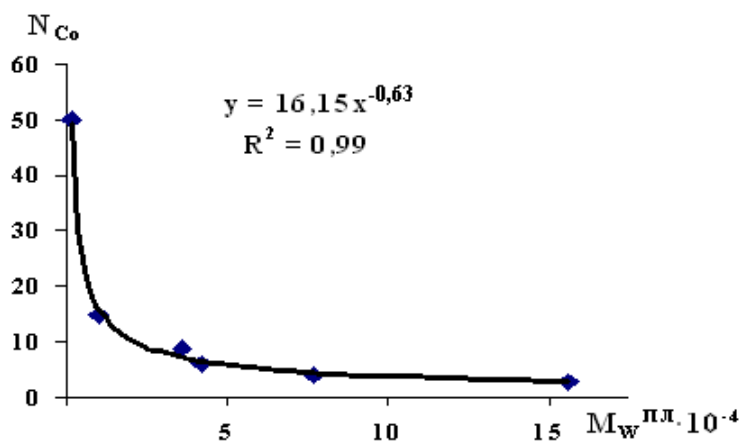


Рис. 4.4. Залежність середньомолекулярної маси одного прищепленого ланцюга від кількості груп в МІ на основі ПС та МГД-Со.

Характеристиками прищеплених полімерів є ступінь ($\omega_{ПЛ}$) та ефективність ($f_{ПЛ}$) прищеплень [189]. Ці параметрами, а також питома вага прищеплень ($m_{ПВ}$), яка характеризує вагу прищеплених ланцюгів на 1 г мономеру, можуть слугувати параметрами, які дозволяють виявити певні закономірності процесу та надають можливість порівнювати МІ між собою. Вищезазначені параметри були визначені на основі гравіметричних характеристик процесу щеплення ПММА до полістирольних МІ з МГД-Со (табл. 4.13).

Таблиця 4.13.

Гравіметричні характеристики прищеплення ММА на полістирольні МІ,
що містять МГД-Со. $T = 70^{\circ}\text{C}$

Познач. ПС- блок-ПММА	$m_{\text{Co}} \cdot 10^5$, г	m_{M} , г	m_{MI} , г	$m_{\text{БКП}}$, г	$m_{\text{ПЛ}}$, г	$\omega_{\text{ПЛ}}$, %	$f_{\text{ПЛ}}$, %	$m_{\text{ПВ}} \cdot 10^2$, г
4.0-пмма-5	2,60	3,580	0,200	0,45	0,250	125	55,6	6,98
4.0-пмма-2	0,33	2,960	0,064	0,41	0,346	547	85,3	11,82
4.0-пмма-1	0,10	3,740	0,040	0,32	0,280	700	87,5	7,49
4.1-пмма-5	2,75	4,475	0,250	0,63	0,380	152	60,3	8,49
4.1-пмма-2	0,39	4,163	0,089	0,42	0,331	371	78,5	7,93
4.1- пмма-1	0,09	3,740	0,040	0,40	0,360	900	90,0	9,63
4.2-пмма-5	1,80	4,500	0,225	0,54	0,315	142	59,3	7,11
4.2-пмма-2	0,32	4,625	0,100	0,53	0,430	430	81,1	9,30
4.2-пмма-1	0,09	5,140	0,055	0,40	0,345	636	87,5	6,81
4.2-пмма-0,5	0,02	5,640	0,030	0,40	0,370	1233	92,5	6,56
4.3-пмма-5	0,89	4,475	0,250	0,70	0,450	180	64,3	10,06
4.3-пмма-2	0,32	3,700	0,080	0,37	0,290	362	78,4	7,84
4.3-пмма-1	0,10	4,210	0,045	0,40	0,355	800	87,5	8,55
4.3-пмма-0,5	0,01	5,170	0,028	0,31	0,282	1000	90,3	5,41
4.4-пмма-5	3,52	3,020	0,160	0,45	0,290	184	64,8	60,87
4.5-пмма-5	2,14	4,250	0,225	0,54	0,315	141	58,5	33,11
4.6-пмма-5	0,53	2,830	0,150	0,29	0,140	94	48,4	33,20

m_{Co} – вага кобальту в полімеризаційній системі ; $m_{\text{Co}} = (\cdot m_{\text{MI}} \cdot w_{\text{Co}} \cdot C_{\text{MI}}) / 10^4$;

m_{M} , m_{MI} , $m_{\text{БКП}}$ – вага мономеру, МІ та блок-кополімеру, відповідно;

$m_{\text{ПЛ}}$ – вага прищеплених ланцюгів: $m_{\text{ПЛ}} = m_{\text{БКП}} - m_{\text{MI}}$;

$\omega_{\text{ПЛ}}$ – ступінь прищеплення: $\omega_{\text{ПЛ}} = (m_{\text{ПЛ}} / m_{\text{MI}}) \cdot 100$;

$f_{\text{ПЛ}}$ – ефективність прищеплення: $f_{\text{ПЛ}} = (m_{\text{ПЛ}} / m_{\text{БКП}}) \cdot 100$;

$m_{\text{ПВ}}$ – питома вага прищеплень: $m_{\text{ПВ}} = (m_{\text{ПЛ}} / m_{\text{M}}) \cdot 100$.

З розрахунків видно, що ступінь та ефективність прищеплень збільшуються при розведенні розчину МІ, внаслідок більшої стеричної доступності β -дикетонатних груп. Тоді як питома вага прищеплень не має чіткої залежності від концентрації МІ. Вочевидь, цей параметр пов'язаний не лише з просторовими факторами, а й залежить від співвідношення «активних» та «неактивних» центрів ініціювання. Це підтверджує і той факт, що за однакової концентрації МІ параметри $\omega_{\text{ПЛ}}$ та $f_{\text{ПЛ}}$ прямопропорційно залежать від кількості металу, що знаходиться в вихідній суміші (m_{Co}) (рис. 4.5), тоді як значення $m_{\text{ПВ}}$ не мають чіткої залежності.

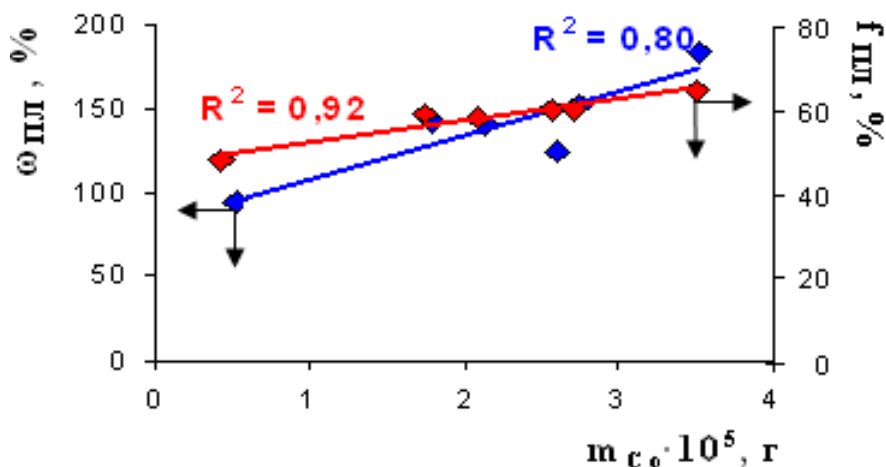


Рис. 4.5. Графічні залежності ступеню прищеплення ($\omega_{\text{ПЛ}}$) (синій колір) та ефективності прищеплення ($f_{\text{ПЛ}}$) (червоний колір) ПММА від ваги кобальту в вихідній системі при використанні МІ **4.0-nc** – **4.6-nc**. $C_{\text{MI}} = 5\%$. $T=70^\circ\text{C}$.

Оскільки параметр $\omega_{\text{ПЛ}}$ відображає вагу прищеплених ланцюгів на 1 г МІ, логічно припустити, що він так само має залежати від кількості металохелату в вихідній системі і мав би зменшуватися при розведенні розчину. Але, як показують дані табл. 4.13, він, навпаки зростає, причому це зростання відбувається за ступеневою функцією (рис.4.6), подібно до залежності, зображеної на рис. 4.2 та 4.4. Це дозволяє стверджувати, що $\omega_{\text{ПЛ}}$ відображає довжину прищеплених ланцюгів. При цьому, як і слід очікувати, ефективність прищеплення лінійно зменшується при падінні вмісту металу в вихідній системі.

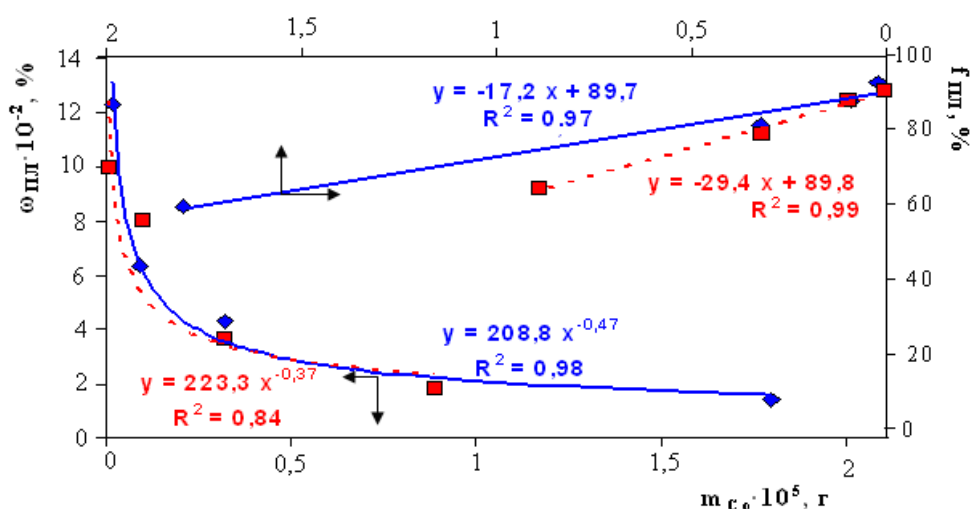


Рис. 4.6. Графічні залежності ступеню прищеплення ($\omega_{\text{ПЛ}}$) та ефективності прищеплення ($f_{\text{ПЛ}}$) ПММА від ваги кобальту в вихідній системі при використанні МІ: **4.2-nc** (синій колір) та **4.3-nc** (червоний колір) в діапазоні концентрацій 0,5 – 5 %. $T=70^\circ\text{C}$.

Доволі важливим фактом є те, що дослідження процесу щеплення та отриманих при цьому продуктів, відкриває можливість зробити певні висновки стосовно механізму дії ненасичених β -дикетонатів як ініціаторів. Попередня іммобілізація хелатних груп на полімері унеможливорює мономерну та суттєво обмежує інгібуючу функцію, що дозволяє сконцентруватися лише на ініціюванні. Так, дослідивши отримані продукти на наявність (або відсутність) гомополімеру ПММА, можна дати відповідь на питання чи відбувається розклад β -дикетонату в ході ініціювання. Оскільки малий та макрорадикали мають різну активність, крива МВР має бути бімодальною [237]. Порівняно з ГПХ МІ **4.1-nc** (рис.2 (А), додаток А), яка має унімодальний вигляд з відносно широким МВР ($M_w/M_n = 5,01$), БКП **4.1-пмма-5**, який отримали за допомогою цього МІ має вигляд (рис. 2 (Б), додаток А), подібний до однієї з фракцій зразка РПММА, описаного в попередньому підрозділі (див. рис. 1 (Б), додаток А), яка містила термopolімер. Одна мода, поділена на декілька вузьких піків в зразку **4.1-пмма-5** може свідчити про наявність певної кількості термopolімеру ПММА, а також про нерівномірне зростання прищеплених ланцюгів на МІ.

Для з'ясування цього факту було здійснено екстракцію БКП ацетонітрилом, який розчиняє лише ПММА, в апараті Сокслета протягом 30 годин. Дані для екстрагованих зразків, знаходяться в табл. 4.12 у знаменнику. Як видно, з представлених результатів, після промивання молекулярно-вагові характеристики БКП дещо зросли, що вказувало на відокремлення більш низькомолекулярної фракції. ГПХ екстрагованого зразка (рис.2 (В), додаток А) має більш однорідний вигляд у вигляді однієї широкої моди. Вузькі піки зникли, отже вони належали до відмитої фракції. Спираючись на вищевказані міркування та аналіз ГПХ фракціонованого зразку РПММА, було висунуто припущення що неоднорідність досліджуваного БКП обумовлена наявністю фракції термopolімера. На підставі швидкості термopolімеризації ММА в цих умовах була розрахована кількість термopolімера ($W_{\text{розр}}$), яка задовільно співпадає з кількістю полімера, відокремленого екстракцією ($W_{\text{експ}}$) (табл. 4.14).

Таблиця 4.14.

Розрахована та експериментально знайдена кількість термополімеру ПММА, що утворюється в ході щеплення на МІ.

Познач. ПС-блок- ПММА	4.1-пмма-5	4.1-пмма-2	4.1-пмма-1	4.2-пмма-5	4.3-пмма-5
$W_{\text{розн}}, \%$	34	42	55	50	53
$W_{\text{експ}}, \%$	37	52	60	41	58

Механізм дії поліфункціональних МІ на основі ППІ передбачає розклад пероксидних груп з відщепленням малих радикалів, що ініціюють процес з утворенням значної кількості гомополімеру, який збільшує неоднорідність утворених БКП, погіршуючи їх властивості [238]. Такі системи потребують додаткової очистки від домішок гомополімерів. Як показали наші дослідження, МІ β -дикетонатного типу не мають такого недоліку. В ході ініціювання полімерними β -дикетонатами якщо і відбувається відрив асас[•] радикалу, ймовірно він вже є іммобілізованим на полімерній матриці, а збільшені значення показника полідисперсності обумовлені лише прищепленням ланцюгів. Ланцюги ПММА, які не прищепились до МІ, належать термополімеру, який має нижчі М.М., ніж БКП, (як було показано в розд. 4.1) тому після його видалення М.М. БКП дещо збільшуються, але в цілому ця фракція суттєво не впливає на молекулярно-масові показники.

В деяких зразках синтезованих БКП була визначена кількість металу (табл. 4.15). На підставі гравіметричних даних та аналізу вмісту кобальту в МІ та БКП можна зробити висновок, що в ході щеплення не відбувається втрати металу: його кількість в прищепленому кополімері та МІ з урахуванням похибки є рівною. Це також підтверджує висновок про відсутність розкладу металокомплексу в ході ініціювання. Весь метал, наявний в МІ, потрапляє до БКП і саме його кількість обумовлює швидкості прищеплення, а також кількість та довжину прищеплених ланцюгів. Отже варіюючи кількість β -дикетонатних груп за допомогою прийомів, описаних в розділі 3.2, можна певною мірою здійснювати керування структурою макромолекулярних систем, що утворюються, та реалізовувати різноманітні прийоми макромолекулярного дизайну.

Таблиця 4.15.

Вміст кобальту в полістирольних МІ з МГД-Со та блок-кополімерах на їх основі.

Познач. ПС-блок- ПММА	$w_{\text{Со}}^{\text{МІ}},$ $\cdot 10^2,$ %	$w_{\text{Со}}^{\text{БКП}},$ $\cdot 10^2,$ %	$m_{\text{МІ}},$ Г	$m_{\text{БКП}},$ Г	$m_{\text{ПЛ}},$ Г	$m_{\text{Со}}^{\text{МІ}} \cdot 10^3,$ Г	$m_{\text{Со}}^{\text{БКП}} \cdot 10^3,$ Г	$\frac{m_{\text{Со}}^{\text{БКП}}}{m_{\text{Со}}^{\text{МІ}}},$ %
4.4-ПММА-5	47	14	0,160	0,4543	0,2943	0,75	0,64	85
4.5-ПММА-5	19	9	0,225	0,5419	0,3169	0,43	0,49	114
4.6-ПММА-5	7	3	0,150	0,2909	0,1409	0,10	0,09	90

$w_{\text{Со}}^{\text{МІ}}, w_{\text{Со}}^{\text{БКП}}$ - вміст кобальту в МІ та блок-кополімері, відповідно;

$m_{\text{МІ}}, m_{\text{БКП}}, m_{\text{ПЛ}}$ - вага МІ, блок-кополімеру та прищеплених ланцюгів, відповідно.

Вищенаведені дослідження щодо спроможності полімерних β -дикетонатів кобальту до макроініціювання були проведені на прикладі МІ на основі МГД-Со. Проте і полімери на основі некон'югованих хелатів також виявляють подібні властивості. В табл. 4.16 наведені приклади таких МІ, при цьому для іммобілізації використовували як ПС, так і ПММА матриці.

Таблиця 4.16.

Умови синтезу та деякі характеристики МІ β -дикетонатного типу на основі ПС та ПММА.

Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^3,$ моль/л	$T,$ °C	$w_{\text{Со}} \cdot 10^2,$ %	M_N $\cdot 10^{-5}$	M_w $\cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$[\eta]_{\text{МІ}},$ дл/г	Познач. МІ
<i>МІ на основі ПС матриці</i>								
ОД-Со	5,0	85	26	2,10	5,55	2,64	1,56	4.7-пс
ФГД-Со	5,0	85	20	2,65	4,74	2,32	1,41	4.8-пс
АПД-Со	5,0	85	19	1,13	3,11	2,75	0,94	4.9-пс
<i>МІ на основі ПММА матриці</i>								
ФГД-Со	25,0	50	43	1,95	4,30	2,20	-	4.1-пмма
ОД-Со	50,0	70	-	-	-	-	0,87	4.2-пмма
МГД-Со	1,0	70	7	-	-	-	1,85	4.3-пмма

Наведені дані ілюструють, що МІ на основі некон'югованих метало-комплексів забезпечують прищеплення як стиролу так і ММА з утворенням відповідних БКП з хорошими швидкостями (табл. 4.17). При цьому значне збільшення в'язкості утворених продуктів прямо вказує на прищеплення іншого мономеру. Змінюючи природу матриці МІ та бокових ланцюгів можна синтезувати різноманітні прищеплені БКП з розгалуженою будовою, регулюючи кількість того чи іншого блоку в широкому діапазоні.

Таблиця 4.17.

Параметри синтезу прищеплених блок-кополімерів за участю
МІ β -дикетонатного типу.

МІ	$C_{MI}, \%$	$\tau_{пол}, год$	$S_{гр}, \%$	$m_{MI}:m_{ПІЛ}$	$[\eta]_{БКП},$ дл/г	$\frac{[\eta]_{БКП}}{[\eta]_{MI}}$	Познач. БКП
Мономер – ММА, $t = 70^\circ C$ (синтез ПС-блок-ПММА)							
4.7-nc	2	7,0	7,1	1:3	5,46	3,5	4.7-пмма-2
4.8-nc	2	7,0	15,4	1:7	4,63	3,3	4.8-пмма-2
4.9-nc	5	12,7	90,5	1:17	4,46	4,8	4.9-пмма-5
Мономер – Ст, $t = 85^\circ C$ (синтез ПММА-блок-ПС)							
4.1-пмма	5	12,7	79,2	1:15	-	-	4.1-nc-5
4.2-пмма	5	37,0	22,0	1:4	2,28	2,6	4.2-nc-5
4.3-пмма	5	2,8	10,9	1:2	-	-	4.3-nc-5
	2	3,0	10,3	1:5	-	-	4.3-nc-2
	1	6,3	11,4	1:6	2,44	0,8	4.3-nc-1

$m_{MI}:m_{ПІЛ}$ – вагове співвідношення МІ та прищеплених ланцюгів;

Розрахунки основних характеристик прищеплених полімерів, зроблених на основі гравіметричних досліджень (табл. 4.18) показують, що всі закономірності, які були знайдені для полістирольних МІ на основі МГД-Со, зберігаються і для інших МІ β -дикетонатного типу. При цьому природа мономеру, який прищеплюється, відбивається лише на кількісному рівні показників, якісні тенденції від цього фактору не змінюються.

Порівняно з ППІ, МІ β -дикетонатного типу мають ряд переваг – це не лише відсутність гомополімеру при їх використанні. За допомогою ППІ можливо також утворення БКП різної будови від диблокових (типу А-В) до поліблокових (типу А-В-А-В), проте ці полімери матимуть лише лінійну будову. Розподіл пероксидних груп в макромолекулі є статистичним, тому БКП є неоднорідним по типу чергування блоків. Розклад пероксидних груп одночасно призводить до зниження ступеню полімеризації МІ. Часто при конверсіях до 30% ППІ розкладаються повністю. Крім того робота з подібними об'єктами супроводжується низкою експериментальних труднощів, пов'язаних з вибухонебезпечними властивостями поліпероксидів [229].

Таблиця 4.18.

Гравіметричні характеристики синтезу прищеплених БКП, синтезованих на основі МІ β -дикетонатного типу та їх деякі параметри.

Познач. БКП	$m_{Co} \cdot 10^5$, г	m_m , г	m_{MI} , г	$m_{БКП}$, г	$m_{ПЛ}$, г	$\omega_{ПЛ}$, %	$f_{ПЛ}$, %	$m_{ПВ} \cdot 10^2$, г
4.7-нмма-2	0,21	2,030	0,041	0,144	0,103	255	71,8	5,10
4.8-нмма-2	0,19	2,360	0,047	0,364	0,317	672	87,0	13,43
4.9-нмма-5	0,44	0,850	0,045	0,771	0,726	1613	94,2	85,39
4.1-нс-5	0,97	0,824	0,045	0,653	0,608	1352	93,1	73,80
4.2-нс-5	-	0,909	0,050	0,202	0,152	304	75,3	16,74
4.3-нс-5	0,25	3,600	0,144	0,481	0,337	234	70,0	9,34
4.3-нс-2	0,15	3,800	0,076	0,439	0,363	478	82,7	9,55
4.3-нс-1	0,02	3,000	0,030	0,323	0,293	977	90,7	9,77

В огляді літератури було показано, що МІ на основі полівінілацетату та насиченого $Co(acac)_2$ також використовуються для синтезу різноманітних БКП контрольованою радикальною полімеризацією [72, 73]. Проте цей МІ має ряд недоліків: а) для його утворення, окрім металокомплексу потрібно використати додатковий ініціатор; б) його використання обмежене природою мономеру, в якості якого використовують лише вінілацетат; в) його синтез відбувається з низькими швидкостями, а сам МІ має невеликі М.М. Крім того, цей МІ містить тільки одну металокомплексну групу на кінці макромолекули, що дозволяє отримувати лінійні блок-кополімери, які складаються лише з двох блоків, один з яких - полівінілацетат.

МІ на основі ненасичених β -дикетонатів кобальту синтезуються за простими методиками, вони є стійкими за звичайних умов, вибухонебезпечні при роботі, не потребують складного апаратурного устаткування і можуть бути використані без спеціального технічного переобладнання звичайних промислових установок, про що свідчить отримання нами відповідного патенту на виготовлення та використання цих МІ [238].

4.3. Вплив конверсії на активність МІ β-дикетонатного типу

В розділі 4.2. було показано, що полімери, які отримували під дією МГД-Со, у всіх випадках збагачені хелат-мономером (див. табл. 4.8). Це має призводити до вичерпання металокомплексу в ході полімеризації. Тоді зі зростанням конверсії кількість β-дикетонатних груп в макромолекулі має зменшуватися, що буде негативно впливати в подальшому на їх здатність до макроініціювання. Окрім того, збільшення конверсії сприяє ініціюванню хелатними групами, що вже потрапили до ланцюга, тобто використання їх як МІ на наступному етапі буде менш ефективним.

В розд. 4.1. під час синтезу РПММА двостадійним способом було помічено, що виділення МІ на більш пізніх конверсіях знижує їх макроініціюючу активність на наступному етапі щеплення (див. табл. 4.5). Отже цей підрозділ присвячений детальному вивченню впливу конверсії при якій виділено β-дикетонатний МІ, на його подальшу здатність до ініціювання прищеплень [239].

Для цього проводили полімеризацію стиролу у присутності МГД-Со з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л за $t=95^\circ\text{C}$. Продукти виділяли при конверсіях ~ 5, 10, 15, 20 та 25 %. Кінетичні характеристики процесу та вміст металу в отриманих зразках представлені в табл. 4.19, а їх молекулярно-вагові характеристики в табл. 4.20.

Таблиця 4.19.

Залежність середньої швидкості полімеризації стиролу та вмісту кобальту в полімерах, отриманих за участю МГД-Со, відокремлених за різних конверсій.

$$T=95^\circ\text{C}. V_0 = 56,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}). f_{\text{хел}} = 0,62 \cdot 10^{-3}.$$

Познач. МІ	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$	$S_{\text{д}},$ %	$S_{\text{г}},$ %	$w_{\text{Со}}^{\text{МІ}},$ $\cdot 10^2,$ %	$F_{\text{хел}} \cdot 10^3$	$N_{\text{Со}}$
4.5-nc(5 %)	36,2	5,4	4,1	29,0	5,8	7
4.5-nc(10 %)	11,5	10,2	8,2	19,0	3,3	9
4.5-nc(15 %)	11,1	15,3	12,1	20,0	3,5	13
4.5-nc(20 %)	8,6	19,7	17,9	10,0	1,6	*7
4.5-nc(25 %)	5,9	24,9	23,7	9,4	1,4	11

* - розраховано, виходячи зі значення M_{η} , решта – зі значень M_w .

Зі зростанням конверсії швидкість процесу стрімко знижується, що пов'язано з входженням хелатних груп в ланцюг, внаслідок мономерної дії. Це підтверджується вмістом кобальту в полімері. До конверсії 15% відбувається більш суттєве збагачення продуктів вініл- β -дикетонатом. Очевидно, що після цієї конверсії подальше зростання ланцюгів приводить до зменшення вмісту металу, входження МГД-Со в ланцюг майже припиняється, натомість М.М. зростає переважно за рахунок ініціювання групами, які вже увійшли в ланцюг.

М.М. та полідисперсність МІ з конверсією збільшується (табл.4.20), що вказує на утворення бічних ланцюгів і є характерним для полімерів, які отримують за присутності поліфункціональних ініціаторів [229].

Таблиця 4.20.

Молекулярно-вагові характеристики полістирольних МІ з МГД-Со отриманих за різних конверсій. $T=95^{\circ}\text{C}$.

МІ	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_N	$[\eta]_p$, дл/г	$[\eta]_l$, дл/г	g'
4.5-nc(5 %)	1,16	0,23	1,33	5,71	0,51	0,60	0,85
4.5-nc(10 %)	1,79	0,42	2,80	6,68	0,75	1,03	0,55
4.5-nc(15 %)	3,42	0,39	3,82	9,74	1,19	1,29	0,92
4.5-nc(20 %)	4,81	—	—	—	1,52	—	—
4.5-nc(25 %)	6,41	0,58	6,86	11,82	1,87	1,99	0,94

Виходячи зі значень g' -фактору, найбільш розгалуженим є полімер, який утворюється при конверсії 10 % (зразок **4.5-nc(10 %)**). В подальшому зростання ваги молекул відбувається значно швидше, ніж їх числа. Це означає, що основна кількість макромолекул утворюється до конверсії $\sim 10\%$, а потім переважно відбувається зростання маси за рахунок бокових ланцюгів. Саме тому кількість металу в полімері зменшується з конверсією.

На підставі гравіметричних характеристик процесу полімеризації і вмісту металу в вихідній суміші та полімері, була розрахована вага кобальту в полімеризаційній суміші та полімері (табл. 4.21). При конверсії 5 % в полімер входить 27 % кобальту, при $S = 10\%$ ця величина складає 59% в подальшому кількість металу, що входить до МІ, майже не змінюється. Такі дані підтверджують суттєве збагачення полімера хелат-мономером, що було виявлено нами раніше.

Таблиця 4.21.

Гравіметричні характеристики полістирольних МІ на основі МГД-Со та вміст кобальту в полімерах, виділених за різних конверсій.

$$C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. } T = 95^{\circ}\text{C}$$

МІ	$m_{\text{М}}, \text{Г}$	$m_{\text{хел}} \cdot 10^2, \text{Г}$	$m_{\text{П}} \cdot 10^2, \text{Г}$	$w_{\text{Со}}^{\circ} \cdot 10^2, \%$	$w_{\text{Со}}^{\text{МІ}} \cdot 10^2, \%$	$m_{\text{Со}}^{\circ} \cdot 10^3, \text{Г}$	$m_{\text{Со}}^{\text{МІ}} \cdot 10^3, \text{Г}$	$\frac{m_{\text{Со}}^{\text{МІ}}}{m_{\text{Со}}^{\circ}}, \%$
4.5-nc(5 %)	5,437	1,03	16,76	3,3	29,0	1,80	0,49	27
4.5-nc(10 %)	5,890	1,12	58,84	3,2	19,0	1,90	1,12	59
4.5-nc(15 %)	4,530	0,86	49,46	3,3	20,0	1,50	1,10	66
4.5-nc(20 %)	5,437	1,04	102,8	3,2	10,0	1,78	1,03	58
4.5-nc(25 %)	3,624	6,90	77,08	3,0	9,4	1,18	0,72	61

$m_{\text{М}}, m_{\text{хел}}, m_{\text{П}}$ — вага мономеру, хелату, полімеру, відповідно;

$w_{\text{Со}}^{\circ}, w_{\text{Со}}^{\text{МІ}}$ — вагові частки кобальту у вихідній системі та МІ, відповідно;

$m_{\text{Со}}^{\circ}, m_{\text{Со}}^{\text{МІ}}$ — вага кобальту у вихідній системі та МІ, відповідно.

Для більш детального розуміння процесів, які відбуваються з конверсією, та для отримання відомостей про будову отриманих полістиролів з макромолекул видалили метал. При цьому з'ясувалось, що зразок **4.5-nc(5%)** після видалення металу неможливо висадити в спирт. Вірогідно, видалення металу руйнує макромолекули до олігомерних фрагментів, які розчиняються в етанолі. Зразки отримані за конверсій 10 та 25 % (**4.5-nc(10 %)** та **4.5-nc(25 %)**), відокремлені від водної фази, проаналізовані на вміст металу, а також були визначені їх молекулярно-вагові характеристики, наведені в табл. 4.22.

Таблиця 4.22.

Молекулярно-вагові характеристики та вміст металу в зразках **4.5-nc(10 %)** та **4.5-nc(25 %)** до (чисельник) та після (знаменник) видалення металу.

Зразок	$M_{\text{N}} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{w}} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{w}}/M_{\text{N}}$	$[\eta], \text{дл/Г}$	$w_{\text{Со}}^{\text{МІ}} \cdot 10^2, \%$	ГПХ Додаток 3
4.5-nc (10 %)	<u>0,42</u> 0,73	<u>2,80</u> 3,30	<u>6,68</u> 4,52	<u>0,75</u> 0,58	<u>19,00</u> 0,56	<u>А</u> Б
4.5-nc (25 %)	<u>0,58</u> 1,18	<u>6,86</u> 6,83	<u>11,82</u> 7,05	<u>1,87</u> 1,18	<u>9,40</u> 1,11	<u>В</u> Г

Як видно з даних табл. 4.22 повністю видалити весь метал з полімеру не вдалося. В зразку **4.5-nc(10 %)** залишилось $\sim 3\%$ кобальту, зразок **4.5-nc(25 %)** містив біля 12% кобальту від вихідної кількості. Дуже цікавими виявились результати вимірювання молекулярно-вагових характеристик. Після видалення металу М.М. несподівано зростають, при чому більш суттєво це позначається на значеннях M_N . Для зразка **4.5-nc(25 %)** M_N збільшилася вдвічі, тоді як M_w залишилася майже без змін. Це означає, що відокремлення металу змінює кількість макромолекул, при цьому їх вага слабо ($S=10\%$), або зовсім ($S=25\%$) не міняється. Якщо передбачити відривання від основної матриці бокових ланцюгів, то це б мало призводити по-перше, до збільшення в'язкості (молекули ставали би більш лінійними); по-друге повинна збільшуватись полідисперсність. З даних, представлених в табл.4.22 можна бачити, що це не відповідає отриманим результатам.

Зміни в значенні M_N не залежать від конверсії: в обох випадках вона збільшується на $\sim 30\%$. Шляхом моделювання різних варіантів розкладу розгалужених макромолекул з прищепленими ланцюгами було знайдено, що зростання обох М.М. при умові значно більшого збільшення M_N порівняно з M_w , відповідає випадку, коли частина макромолекул з невеликими М.М. руйнується повністю. І це мають бути не прищеплені ланцюги, а окремі макромолекули. Зникнення хелатних груп приводить до зменшення характеристичної в'язкості на 23% для $S=10\%$ та на 36% для $S=25\%$.

Схематична будова МІ β -дикетонатного типу зображена на рис. 4.7. Спираючись на вищевикладені результати можна припустити, що на початку полімеризації при конверсіях не більше 5% утворюються макромолекули з невеликою М.М. за рахунок кополімеризації стиролу та вініл- β -дикетонату (структура А, рис. 4.7). Вони містять до 50% хелату від взятого для полімеризації. Тому на кінетичних кривих після конверсії 5% спостерігається суттєве зниження швидкості процесу, внаслідок іммобілізації ініціатора. Зі зростанням конверсії до 10% нарощується кількість полістирольної матриці за рахунок ініціювання β -дикетонатними групами (атоми кобальту, які прийняли участь в ініціюванні позначені зеленим кольором). Як показали дані аналізу на метал, до конверсій $\sim 15\%$ МГД-Со входить в ланцюг за рахунок кополімеризації. Потім починається

зростання ваги переважно за рахунок збільшення довжини ланцюгів, а не їх кількості. При конверсіях 20-25 % майже всі, здатні до ініціювання групи, вже відпрацьовують, а у ланцюгів, що утворилися раніше, довжина сильно зростає. На гель-хроматограмі зразка **4.5-nc(25 %)** (додаток А, рис. 3, ГПХ (В)) видно, як суттєво знижується площа низькомолекулярних «хвостів», порівняно зі зразком **4.5-nc(10 %)** (додаток А, рис.3, ГПХ (А)). А після видалення металу ця фракція геть зникає у обох полімерів (додаток А, рис. 3 ГПХ (Б), (Г)).

Видалення металу приводить не лише до відокремлення бічних ланцюгів, а й до руйнації будови основного ланцюга (А) (рис. 4.7), макромолекули якого за рахунок значної кількості кобальту, координують навколо себе інші полімерні молекули, утворюючи псевдосітчасту будову. Тому фактична кількість молекул збільшується, а їх вага змінюється мало, особливо у випадку (В), бо внесок (А) в загальну молекулярну масу малий, порівняно з довгими бічними ланцюгами. Проте розклад молекул (А) руйнує псевдосітку, що приводить до зменшення в'язкості та полідисперсності МІ.

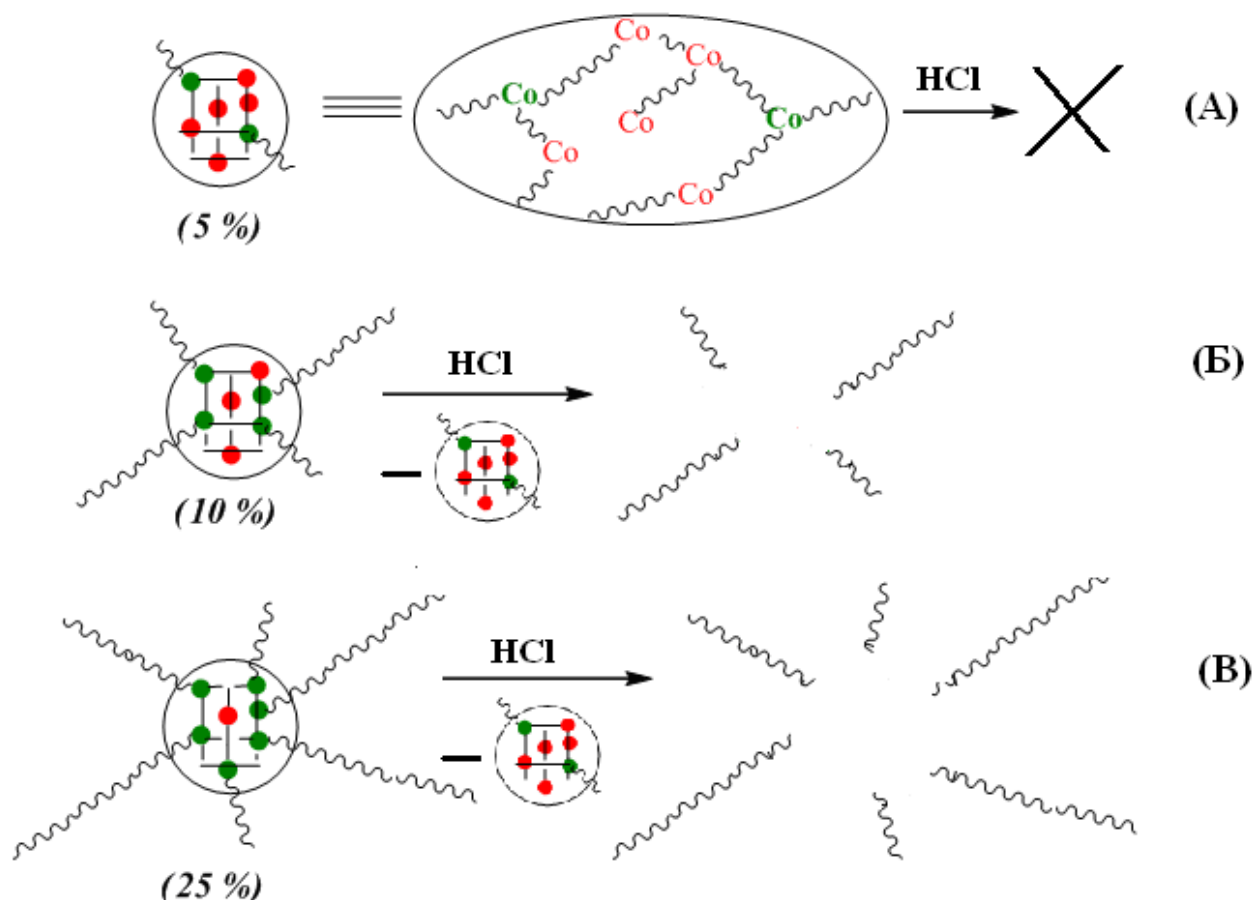


Рис.4.7. Схематичне зображення будови β-дикетонатних МІ за різних конверсій.

Відповідно до цих міркувань, зі зростанням конверсії буде суттєво зменшуватись кількість «активних» β -дикетонатних груп (на рис. 4.7 позначені червоним кольором), які здатні прищеплювати ланцюги іншого мономера на другій стадії. Для підтвердження цього висновку МІ, отримані при різних конверсіях використали для прищепленої полімеризації ММА. Кінетичні параметри процесу представлені в табл. 4.23.

Кінетичні дані по отриманню прищеплених БКП підтверджують висновки, зроблені на підставі попередніх експериментів. Найбільші швидкості у вторинному ініціюванні забезпечують МІ, отримані при невеликих конверсіях (до 10 %). Після конверсії 15 % ефективність β -дикетонатних МІ значно зменшується. V_o та V_{cp} мають однакові значення. Слід зауважити, що на кінетичні параметри впливатиме не лише кількість ініціюючих груп, а і стеричний фактор. Просторова доступність хелатних фрагментів обмежується зі зростанням конверсії внаслідок збільшення молекулярної маси МІ. Інші особливості процесу: зменшення інгібіруючої дії, наявність індукційних періодів та гетерофазності проявляються так само, як і при ініціюванні МІ, отриманих за різних концентрацій МГД-Со, вони описані в попередньому підрозділі.

Таблиця 4.23.

Кінетичні параметри прищеплення ММА на полістирольні МІ, що містять МГД-Со, які отримали за різних конверсій. $C_{MI} = 5 \%$. $T = 70^\circ C$

МІ	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·с)	S_d , %	S_g , %	τ_{ind} , хв	$*S_{gf}$, %	$w_{Co}^{БКП}$, $\cdot 10^2$, %	Познач. БКП
4.5-nc(5 %)	25,1	19,4	11,2	10,4	5	4,7	7,0	4.10-нмма-5
4.5-nc(10 %)	13,5	12,0	9,9	8,1	8	0,8	4,7	4.11-нмма-5
4.5-nc(15 %)	5,9	5,9	9,3	9,0	30	1,8	4,2	4.12-нмма-5
4.5-nc(20 %)	5,9	5,9	9,3	7,8	88	1,8	2,7	4.13-нмма-5
4.5-nc(25 %)	6,6	5,9	9,0	7,1	24	1,5	2,7	4.14-нмма-5

В табл. 4.24 представлені молекулярно-вагові характеристики отриманих БКП. Значення характеристичної в'язкості БКП вдвічі збільшуються порівняно з МІ. М.М. та показники полідисперсності також збільшуються, проте лінійної

залежності від конверсії МІ не спостерігається. Для зразка БКП 4.11-пмма-5 M_N не змінюється в порівнянні з МІ, хоча M_w зростає майже вдвічі. Вочевидь, прищеплення ланцюгів на цей МІ відбувається найбільш активно. Цьому сприяє значна кількість β -дикетонатних груп в МІ і його відносно невелика в'язкість.

Таблиця 4.24.

Молекулярно-вагові характеристики прищеплених ПС-блок-ПММА, синтезованих за участю β -дикетонатних МІ, що отримали за різних конверсій.

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 $\cdot 10^{-5}$	$M_N^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-4}$	$M_w^{\text{ПЛ}}$ $\cdot 10^{-5}$
4.10-пмма-5	1,17	0,54	4,76	8,81	2,3	0,31	3,43	0,44	0,49
4.11-пмма-5	2,29	0,58	6,04	10,44	3,1	0,16	3,24	0,18	0,36
4.12-пмма-5	2,95	0,69	8,87	12,85	2,5	0,30	5,05	0,23	0,39
4.13-пмма-5	3,10	-	-	-	2,0	-	-	-	-
4.14-пмма-5	3,29	1,03	8,42	8,14	1,8	0,45	1,59	0,50	0,17

Розрахунок середньої довжини одного прищепленого ланцюга показує, що утворюються гребінкоподібні полімери, бокові щеплення за масою на порядок менші за масу відповідного МІ. Найменшу довжину щеплень має зразок БКЛ, отриманого за допомогою МІ з найбільшою конверсією. Очевидно, що не тільки за кінетичними даними, а й за молекулярно-ваговими параметрами, цей МІ виявляє найменшу ініціюючу дію, бо на момент виділення більшість β -дикетонатних груп вже спрацювала, прищеплюючи ланцюги ПС. Отже і в'язкість для нього змінилася найменше від усіх. До того ж показник полідисперсності у нього менший за МІ, бо внаслідок щеплення, або передачі ланцюга, яка в цьому випадку буде найбільшою, відбувається «вирівнювання» будови макромолекул. M_w цього БКП найменше виросла в порівнянні з його МІ.

Зменшення вмісту металу в БКП при зростанні конверсії МІ (див. табл.4.19) може свідчити про те, що внаслідок прищеплення до МІ не відбувається втрати металу. Такий висновок вже був засвідчений в розділі 4.2. Для додаткової перевірки цього твердження на підставі гравіметричних характеристик процесу щеплення була розрахована кількість кобальту в полімері та вихідній суміші (табл. 4.25). Результати підтвердили, що і в цьому випадку майже весь кобальт з

МІ потрапляє до БКП. Відсутність 100 % вмісту пов'язане з неминучими втратами частини продукту при дворазовому переосажденні.

Таблиця 4.25.

Гравіметричні характеристики прищепленої полімеризації ММА за участю МІ, що отримали за різних конверсій.

БКП	m_M , г	m_{MI} , г	$m_{БКП}$, г	$w_{Co}^{MI} \cdot 10^2$, %	$w_{Co}^{БКП} \cdot 10^2$, %	$m_{Co}^{MI} \cdot 10^4$, г	$m_{Co}^{БКП} \cdot 10^4$, г	$\frac{m_{Co}^{БКП}}{m_{Co}^{MI}}$, %
4.10-пмма-5	1,89	0,0666	0,2630	29,0	7,0	1,93	1,84	95
4.11-пмма-5	4,73	0,1666	0,6254	19,0	4,7	3,16	2,94	93
4.12-пмма-5	1,89	0,0666	0,2368	20,0	4,2	1,33	1,00	75
4.13-пмма-5	1,89	0,0666	0,2132	10,0	2,7	0,59	0,57	97
4.14-пмма-5	2,36	0,0833	0,2522	9,4	2,7	0,66	0,61	92

Користуючись значеннями m_M , m_{MI} , $m_{БКП}$ були проведені розрахунки параметрів $\omega_{ПЛ}$, $f_{ПЛ}$, які характеризують процес щеплення. З графічного зображення, представленого на рис. 4.8, можна бачити, що і ступінь і ефективність прищеплення зі збільшенням конверсії закономірно зменшуються, додатково підтверджує вищезроблений висновок про зменшення активності МІ з конверсією.

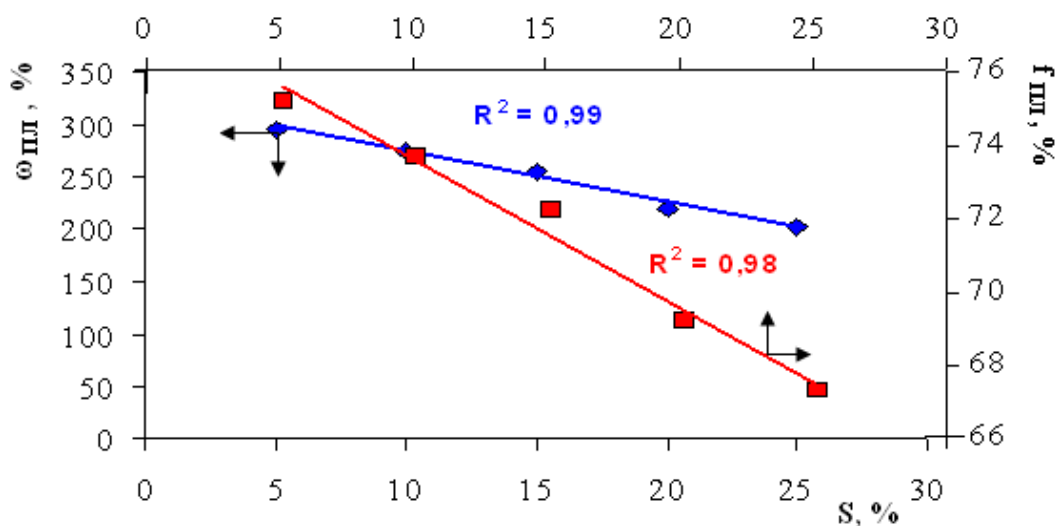


Рис. 4.8. Графічні залежності ступеню прищеплення ($\omega_{ПЛ}$) (синій колір) та ефективності прищеплення ($f_{ПЛ}$) (червоний колір) ПММА від конверсії, при якій був виділений МІ. $S_{MI} = 5$ %. $T=70^\circ\text{C}$.

Отже, з результатів досліджень цього розділу можна зробити висновок, що при використанні β -дикетонатних МІ важливим є не тільки кількість металохелатних фрагментів в макромолекулі, а і конверсія, за якої вони були віділені на етапі синтезу.

Для підтвердження утворення блок-кополімерів на основі МІ β -дикетонатного типу був використаний метод ІЧ-спектроскопії. На рис. 4.9. зображені ІЧ спектри МІ **4.1-пс** (спектр 1) та БКП на його основі **4.1-пмма-5** (спектр 2). З представлених ІЧ спектрів видно, що БКП має як смуги, характерні для полістирольного МІ (валентні коливання $C=C$: 1601, 1583, 1493, 1453 cm^{-1} ; деформаційні коливання $=C-H$ та $C=C$: 751, 698 cm^{-1}) так і смуги ПММА (валентні коливання $C=O$ 1732 cm^{-1} ; валентні коливання $-C-O-C$: дублети 1271, 1242 cm^{-1} та 1192, 1152 cm^{-1}).

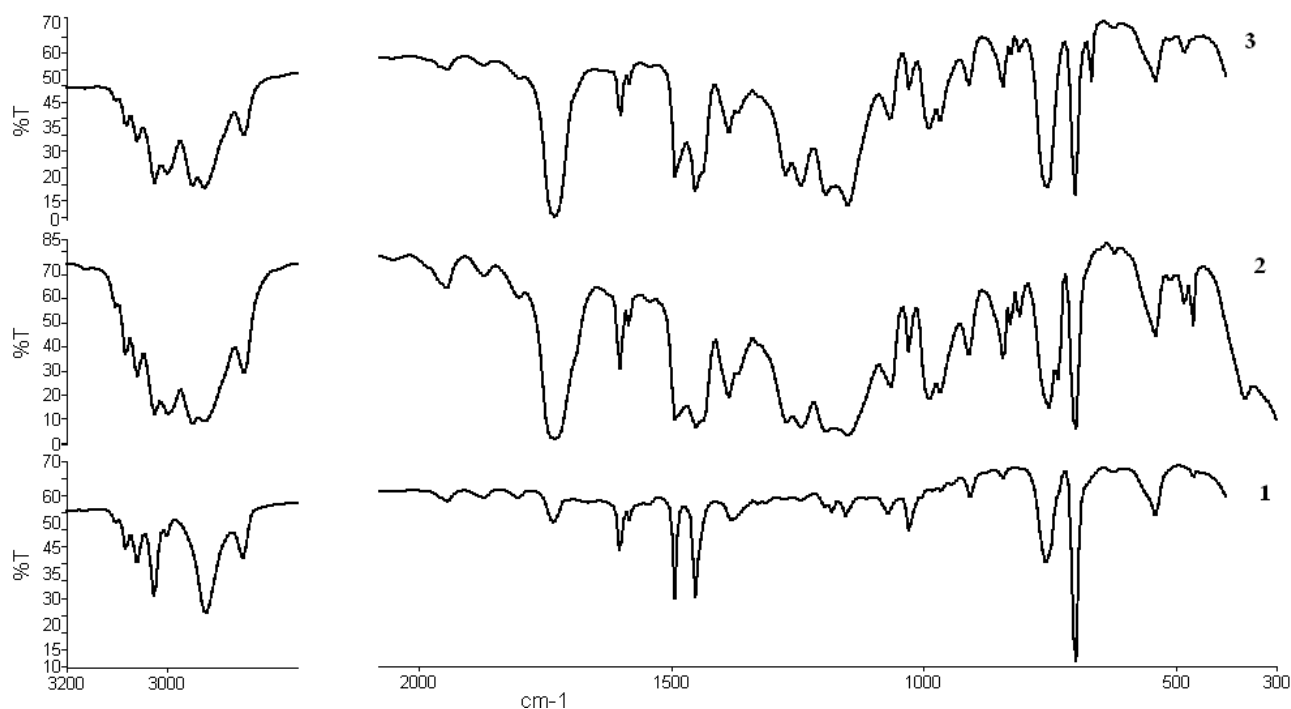


Рис. 4.9. ІЧ спектри: **1** – МІ **4.1-пс**; **2** – БКП **4.1-пмма-5**;
3 – суміш ПС+ПММА.

Згідно результатів, наведених в табл. 4.13, вагове співвідношення МІ та прищеплених блоків складає, відповідно, 40:60. В розчині толуену була зроблена суміш, яка містила 40 % ПС та 60 % ПММА, синтезованих за подібних умов з використанням як ініціатора ПБ. З цієї суміші було виготовлено плівку, ІЧ спектр якої також зображений на рис. 4.9 (спектр 3). Порівняння спектру БКП ПС-*пр*-ПММА та звичайної суміші ПС+ПММА при однакових співвідношеннях свідчить

про те, що не дивлячись на однакове положення основних валентних смуг колювання, на яку впливає лише якісний склад, існують деякі відмінності в їх ІЧ спектрах, які пов'язані з різницею в будові цих систем, обумовлену, вочевидь, процесом прищеплення.

4.4. Висновки до четвертого розділу

В цьому розділі було показано, що ПС та ПММА, які модифіковані β -дикетонатами металів можуть бути застосовані як МІ для подальшого прищеплення того самого або іншого мономеру, що відкриває широкі перспективи для архітектурного дизайну макромолекул. Розташування хелатних груп не тільки на кінцях ланцюгів, як це відбувається у випадку $\text{Co}(\text{acac})_2$, а і в середині макромолекули дає змогу синтезувати прищеплені гомо- та блок-кополімери розгалуженої будови з регульованою кількістю щеплень. При використанні для подібних цілей насиченого аналога можна отримувати лише лінійні блок-кополімери з кількістю блоків не більше двох, що суттєво обмежує використання таких МІ.

Вперше застосований системний підхід до вивчення МІ β -дикетонатного типу: досліджено вплив різних факторів на кількість та довжину прищеплених ланцюгів, знайдені оптимальні умови для підвищення їх ефективності. На підставі досліджень процесів прищеплення отримані факти, що дозволяють припустити механізм дії мономерних хелатів. Показано, що фіксація β -дикетонатних груп на матриці дозволяє суттєво знизити інгібуючу складову поліфункціональної дії в радикальних процесах.

Макромолекули, що містять розгалуження, можна отримувати як в одну стадію, використавши ненасичений β -дикетонат як інімер, і проводячи процес до глибоких конверсій, так і в дві стадії, окремо віділивши β -дикетонатний МІ та додавши його до того самого або іншого мономеру. Таким пройомом можна регулювати молекулярно-вагові характеристики. М.М. РПММА, отриманого за допомогою β -дикетонатних МІ, може сягати мільйонних значень. Довжина прищеплених ланцюгів може регулюватися кількістю металовмісних центрів:

мала кількість ініціюючих фрагментів обумовлює довжину щеплення, співставну з довжиною ланцюга МІ, і навпаки: значний вміст металу в МІ приводить до отримання макромолекул гребенеподібної будови.

Осередками ініціювання є β -дикетонатні фрагменти, про що свідчить прямолінійна залежність швидкості процесу і ступеню прищеплення від вмісту металу у вихідній суміші. Ефективність прищеплення збільшується при зниженні вмісту МІ, що пов'язано зі зменшенням в'язкості системи і, відповідно, стеричних перешкод для дифузії мономеру до ініціюючих центрів.

Під час синтезу β -дикетонатного МІ на початковому етапі відбувається суттєве збагачення полімера хелатними групами (до $S < 15\%$), тому в подальшому зростання макромолекули відбувається переважно приєднанням основного мономеру, в тому числі і за рахунок часткового макроініціювання. Показано, що для забезпечення кращої макроініціюючої здатності, необхідно виділяти МІ при невеликих конверсіях. Нерівномірний розподіл ініціюючих центрів в полімері та втрата активності частини хелатних груп на етапі синтезу, є основними недоліками при отриманні β -дикетонатних МІ методом кополімеризації.

На підставі аналізу ГПХ та результатів фракціонування зроблено висновок про відсутність низькомолекулярних домішок гомополімеру в прищеплених зразках, що свідчить про ініціювання лише полімерними ланцюгами без розкладання β -дикетонату. Кількість металу в вихідному МІ дорівнює відповідному показнику в прищепленому полімері, що також доводить справедливості цього висновку.

При застосуванні біметалевих МІ їх поведінка в радикальній полімеризації є подібною до суміші мономерних хелатів: збільшення вмісту більш активного металокомплексу в МІ пришвидшує процес.

РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ ХЕЛАТІВ β-ДИКЕТОНАТНОГО ТИПУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЯК МАКРОІНІЦІАТОРІВ

Як було зазначено в огляді літератури (див. розд. 1.2), на процес комплексоутворення полімерними лігандами впливає велика кількість чинників, а саме: кількість та густина розташування хелатуючих груп («ефект сусіда»), конформація ланцюга тощо. Для ММЛ β-дикетонного типу велику роль відіграє кількість єнольної форми, яка суттєво зменшується при іммобілізації βd. Кетонна форма, також може утворювати металокомплекси, але в цьому випадку вони будуть мати нехелатну будову, що відбиватиметься на їх властивостях, зокрема на активності при макроініціюванні. Крім того, наявність у самої полімерної матриці функціональних груп, здатних до зв'язування з сіллю металу тим чи іншим способом, також приводить до входження металу в полімер, але характер зв'язку буде зовсім іншим. Тому, на відміну від методу кополімеризації, де можна чітко стверджувати, що кількість металу в полімері відповідає кількості β-дикетонатних фрагментів хелатного типу, в методі комплексоутворення вміст металу буде адитивною величиною будь-яких взаємодій, що призводять до входження цього металу в макромолекулу. В цьому полягає особливість і головний недолік даного методу. Проте, якщо певні властивості металовмісного полімеру залежать лише від наявності та кількості атомів металу і неважливо, яким чином він пов'язаний з матрицею (наприклад термічні властивості, бактерицидна дія тощо), метод комплексоутворення може забезпечити значно більший вміст металу порівняно з методом кополімеризації.

Оскільки, як буде показано в цьому розділі, лише хелатні форми β-дикетонату, що іммобілізовані на полімері, здатні до ініціювання прищепленої (ко)полімеризації, то ж дослідження макроініціюючої активності таких МВП є зручним напівкількісним методом визначення вмісту β-дикетонатних фрагментів металохелатного типу.

5.1. Особливості комплексоутворення іммобілізованими β -дикетонами в різних розчинниках

5.1.1. Дослідження комплексоутворення кополімерних β -дикетонів з солями металів у розчині ДМФА.

Для досліджень, як ММЛ обрали кополімери стиролу та ММА з ненасиченими β -дикетонами МГД та ФГД, кінетичні умови синтезу та молекулярно-вагові характеристики яких представлені в табл.5.1 [240].

Таблиця 5.1

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	Вініловий мономер (ВМ)	Об'ємне співвідн. $\beta\text{d}:\text{ВМ}$	$V_o \cdot 10^5$ 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	стирол	1:5	16,4	0,31	1,35	4,41	0,38	ПС:МГД (1:5)
	ММА		3,4	0,19	1,25	6,58	0,21	ПММА:МГД (1:5)
ФГД	ММА	1:2	*66,6	0,24	1,05	4,47	0,77	ПММА:ФГД (1:2)
	стирол		15,0	0,38	0,85	2,26	-	-

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

Молекулярно-вагові характеристики свідчать, що для МГД інгібуюча дія при його кополімеризації з ММА є значно сильнішою порівняно зі стиролом, що вже було зазначено у розд. 3.2 і при кополімеризації з його хелатами [208, 209]. При цьому видно, що найбільша різниця спостерігається у значеннях M_N . У випадку ММА вона майже в два рази менша (відповідно, кількість молекул більша), що може вказувати на значну кількість ланцюгів з відносно невеликими М.М. Це підтверджується і значеннями $[\eta]$, які суттєво різняться при близьких значеннях M_w . Аналогічні результати бачимо і для ФГД, хоча швидкість кополімеризації в цьому випадку не зменшена, проте полідисперсність так само для ММА у два рази вища.

Оскільки подальші дослідження проводили здебільшого на зразках, що містять МГД, для них провели ідентифікацію, використавши ІЧ- та ^1H ЯМР спектроскопію.

Спектр ^1H ЯМР зразка ПС:МГД (1:5) має складну форму сигналів в області 1,0-2,0 ppm, що обумовлено внесками сигналів $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CH}_3$ груп МГД в полімерний ланцюг (*рис. 1, додаток Б*). В спектрі також присутні сигнали $-\text{CH}_3$ групи (0,2-0,6 ppm), що входить до складу цього β -дикетону, а також сигнал низької інтенсивності $\sim 11,5$ ppm, який належить $-\text{OH}$ групам єнолу. Зазвичай, він знаходиться в області $\sim 15,0$ -16,0 ppm [43]. Зміщення сигналу, вірогідніше за все, відбувається внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків єнольного протону з розчинником (з $-\text{S}=\text{O}$ групами DMSO). Така взаємодія приводить до екранування протонів і зсуву їх сигналів в бік сильного поля. Впливом полярного розчинника можна пояснити і невелику кількість єнольної форми в кополімері (13%) [241]. Сигнали γ -метиленової групи, які для β -дикетонів знаходяться в області $\sim 3,6$ ppm, а також метинових протонів єнольної форми ($\sim 5,5$ ppm) не проявляються, внаслідок їх малої інтенсивності.

Також були досліджені ІЧ спектри цього кополімеру (*рис. 2, додаток Б*). Коливання єнольної хелатної структури ($\nu_{\text{C}=\text{O}} + \nu_{\text{C}=\text{C}}$) знаходяться у вигляді широкої смуги в області 1640 - 1535 cm^{-1} [242], і хоча вони маскуються смугами полістирольної матриці, видно, що на спектрі кополімеру (*спектр 2*) смуга, що має максимум при 1602 cm^{-1} значно розширена порівняно зі звичайним полістиролом, який синтезували за відсутності МГД (*спектр 1*). Також фіксується наявність смуг, що відповідають $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ при 1273 та 1223 cm^{-1} , які відповідають *транс*- та *цис*-єнолу. Певні зміни можна спостерігати і в смугах полістирольної матриці. Значно знижується інтенсивність скелетних валентних коливань ароматичного циклу (смуги 1601 , 1583 , 1494 , 1453 cm^{-1}) та смуги 757 cm^{-1} , яка відповідає неплоским деформаційним коливанням C-H груп бензенового кільця. До того ж вона розщеплюється на дублет: 757 та 732 cm^{-1} . Відомо, що π -електронні системи (аром. сполуки, алкени, алкіни) є слабкими акцепторами водневого зв'язку [213]. Взаємодія $-\text{OH}$ груп з кільцем приводить до розщеплення

смуги 750 см^{-1} на дві. Так, наприклад подібне явище спостерігали для *цис*-форми фенілпропенілкарбінолу та стирилметилкарбінолу [243]. З цього можна зробити висновок, що β -дикетонатні групи в енольній формі взаємодіють з кільцем (рис. 5.1, структура (А)). Наявність дикето- форми МГД підтверджується смугою 1728 , а смугу 1699 см^{-1} відносять до валентній коливань $\text{C}=\text{O}$ в транс-енолі [244].

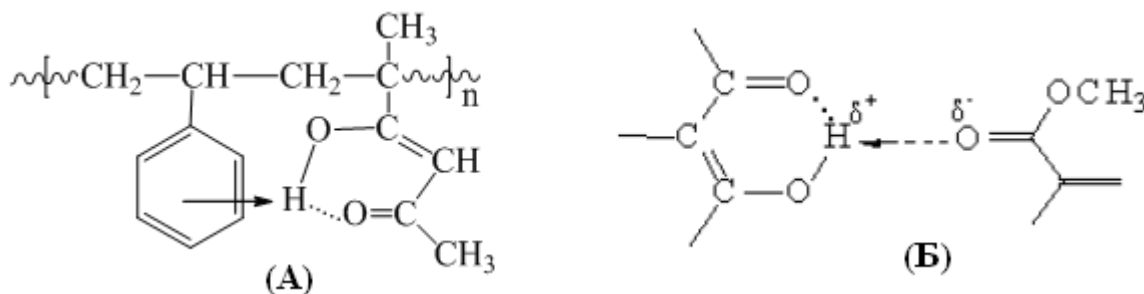


Рис. 5.1. Схематичне зображення взаємодії функціональних груп полімерних матриць з енольною формою β d.

В ІЧ-спектрі кополімеру ПММА:МГД (1:5) (рис.3, додаток Б) спостерігали появу нових смуг енольного циклу: з максимумом $\sim 1606\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}} + \nu_{\text{C}=\text{C}}$) та смуги з невеликою інтенсивністю при 780 см^{-1} , яка притаманна γ ($=\text{CH}$) [242]. Крім того при $\sim 3280\text{ см}^{-1}$ (на ІЧ не зображена) присутня широка смуга коливань низької інтенсивності, що відповідає ν_{OH} , які беруть участь у формуванні міжмолекулярних зв'язків. Наявність дикетонної форми за ІЧ спектром встановити не можна, оскільки цьому заважає інтенсивна смуга $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ПММА. Загалом, наявність в МГД та ММА схожих зв'язків, приводить до маскування смуг β -дикетону смугами ПММА, що робить метод ІЧ спектроскопії не дуже зручним для більш детального дослідження структури кополімера.

Аналіз ^1H ЯМР спектру цього кополімеру (рис. 4, додаток Б) виявив сигнал енольних протонів ($15,94\text{ ppm}$), а також протонів метинової групи, які проявляються дублетом, внаслідок енол-енольної таутомерії ($5,62$ та $5,56\text{ ppm}$) [245]. Цікавим виявився той факт, що сигналів CH_3 -групи дикетонної форми, який знаходиться $\sim 2,2\text{ ppm}$, взагалі не виявлений, присутній лише сигнал метильної групи енольного фрагмента ($2,05\text{ ppm}$). Факт відсутності дикарбонільної форми в кополімері з ПММА може бути пов'язаний значною стабілізацією енольної

форми радикала МГД комплексоутворенням з $-C=O$ групою ММА при синтезі кополімеру та подальшої стабілізації в продукті з тієї ж самої причини (рис. 5.1, структура (Б)).

Комплексоутворення полімерними лігандами найбільш повно відбувається у випадку гомогенної реакції, коли обидва компоненти і ММЛ і сіль металу розчинні в одному і тому ж розчиннику. Як відомо не всі солі здатні розчинятися в органічних розчинниках, крім того природа полімерної матриці також вносить свої обмеження. Тож оцінюючи умови комплексоутворення за цим фактором, спочатку нами було обрано ДМФА. Він є найбільш універсальним розчинником для цих цілей, оскільки здатен розчиняти як ПС, так і ПММА, а більшість солей перехідних металів легко в ньому розчиняються, утворюючи аддукти.

До розчинів вищенаведених ММЛ в ДМФА додавали розчини солей кобальту (II) та мангану (II) в цьому ж розчиннику. Деякі характеристики продуктів, які при цьому утворились наведені в табл.5.2.

При комплексоутворенні ММЛ в ДМФА відбувається певне фракціонування отриманих продуктів. При цьому у випадку застосування більш концентрованого розчину макроліганду (3%) основна фракція (зразок **5-пс-1**), є нерозчинною в ДМФА, хоча вона містить всього лише 1% кобальту. Фракція, яка осаджується в етанолі, містить ~15% металу та має рожевий колір (зразок **5-пс-2**). При застосуванні в тих же умовах більш розведеного розчину кополімеру (1%) співвідношення цих фракцій значно змінюється, тут переважає друга фракція (зразок **5-пс-3**), її вміст складає 80%, проте вона є настільки низькомолекулярною, що частково розчиняється навіть в етанолі.

ММЛ на основі ПММА матриці, утворює, як основну, «рожеву» фракцію (зразок **5-пмма-2**), навіть при використанні концентрованого розчину кополімеру. Вміст металу в ній також в 3,5 рази переважає над вмістом «зеленої» фракції.

Відомо, що для октаедричних комплексів $Co(II)$ в видимій області спектра спостерігається лише одна смуга, яка відповідає переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ [246]. Вона знаходиться в області ~500 нм та обумовлює рожеве забарвлення октаедричних комплексів кобальту. У тетраедричних сполуках $Co(II)$ в області

600-700 нм можна спостерігати перехід $^4A \rightarrow ^4T_1(P)$, який надає комплексам характерне синє-зелене забарвлення. Дійсно, в ЕСП «зеленої» фракції спостерігається триплет з максимумом 661,9 нм, а для «рожевої» - максимум поглинання знаходиться при 460,2 нм (рис.5.2). Ці данні дозволяють стверджувати, що більша частина металокомплексних вузлів у випадку високомолекулярної фракції знаходиться у тетраедричному оточенні, а низькомолекулярні ММХ – мають октаедричну будову.

Таблиця 5.2.

Параметри синтезу та деякі характеристики ММХ β -дикетонатного типу, утворених в розчинах ДМФА. $T=25^\circ\text{C}$. Час реакції 30 хв.

ММЛ	$C_{\text{ММЛ}}, \%$	Сіль ($C_{\text{соли}}, \text{моль/л}$)	Вихід, %		Колір	Розчин. в ДМФА	$w_{\text{Мт}}, \%$	Умовне познач.
			по фракціях	загальний				
ПС:МГД (1:5)	3	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,67)	95,0	99,2	зел.	-	1,04	5-пс-1
			5,0		рож.	+	14,45	5-пс-2
	1	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02)	20,0	98,7	зел.	+	1,25	5-пс-3
			80,0		рож.	+	-	5-пс-4
		$^1\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,09)	-	91,4	рож.	-	2,50	5-пс-5
ПММА:МГД (1:5)	3	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,67)	24,0	78,0	зел.	-	0,20	5-пмма-1
			76,0		рож.	+	0,70	5-пмма-2
	3	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,07)	-	28,0	зел.	-	0,35	5-пмма-3
	1	$^2\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,67)	-	78,0	рож.	-	0,64	5-пмма-4
	3	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,17)	-	72,4	кор.	-	2,20	5-пмма-5
		$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,34)	-		кор.	-	8,57	5-пмма-6
		$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,07)	22	62,0	кор.	-	4,26	5-пмма-7
			78		кор.	+	2,61	5-пмма-8
ПММА:ФГД (1:2)	3	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,67)	-	3 56,0	зел.	-	0,24	5-пмма-9
			-	54,0	зел	-	0,23	5-пмма-10

¹ – використовували розчин солі у воді; ² – до р-ну солі додавали р-н полімеру;

³ – розчинник – ацетон.

Не менш цікавими виявилися результати молекулярно-масових характеристик цих фракцій, які наведені в табл. 5.3 та свідчать про те, що в ході комплексоутворення з CoCl_2 , дійсно відбувається фракціонування вихідного ММЛ. «Зелена» фракція (**5-nc-1**) представляє собою високомолекулярну частину полімеру з молекулярними масами, більшими за вихідний макроліганд на 30%. При цьому зменшується показник полідисперсності, бо продукти становляться більш однорідними за рахунок виділення низькомолекулярного «рожевого» (**5-nc-2**) продукту в окрему фракцію, яка має на порядок нижчі молекулярні маси порівняно з ММЛ.

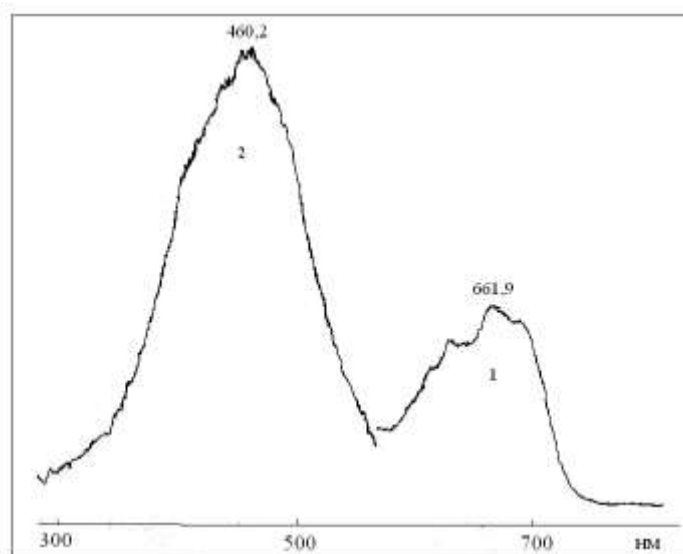


Рис.5.2. Електронні спектри поглинання
ММХ: 1- **5-nc-1** ($A=0,79$); 2- **5-nc-2** ($A=0,19$).

Таблиця 5.3.

Молекулярно-вагові характеристики деяких ММХ β -дикетонного типу.

ММХ	$M_N \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_N}$	$[\eta]$, дл/г	N_{Co}
5-nc-1	0,54	1,75	3,24	0,54	31
5-nc-2	0,097	0,17	1,75	-	42
5-нма-9	0,26	1,01	3,88	0,11	4

Дослідження молекулярних мас також дозволили зрозуміти різну геометрію координаційних вузлів. Для менш просторово навантажених низькомолекулярних комплексів є можливим утворення октаедрів, тоді як стерично ускладнені молекули з великою молекулярною масою можуть об'єднуватися лише в тетраедричні структури.

За даними M_w та вмісту металу в полімері, можна бачити, що обидві фракції полістирольного зразку містять велику кількість атомів кобальту в одній макромолекулі, тоді, як зразок на ПММА матриці містить всього 4 металовмісних фрагменти. Цей зразок був отриманий на основі ФГД з використанням ацетону як розчинника. Як видно з даних табл.5.2 вміст металу в цьому зразку майже не відрізняється від його аналога, що отримали в ДМФА (зразок *5-пмма-10*).

Для визначення причини такої поведінки ММЛ в розчині ДМФА був зареєстрований ІЧ-спектр плівки ПС:МГД (1:5), яку одержали з цього розчинника (рис. 5, додаток Б, спектр човного кольору). Його порівнювали з відповідним ІЧ спектром плівки, що одержували з толуена (рис.5, додаток Б, спектр чорного кольору). При аналізі ІЧ спектру полімерної плівки з ДМФА спостерігали такі зміни: а) смуга, яка належить $\nu_{C=O}$ в *транс*-єнолі змістилася на -17 см^{-1} ($1699 \rightarrow 1682\text{ см}^{-1}$), при цьому смуга дикетоформи (1728 см^{-1}) не змінила свого положення; б) смуга, яка містить окрім полістирольних коливань, $\nu_{C=O+ C=C}$ *цис*-єнольного цикла, значно розширилася; смуга ν_{C-OH} також зсунулася на -8 см^{-1} . Такі зміни вказують на сильну сольватацію єнольних груп кополімеру за рахунок утворення водневих зв'язків з карбонільною групою ДМФА. При цьому дикетоформа не сольватується. Конкурентна взаємодія $-OH$ груп з ДМФА приводить до послаблення їх взаємодії з бензеновими кільцями (як менш слабкими акцепторами водневих зв'язків), що приводить до збільшення інтенсивності смуги позаплощинних коливань C-H кільця (750 см^{-1}) та відсутності її розщеплення.

Отже, враховуючи вищенаведене, можна констатувати, що використання ДМФА, як розчинника при синтезі ММХ є недоцільним. Він не тільки приводить до збільшення кількості кетоформи в кополімері (як сильнополярний розчинник з великим значенням $\epsilon = 36,7$ [213]), а й сольватує єнольні групи, що відповідальні за утворення металохелатних фрагментів.

Як відомо, значна частина солей перехідних металів в розчинниках знаходяться у вигляді сольватокмплесів [247]. В більшості експериментів нами було використано насичений розчин кобальт(II) хлориду в ДМФА ($C_{\text{солі}} = 0,67$ моль/л). З кобальту(II) хлоридом в насиченому розчині ДМФА утворює сольват $CoCl_2 \cdot 2\text{ДМФА}$, який має тетраедричну будову координаційного вузла [248]. Подальша реакція з ММЛ полягає в заміщенні хлоридного аніону β -дикетонатним

лігандом, іммобілізованим на полімерній матриці. Проте, вочевидь, сильна сольватація енольних груп стерично перешкоджає утворенню хелатних структур. Таким чином, переважно утворюються макромолекулярні комплекси за рахунок дикетоформи, яка також здатна до координації, але утворює структури нехелатного типу.

Використання розведеного розчину ММЛ приводить до більшого розгортання ланцюгів та сприяє взаємодії ДМФА з групами β -дикетону, що унеможливорює «пришивання» малих макромолекул до ланцюгів з великою молекулярною масою. В цьому випадку переважатиме низькомолекулярні октаедричні продукти, які в своїх макромолекулах будуть містити значно більшу кількість МГД груп внаслідок ефекту інгібування. Більшість цих груп знаходитиметься в дикетоформі. Тому можна припустити, що основну частину «рожевої» фракції складають структури, які мають наступні будови металокомплексного вузла (рис. 5.3):

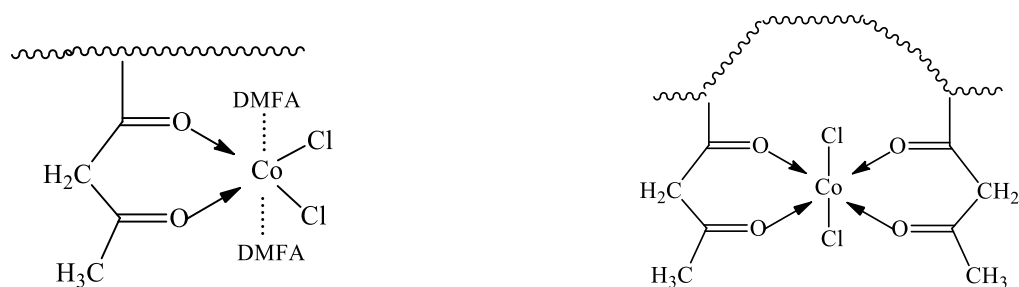


Рис. 5.3. Найбільш вірогідні будови координаційного вузла ММХ

5-пс-2, 5-пс-4, 5-пмма-2, 5-пмма-4.

Оскільки при іммобілізації МГД на ПММА матриці спостерігали більший ефект інгібування, ніж у випадку ПС, то і кількість низькомолекулярних фракцій для нього є значною, про що свідчать дані МВР (див. табл.5.1). Тому стає зрозумілим, чому у випадку використання ПММА:МГД низькомолекулярні (октаедричні) продукти утворюють основну фракцію (див. зразок **5-пмма-2**). У разі використання низьких концентрацій солі (зразок **5-пмма-3**) ММХ є олігомерними продуктами, тому виділенню в спирт підлягає лише високомолекулярна («зелена») фракція, вихід якої є малим. Загалом, виходи ММХ на ПММА-матриці є дещо нижчими, порівняно

з ПС, що також підтверджує наявність великої кількості макромолекул з низькими М.М., які не вдається осадити в етанолі.

Слід зауважити, що не дивлячись на хорошу здатність ПММА утворювати комплекси з солями металів, продукти, отримані на цій матриці містять меншу кількість металу, порівняно з ПС. Це вказує на те, що ПММА програє конкуренцію ДМФА, який має більшу донорну силу, крім того карбонільні групи матриці зафіксовані на жорсткому полімерному ланцюзі. Такий результат узгоджується зі знайденим нами раніше ефектом інгібування МГД-Со в розчині ДМФА при полімеризації ММА, який ми також пов'язували з неможливістю ММА виштовхнути ДМФА з координаційної сфери (див. розд. 3.1.3, табл. 3.17).

Як можна бачити з даних табл.5.2, не дивлячись на однакову будову координаційних вузлів, між високомолекулярними фракціями **5-nc-1** та **5-nc-3** (які одержували з 3% та 1% розчинів, відповідно) є різниця в розчинності. Якщо хелат **5-nc-1** випадав в осад миттєво (одразу після змішування розчинів ММЛ та солі), то комплекс **5-nc-3** залишався розчинним в ДМФА, поки його не осаджували етанолом. Вміст металу в ньому є трохи більшим, ніж у **5-nc-1**, а після виділення він не повністю розчинявся в бензені. Очевидно, що така поведінка викликана різницею в будові цих металокомплексів, яку дослідили методом ІЧ спектроскопії. Результати представлені на рис. 5.4.

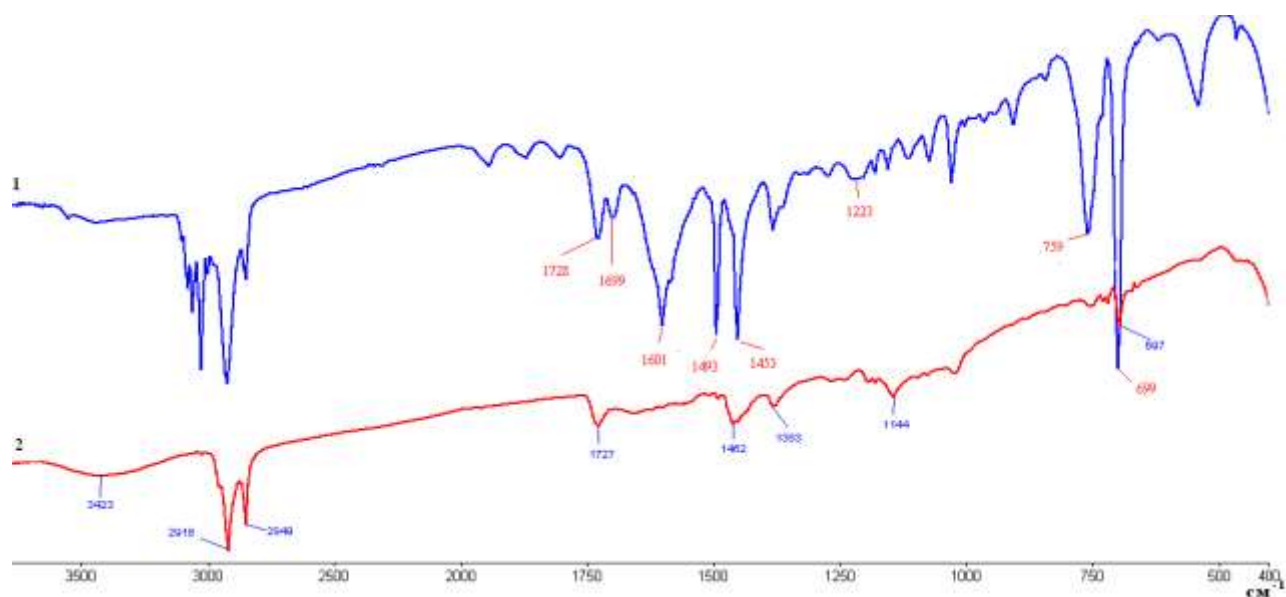


Рис.5.4. ІЧ-спектр ММХ: 1- **5-nc-1**; 2 - **5-nc-3**. Плівка з розчину толуену.

ІЧ спектр хелату **5-nc-1** є дуже подібним до ІЧ спектру вихідного ММЛ (див. *рис.5, додаток Б, спектр чорного кольору*). На цьому спектрі не спостерігається зміщення смуг дикарбонільної групи, що вказує на відсутність її взаємодії, з сіллю кобальта. Наявність смуги $\nu_{\text{C-OH}}$ (1223 cm^{-1}) та плеча 732 cm^{-1} , що відповідає взаємодії –ОН групи з кільцем, говорить про те, що значна кількість енольних груп не зреагувала, тобто кількість β -дикетонатних груп хелатного типу є невеликою. На це вказує і відсутність чітких максимумів в області $\sim 1590\text{-}1585 \text{ cm}^{-1}$, хоча вона частково потрапляє в зону валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ бензенового кільця.

Для ММХ **5-nc-3** в спектрі ІЧ відбуваються більш істотні зміни. Смуги, які відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків бензенового кільця або мають низьку інтенсивність, або зовсім відсутні. Такий вигляд спектру вказує на те, що основний внесок в будову ММХ вносять π -комплекси між кобальту хлоридом та бензеновими кільцями різних макромолекул. Це призводить до утворення частково зшитої структури макромолекул, яка обмежує (або навіть, унеможлиблює) коливання полімерної матриці. Враховуючи тетраедричну будову координаційного вузла кобальту в цьому зразку можна припустити, що в ньому переважає взаємодія, зображена на *рис.5.5*.

Заміна кобальт хлориду на ацетат приводить до утворення повністю зшитого полімеру, який не розчиняється в жодному розчиннику. Такий продукт містить в 2 рази більше атомів металу, порівняно з використанням хлориду, та судячи з рожевого забарвлення, октаедричну будову координаційного вузла (*табл.5.2, зразок 5-nc-5*). Відомо, що катіони перехідних металів в таких розчинниках як ДМФА, ДМСО, краун-етерах сольватуються значно сильніше, ніж у воді, при цьому прості ацидоліганди (типу Cl^-) сольватуються набагато слабше, ніж складні органічні ліганди, особливо внутрішньокомплексного типу, до яких можна віднести ацетат-іон [247]. В цьому випадку сольватація групи, що йде, є сприятливим фактором для заміщення ліганда. Подібний ефект спостерігали в роботі [249], в якій досліджували реакцію мангану(II) ацетату та хлориду з октафенілтетразапорфіринами. Тож сильна сольватація ацетату в

розчині ДМФА приводить до значно швидшого і повнішого комплексоутворення, порівняно з хлоридом. Крім того тут може відігравати роль і подібність структури ацетат-іону до будови енолят – іону – обидва є бідентатними ацидолігандами хелатного типу. Проте використання таких металополімерів в подальшому, як гомогенних МІ, ускладнене їх нерозчинністю, яку, вочевидь, можна здолати зменшенням концентрації солі у вихідній суміші.

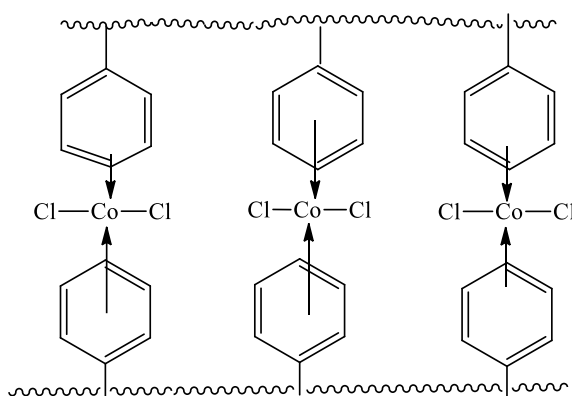


Рис.5.5. Схематичне зображення будови ММХ 5-nc-3.

Подібна залежність спостерігалась нами і у випадку реакції з солями мангану (II) з ММЛ на основі ПММА матриці. Слід зауважити, що загалом вміст мангану є на порядок більшим порівняно з кобальтом, що може бути пов'язано як з різною стійкістю сольватів, так і зі збільшеним координаційним числом мангану (до 7). Проте, враховуючи, що згідно ряду Вільямса-Ірвінга, манган утворює з лігандами найменш стійкі комплекси, що було показано в тому числі і на прикладі полі- β -кетоестерів [21] та ПМГД [46], навряд чи слід очікувати значного утворення комплексів хелатного типу. Крім того, отримані МВП були забарвлені в темно-коричневий колір, що може бути пов'язано зі стабілізацією ступеню окиснення Mn^{3+} . Автори [249], показали, що при використанні $MnCl_2$ в ДМФА утворюються манган (III) октафеніл-тетразапорфірини, тоді як піридин стабілізує комплекси з Mn (II).

Для того, щоб оцінити можливість синтезованих ММХ виступати як МІ прищепленої полімеризації було проведено полімеризацію ММА за участю ММХ 5-nc-1 та 5-nc-2. Результати експерименту занесені до табл.5.4, з яких видно, що МІ 5-nc-1, утворений за міжмолекулярним типом ініціює прищеплену полімеризацію ММА, тоді, як зразок 5-nc-2 є її інгібітором. Хоча він містить значну кількість

металу, як і передбачалося на основі досліджень будови, вочевидь, металовмісні фрагменти зразка **5-пс-2** не мають хелатного циклу. За присутності цього МВП не відбувається навіть термopolімеризація ММА. Отже, наявність солі металу нехелатного типу, неспроможної до ініціювання, призводить до значного інгібування радикальної полімеризації, що вочевидь, пов'язано з утворенням стійких комплексів з радикалами.

Таблиця 5.4.

Кінетичні параметри прищеплення ММА на МІ **5-пс-1** та **5-пс-2**
та склад ПС-блок-ПММА. $T=70^{\circ}\text{C}$.

МІ	$C_{\text{МІ}}, \%$	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·С)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·С)	$S_d, \%$	$S_g, \%$	$\tau_{\text{пол}},$ ГОД.	$\tau_{\text{інд}},$ ГОД.	$[\eta]_{\text{БКП}},$ ДЛ/Г	$\frac{[\eta]_{\text{БКП}}}{[\eta]_{\text{МІ}}}$	Позн. БКП
5-пс-1	5,0	4,2	1,9	9,3	8,2	12,3	2,1	0,68	1,3	5-пмма-5
	2,0	9,5	2,7	9,2	7,8	8,5	1,4	1,03	1,9	5-пмма-2
	1,0	8,4	4,8	9,5	8,4	5,0	1,0	0,58	1,1	5-пмма-1
	0,8	8,1	5,2	9,3	6,9	4,4	1,0	0,80	1,5	5-пмма-0,8
5-пс-2	2,0	0	0	0	0	16,0	-	-	-	-
відсут.	0	2,7	2,7	-	-	-	-	-	-	-

Ці міркування підтверджуються і кінетичними даними для МІ **5-пс-1**, з яких видно, що цей ММХ виявляє найменшу швидкість прищепленої полімеризації, взятий у максимальній концентрації (5 %). Адже, зі збільшенням концентрації МІ, зростає не тільки кількість β -дикетонатних груп, а і металофрагментів нехелатного типу, які будуть проявляти властивості інгібіторів. Окрім цього, слід враховувати стеричний фактор, який обмежує дифузію мономеру до ініціюючих центрів. На це вказує зростання $V_{\text{ср}}$ та зменшення індукційних періодів з розведенням системи мономером.

Не дивлячись, що в інтервалі концентрацій 0,8-2,0 % початкова швидкість полімеризації є доволі високою, значення $V_{\text{ср}}$ вказують, що з часом швидкість знижується, отже відбувається інгібування зростаючих радикалів нехелатними металоцентрами. Проте не спостерігається значної невідповідності між S_d та S_g , що свідчить про відсутність низькомолекулярних фракцій. А отже як ініціювання, так і інгібування відбуваються суто за участю МІ, тобто ланцюги зростають лише на β -

дикетонатних циклах, а обриваються на будь-яких металовмісних центрах. В обох випадках це приводить до прищеплення ПММА.

Для характеристики БКП в розд. 4 були використані параметри ступеня ($\omega_{\text{ПЛ}}$) та ефективності ($f_{\text{ПЛ}}$) прищеплення та питомої вага прищеплених ланцюгів ($m_{\text{ПВ}}$) (визначення див. табл. 4.15). Відповідні параметри були розраховані і для вищезгаданих МІ, результати представлені в табл. 5.5 та на рис. 5.6.

Таблиця 5.5.

Гравіметричні дані прищепленої полімеризації ММА до МІ **5-nc-1**
та характеристики отриманих БКП. $T = 70^\circ\text{C}$.

Познач. БКП	$m_{\text{Co}} \cdot 10^5$, г	$m_{\text{М}}$, г	$m_{\text{МІ}} \cdot 10^2$, г	$m_{\text{БКП}}$, г	$m_{\text{ПЛ}}$, г	$\omega_{\text{ПЛ}}$, %	$f_{\text{ПЛ}}$, %	$m_{\text{ПВ}} \cdot 10^2$, г
5-нмма-5	5,02	2,00	10,0	0,156	0,056	56	35,9	2,80
5-нмма-2	1,83	4,26	8,8	0,371	0,283	322	76,3	6,64
5-нмма-1	0,94	8,64	9,0	0,792	0,702	780	88,6	8,13
5-нмма-0,8	0,64	8,83	7,7	0,782	0,705	915	90,2	7,98

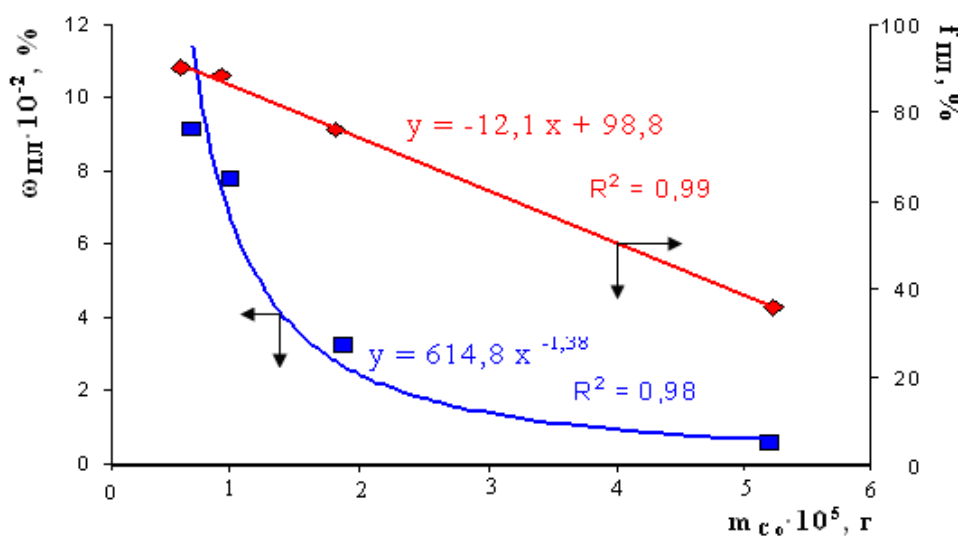


Рис.5.6. Графічні залежності ступеню прищеплення ($\omega_{\text{ПЛ}}$) та ефективності прищеплення ($f_{\text{ПЛ}}$) ПММА від ваги кобальту в вихідній системі при використанні МІ: **5-nc-1** в діапазоні концентрацій 0,8 – 5 %. $T=70^\circ\text{C}$.

Як видно з вищенаведених даних залежності ступеня та ефективності прищеплення мають характер, подібний до МІ на основі полістиролу та МГД-Со, синтезованих в розд. 4.2 методом кополімеризації, що вказує на подібність

механізму прищеплення в обох випадках. Прямолинійна залежність питомої ваги прищеплень від вмісту кобальту у вихідній системі підтверджує участь металохелатних груп в процесі прищеплення (рис. 5.7).

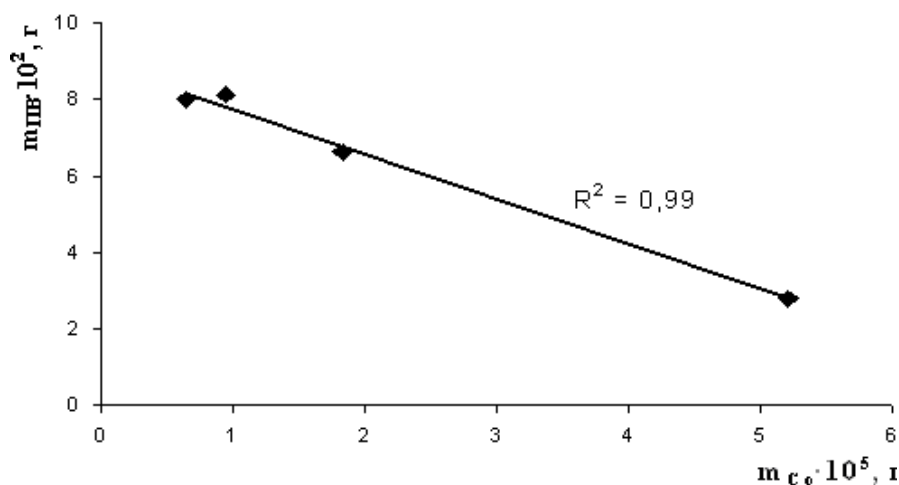


Рис. 5.7. Залежність питомої ваги прищеплень від ваги кобальту у вихідній системі при використанні МІ: **5-пс- 1** у діапазоні концентрацій 0,8 – 5 %. $T=70^{\circ}C$.

Її зворотнопропорційний характер вказує на важливу роль концентрації МІ, яка впливає на стеричну доступність функціональних груп. Для МІ, отриманих методом кополімеризації не вдалося встановити подібної залежності, вочевидь, внаслідок того, що частина хелатних груп МІ втратила свою активність на стадії синтезу. В цьому є певна перевага МІ, синтезованих комплексотворенням: вміст блоків, що прищеплюють, можна задавати на початку синтезу БКП, регулюючи вміст металу у вихідній системі.

Зразки ММХ, іммобілізовані на ПММА матриці також використали як МІ для прищеплення на них ПС. Результати експерименту представлені в табл. 5.6.

Таблиця 5.6.

Кінетичні параметри прищеплення ПС на МІ **5-пмма-1,2,3,5**
та характеристики ПММА-блок-ПС. $T=85^{\circ}C$.

МІ	$C_{MI}, \%$	$[\eta]_{MI}, \text{дл/г}$	$V_o \cdot 10^5, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{с}}$	$V_{cp} \cdot 10^5, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{с}}$	$S_d, \%$	$S_g, \%$	$\tau_{ind}, \text{хв}$	$f_{пл}, \%$	$[\eta]_{БКП}, \text{дл/г}$
5-пмма-1	1	1,31	6,1	6,0	10,5	9,2	50	90	2,50
5-пмма-2	2	0,06	10,2	7,2	10,6	7,9	0	80	1,18
5-пмма-3	2	-	10,9	9,7	9,1	5,9	0	75	-
5-пмма-5	2	0,02	4,5	4,0	6,6	3,8	25	65	1,27
відсутн.	0	-	2,2	2,2	-	-	-	-	-

На відміну від ММХ на основі ПС, низькомолекулярна фракція (зразок *5-пмма-2*) виявилась доволі активною при ініціюванні, хоча по зниженню $V_{\text{ср}}$ та різниці між $S_{\text{д}}$ та $S_{\text{г}}$ можна бачити перебіг інгібування, але його вплив є малим. Така особливість може бути пов'язана зі значною кількістю β -дикетонних груп саме в низькомолекулярних фракціях, яких у випадку кополімеризації з ММА є велика кількість (судячи зі значень показника полідисперсності, див. табл. 5.1). Крім того ПММА матриця за рахунок водневих зв'язків може стабілізувати єнольну форму в значно більшій мірі, ніж ПС, який є слабким акцептором Н-зв'язків.

Високомолекулярна фракція (зразок *5-пмма-1*), вочевидь, містить малу кількість єнольної форми, яка до того ж просторово менш доступна. Це виражається в наявності індукційного періода, що пов'язаний з обмеженою дифузією мономеру до реакційних центрів. Для цього зразка інгібуюча дія, принаймні за вищевказаними ознаками, не спостерігається. Слід зауважити, що вищезгаданий зразок в концентрації 2 % в стиролі не розчиняється, тому для нього використовували вдвічі меншу концентрацію.

Збільшення значень характеристичної в'язкості продуктів, порівняно з МІ вказує на процес щеплення. Цікаво, що вміст ПС ланцюгів для всіх зразків є близьким, проте різниця в збільшенні в'язкості суттєво відрізняється: для *5-пмма-1* вона складає 2 рази; для *5-пмма-2* - 20 разів, а для *5-пмма-5* – 64 рази. Це вказує на те, що кількість та довжина прищеплених ланцюгів є різною.

Не зважаючи на те, що зразок *5-пмма-5* (ММХ мангану) містить багато металу (2,2 %), він вияв найменшу здатність до ініціювання. Для нього характерний ефект інгібування. Це може бути ознакою того, що він містить багато металовмісних груп нехелатного типу, які іммобілізуються завдяки карбонілу ПММА матриці. Оскільки високомолекулярної фракції для цього зразка не знайдено, найбільш ймовірно, що такі комплекси (π -типу) утворюються здебільшого внутрішньомолекулярно, тому значення $[\eta]$ для нього є надзвичайно низьким (на порядок меншим, ніж для вихідного ММЛ, див. табл. 5.1). Отже на основі аналізу вищезазначених даних, схематичну будову структур, що

становлять більшу частину досліджених МІ можна представити наступним чином (рис. 5.8):

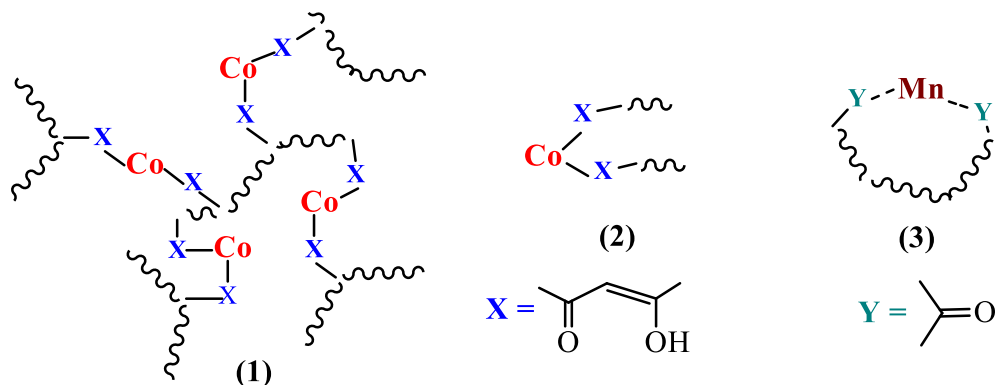


Рис. 5.8. Схематичне зображення будови ММХ:

1 - *5-нмма-1*; 2 - *5-нмма-2*; 3 - *5-нмма-5*.

В отриманих ПММА-блок-ПС було виміряно вміст металу. На основі цих значень та гравіметричних досліджень, була розрахована кількість металу, що потрапила до БКП (табл. 5.7). З'ясувалось, що при використанні цих МІ не весь метал, що знаходиться в системі входить до БКП. У разі використання МІ *5-нмма-1*, для якого не знайдено інгібування, в БКП потрапляє лише 30 % металу. Зразок *5-нмма-2*, що ініціює з інгібуванням, навпаки, містить металу найбільше (~ 78%). Найменшу кількість металу містить БКП, що отримали за допомогою ММХ мангану (19%).

Таблиця 5.7.

Гравіметричні характеристики прищепленої полімеризації стиролу та вміст металу в БКП, отриманих за участю ММХ *5-нмма-1, 2, 5*. T=85°C

МІ	$m_{\text{МІ}} \cdot 10^2$, г	$\omega_{\text{Мт}}^{\text{МІ}}$, %	$m_{\text{Мт}}^{\circ} \cdot 10^5$, г	$m_{\text{БКП}}$, г	$\omega_{\text{Мт}}^{\text{БКП}}$, %	$m_{\text{Мт}}^{\text{БКП}} \cdot 10^5$, г	$\frac{m_{\text{Мт}}^{\text{БКП}}}{m_{\text{Мт}}^{\circ}}$, %
<i>5-нмма-1</i>	3,0	0,20	6,0	0,300	0,006	1,8	30,0
<i>5-нмма-2</i>	5,0	0,70	35,0	0,247	0,110	27,2	77,7
<i>5-нмма-5</i>	6,7	2,20	147,4	0,190	0,150	28,5	19,3

де, $m_{\text{Мт}}^{\circ}$, $m_{\text{Мт}}^{\text{БКП}}$ - вага металу в МІ та БКП, відповідно.

Отримані результати вказують на те, що вихідні МІ містять багато атомів металу, найвірогідніше у вигляді сольвату, який або механічно захоплюється полімерною матрицею, або поєднаний з нею π-зв'язками, які руйнуються при

розчинені в мономері. Сольват виходить з «клітки» та губиться при переосажденні. При цьому, якщо проаналізувати відповідність швидкості прищепленої полімеризації від того, скільки металу потрапило в БКП, можна побачити прямопропорційну залежність. Це вказує на те, що продукт полімеризації здебільшого містить метал саме в хелатній формі, тому чим його більше, тим швидше відбувається прищеплення.

З ММЛ на основі ФГД, іммобілізованого на ПММА (1:2) були отримані МВП не тільки в ДМФА (зразок **5-нмма-10**), а й в ацетоні (зразок **5-нмма-9**, див. табл. 5.2). Ацетон є менш полярним за ДМФА ($\epsilon = 20$), отже вміст єнольної форми в ньому має бути дещо більшим. Цей ММХ містить невелику кількість металу – 0,24 %, що складає лише 4 атоми кобальту в одній макромолекулі. Це говорить про менший вміст β -дикетонних груп, порівняно з МГД, що узгоджується з їх алільною будовою. ММХ **5-нмма-9** та **5-нмма-10** були використані для синтезу РПММА, шляхом прищеплення ММА на ці МІ (табл. 5.8)

Таблиця 5.8.

Кінетичні параметри синтезу РПММА, синтезованого на основі МІ

5-нмма-9 та **5-нмма-10**. $T = 70^\circ\text{C}$. $C_{\text{МІ}} = 5\%$.

МІ (розчинник для синтезу)	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·С)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ МОЛЬ (Л·С)	$S_d, \%$	$S_g, \%$	$\tau_{\text{пол}}, \text{хв}$	$[\eta]_{\text{РПММА}},$ дЛ/Г
5-нмма-9 (ацетон)	13,8	7,6	9,3	5,5	110	1,20
5-нмма-10 (ДМФА)	11,1	6,6	9,3	7,6	170	0,91
відсут.	2,7	2,7	-	-	-	-

Процес відбувається з хорошими швидкостями. Зразок **5-нмма-9**, ініціює прищеплення ММА з трохи більшою швидкістю, порівняно зі зразком, отриманим в ДМФА, в'язкість отриманого полімера на порядок збільшилась порівняно з вихідним МІ. Зменшення швидкості процесу та невідповідність дилатометричного і гравіметричного виходів вказують на наявність інгібування, яке призводить до втрати частини продукту, що нами вже спостерігалось для ММЛ на основі МГД.

Цей експеримент показав, що у випадку використання як розчинника ацетону не відбувається фракціонування ММХ, отже продукти є більш однорідними. При цьому полімерні металокомплекси не поступаються активністю

при макроініціюванні. Тому наступні дослідження комплексоутворення ММЛ, іммобілізованих на ПММА матриці, проводили з використанням системи ацетон + CoCl_2 .

5.1.2. Синтез ММХ β -дикетонатного типу на ПММА матриці у розчині ацетону та дослідження їх як макроініціаторів.

Подальші дослідження впливу деяких чинників, а саме: порядку додавання розчинів полімеру і солі, концентрації ММЛ та промивання ММХ, досліджували на прикладі кополімерного ліганду ПММА:МГД (1:5), молекулярно-масові характеристики якого були наведені в табл. 5.1.

Ацетон добре розчиняє цей кополімер та є хорошим розчинником для хлориду кобальту. Як було показано в попередньому розділі, ацетат краще обмінюється з β -дикетоном лігандами, проте, в ацетоні він розчиняється слабо. Умови синтезу та деякі характеристики ММХ наведені в табл. 5.9 [250].

Таблиця 5.9.

Параметри синтезу та деякі характеристики ММХ кобальту (II).

ММЛ – ПММА:МГД (1:5). Розчинник - ацетон. Температура – 25°C.

Час реакції – 30 хв.

№ досл.	C_{ML} , %	$C_{CoCl_2} \cdot 10^2$, моль/л	Вихід ММХ, %	M_N $\cdot 10^{-4}$	M_W $\cdot 10^{-4}$	$\frac{M_W}{M_N}$	ω_{Co} $\cdot 10^2$, %	** N_{Co}	Спосіб змішування
1	3	34	76	3,70	16,6	4,49	88,0	22,7	Розчин ММЛ додавали до розчину солі
2	1	34	77	3,95	15,5	3,92	43,6	11,4	
3	3	8	54	4,30	40,0	9,30	15,6	10,5	
4	3	8	68	-	-	-	15,0	-	Розчин солі додавали до розчину ММЛ
5*	3	8	93	-	-	-	35,0	-	
6*	3	8	91	4,00	48,0	12,0	30,0	24,4	Аналогічно № 1-3
ММЛ	-	-	-	1,9	12,5	6,68	-	-	-

* умови аналогічні № 3, 4, але ММХ не піддавали промиванню водою та спиртом;

** N_{Co} – число атомів Со в одній макромолекулі.

Внаслідок меншої полярності ацетон, на відміну від ДМФА, слабо сольватує енольні групи β -дикетону, тому при синтезі ММХ кобальту в цьому

розчиннику не відбувається фракціонування продуктів. Як видно з результатів табл. 5.8, всі одержані ММХ мають значно більші М.М., ніж вихідний ММЛ. Збільшення M_N відбувається $\sim$ в 2 рази (отже в $\sim$ 2 рази зменшується кількість макромолекул), тоді як M_W змінюється не так суттєво. Це вказує на те, що хелатні структури утворюються за рахунок взаємодії β -дикетонних груп, які знаходяться в різних макромолекулах. Зв'язування відбувається в такий спосіб, якщо хелатоутворюючі фрагменти розташовані в макромолекулі досить щільно, і взаємодія сусідніх груп призводить до значного напруження.

Досліди № 1 та № 2 здійснювали в однакових умовах, проте використали різні концентрації вихідного ММЛ. При цьому в обох випадках спостерігали зниження показника полідисперсності, що свідчить про взаємодію «великих» (з великою М.М.) та «малих» (з невеликою М.М.) макромолекул, тому ММХ мають більш рівномірний МВР порівняно з ММЛ. Для більш розведеного розчину доля «великих» молекул, які реагують, зменшується.

Зменшення концентрації металу (досл. № 1 та 3) закономірно приводить до зниження кількості металу в ММХ. Проте слід враховувати, що не весь метал, який потрапляє до ланцюга, утворює хелати. За великої кількості металу в суміші можливе утворення змішанолігандних (один ліганд β -дикетонатний, інший – хлорид аніон) металокомплексів, крім того ПММА матриця також може досить міцно зв'язувати солі металів, хоча ці зв'язки не є ковалентними.

За однакових умов (досл. № 3 та 4) порядок змішування вихідних компонентів майже не впливає на кількість металу в макромолекулі. Проте виявилось цікавим те, що коли сіль знаходиться в надлишку (у випадку коли розчин ліганду додають по краплях до розчину солі) (досл. № 1 та 3), відбувається, як було зазначено вище, переважно взаємодія «великих» та «малих» макромолекул. За малих концентрацій солі в тих же умовах реагують переважно «великі» молекули (досл. № 3 та 6), що приводить до значного збільшення М.М. та показника полідисперсності.

В ході експерименту було помічено, що додаткова промивка зразків водою (від надлишку солі), а потім спиртом приводить до значного зниження виходів ММХ. Вочевидь, у разі промивання відбувається втрата частини ММХ, які мають невеликі молекулярні маси, та є розчинними в спирті. Як видно з даних табл. 5.9,

вихід зменшується приблизно на 30%, при цьому втрачається половина металу, який входить до складу ММХ. Тому нас зацікавило, як впливатиме цей факт на макроініціюючу активність.

Отримані ММХ використали як МІ прищепленої полімеризації стиролу. В результаті отримували прищеплені кополімери ПММА-блок-ПС. Результати експерименту представлені в табл.5.10.

Як видно з даних, наведених в табл.5.10 початкова швидкість (V_0) прищепленої кополімеризації збільшується зі зростанням вмісту металу в МІ, за винятком МІ-№ 1. Цей зразок має найбільший вміст металу, проте V_0 для нього майже така, як для МІ-№ 2 з вдвічі меншою кількістю кобальту. Причому прищеплений кополімер, який отримали за допомогою МІ-1, не розчинився в ТГФ. Це означає, що β -дикетонатних фрагментів в них однакова кількість, а, принаймні, половина атомів кобальту, які містяться у МІ-№ 1, входять до складу змішаних комплексів. Такі комплекси не здатні до ініціювання, проте вони можуть обривати зростаючі ланцюги, що приводить до значного збільшення М.М. та утворення структурованих продуктів. Розрахунок середньої М.М. одного прищепленого ланцюга ($M_w^{пл}$) вказує на те що вони є меншими, ніж М.М. вихідних МІ, крім того, їх довжина залежить від М.М. ММХ.

Таблиця 5.10.

Кинетичні параметри прищепленої полімеризації стиролу на поліметилметакрилатні ММХ та молекулярно-масові характеристики отриманих продуктів. Температура 85°C. $C_{MI}=2\%$.

*№ МІ	$V_0 \cdot 10^5$, МОЛЬ Л·с	$V_{cp} \cdot 10^5$, МОЛЬ Л·с	S_d , %	S_r , %	$\tau_{пол}$, хв	M_N ·10 ⁻⁵	M_w ·10 ⁻⁵	$\frac{M_w}{M_N}$	ΔM_w ·10 ⁻⁵	$M_w^{пл}$ ·10 ⁻⁵
1	11,3	6,3	10,4	8,0	225	не розчинився			-	-
2	11,7	4,0	9,8	8,4	146	1,50	13,0	8,67	11,5	1,00
3	3,7	1,3	9,4	7,9	424	1,60	11,0	6,88	7,0	0,67
4	3,4	1,4	10,6	7,0	447	-	-	-	-	-
5	5,1	1,0	8,8	7,2	311	-	-	-	-	-
6	4,8	1,7	9,3	8,5	329	1,21	20,0	16,53	15,2	0,62
відсут.	2,1	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-

* № МІ в цій та в наступній таблиці співпадає з № досл. в табл.5.9;

ΔM_w – різниця між M_w прищепленого кополімеру та M_w МІ;

$M_w^{пл}$ - M_w одного прищепленого ланцюга, $M_w^{пл} = \Delta M_w / N_{Co}$.

Слід зауважити, що порівняно з ММХ, отриманими з цього ліганда в ДМФА, полімерні металокомплекси, які синтезували в ацетоні, виявляють сильнішу інгібіруючу дію, що свідчить про значну кількість змішанолігандних комплексів.

Досліди за участю МІ-№ 3 та МІ-№ 6, які відрізнялися кількістю металу за рахунок втрати низькомолекулярної частини ММХ після додаткового промивання, виявили, що втрата половини атомів кобальту призводить до зниження на 42% швидкості макроініціювання. Отже можна зробити висновок, саме наявність низькомолекулярних ММХ вносить вагомий вклад в активність МІ. В таких металокомплексах хелатні групи стерично є більш доступними для мономеру, адже відомо, що у разі ініціювання низькомолекулярними β -дикетонатами, стадією, що лімітує швидкість ініціювання, є утворення комплексу між мономером та β -дикетонатом [58]. Цей висновок підтверджують і значення показника полідисперсності: у МІ- № 3 він зменшується в процесі щеплення, а у МІ- № 6 - збільшується за рахунок зростання М.М. «малих» макромолекул. Розрахунок характеристик прищеплених БКП, синтезованих на основі МІ № 1-6 представлений в табл. 5.11.

Таблиця 5.11.

Гравіметричні дані прищепленої полімеризації стиролу до МІ № 1-6 та характеристики БКП, отриманих за участю цих МІ. $T=85^{\circ}\text{C}$

№ МІ	$m_{\text{Co}} \cdot 10^5, \text{г}$	$m_{\text{МІ}} \cdot 10^2, \text{г}$	$m_{\text{мон}}, \text{г}$	$m_{\text{БКП}}, \text{г}$	$m_{\text{ПЛ}}, \text{г}$	$\omega_{\text{ПЛ}}, \%$	$f_{\text{ПЛ}}, \%$	$m_{\text{ПВ}} \cdot 10^2, \text{г}$
1	1,42	8,1	3,519	0,4364	0,3554	439	81,4	6,69
2	0,80	9,2	4,008	0,4292	0,3372	367	78,5	5,42
3	0,24	7,8	3,452	0,3493	0,2713	349	63,3	1,78
4	0,23	7,4	3,276	0,3037	0,2297	310	75,6	0,61
5	0,59	8,4	3,722	0,3515	0,2675	318	76,1	4,19
6	0,43	7,2	3,190	0,3456	0,2736	380	79,2	3,04

На відміну, від МІ, описаних в розд. 4.2, не спостерігається кореляції між вагою металу в вихідній суміші (m_{Co}) та параметрами $\omega_{\text{ПЛ}}$ і $f_{\text{ПЛ}}$. Вочевидь, це пов'язано з тим, що не всі атоми металу, що потрапили до макромолекули, є ініціюючими центрами. Натомість $m_{\text{ПВ}}$ симбатно збільшується з кількістю металу в МІ. Прямопропорційна залежність початкової швидкості прищеплення та

питомої ваги щеплень, від вмісту металу в МІ (рис. 5.9) підтверджує безпосередню участь атомів металу в макроініціюванні.

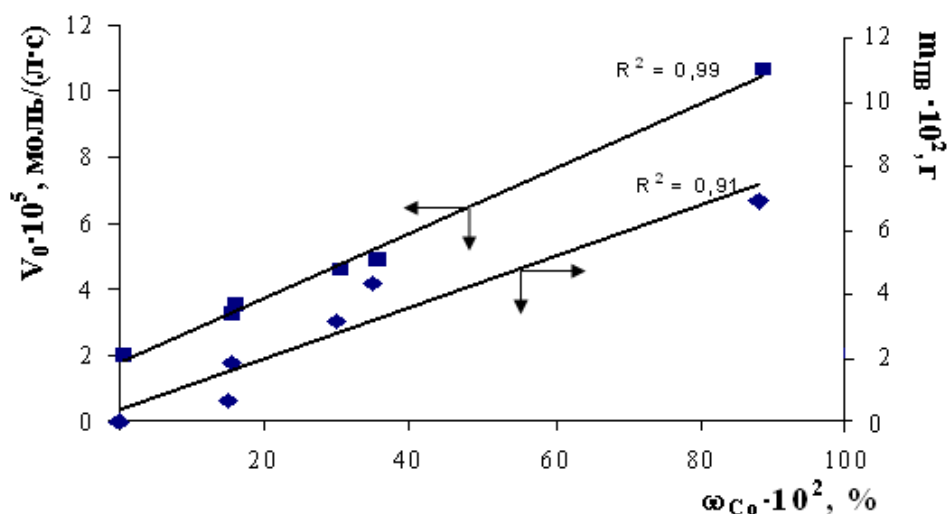


Рис. 5.9. Залежність початкової швидкості полімеризації (V_0) прищеплення стиролу та питомої ваги прищеплень ($m_{гв}$) від вмісту металу в МІ, отриманих в розчині ацетону. $C_{MI} = 2\%$.

При роботі з ММХ була помічена одна особливість, яка полягала в тому, що при переосажденні зразків їх розчинність суттєво знижувалась. Для дослідження цього факту методом ^1H ЯМР спектроскопії дослідили поведінку ММХ кобальта № 1 (див. табл. 5.9) в розчині CDCl_3 протягом деякого часу: одразу після розчинення (рис.2 (А), додаток Б) на другий день (рис.2 (Б), додаток Б), через 7 днів (рис.2 (В), додаток Б). Узагальнені результати аналізу ^1H ЯМР спектрів ММХ № 1 занесені до табл. 5.12.

Таблиця 5.12.

Положення сигналів та їх площа в ММХ № 1 в розчині CDCl_3 з часом. $T = 25^\circ\text{C}$.

Протони	1-й день		2-день		7-й день	
	δ , ppm	S	δ , ppm	S	δ , ppm	S
–ОН	15,9	0,05	н.і.	–	15,9	0,05
=CH	5,61	0,09	н.і.	–	5,61	0,04
–OCH ₃	3,61	3,0	3,60	3,0	3,60	3,0
CH ₃ CO–	–	–	2,08	0,72	–	–
–CH ₂ –	1,88	2,42	1,79	1,53	1,82	3,44
–CH ₃	1,25 (i)	0,53 (14 %) } 3,28 (86%)	1,25 (i)	0,5 (9 %)	1,19 (i)	0,46 (15 %) } 2,97 (85%)
	0,99 (h)		1,10 (h)	3,42 (62 %)	1,02 (h)	
	0,88 (s)		0,78 (s)	1,57 (29 %)	0,85 (s)	

i, h, s – ізотактичні (*mm*), гетеротактичні (*mr*) та синдіотактичні (*rr*) триади групи –CH₃;
н.і. – низька інтенсивність.

Порівняно з ММЛ (див. *рис.4, додаток Б*) видно, що після хелатоутворення $\sim 25\%$ єнольних груп не вступили в реакцію. Це узгоджується з результатами робіт інших авторів [23, 43], які досліджували комплексоутворення полімерними лігандами β -дикетонатного типу. Більшість таких груп являють собою *транс*-єнольну форму, яка за даними роботи [251] переважає в полімерних структурах, навіть в неполярних розчинниках. Сигнали всіх протонів є уширеними, порівняно з відповідним ММЛ, що обумовлено наявністю сильної міжмолекулярної взаємодії внаслідок утворення різноманітних комплексів Co (II) з ланцюгом. Це приводить до появи обмінних процесів між однотипними ядрами, що знаходяться в хімічно нееквівалентних положеннях [252].

З аналізу ^1H ЯМР спектрів цього хелату, який залишили в розчині CDCl_3 видно, що з часом в полімері відбуваються певні конформаційні перетворення, які призводять до зміни інтенсивностей стереотактичних тріад $-\text{CH}_3$ групи. На другий день відбувається зсув сигналів *синдіо*-тріад в бік сильного поля ($0,88 \text{ ppm} \rightarrow 0,78 \text{ ppm}$), що вказує на їх екранування, крім того в полімері починають переважати *гетеро*-тріади, тобто відбувається зменшення кількості стереорегулярних ланок [253]. Після 7 днів спектр стає близьким до первинного вигляду, проте спостерігається незначний зсув сигналів стереоселективних тріад (*синдіо*- та *ізо*-) в сильні поля. Оскільки ці перетворення зрештою не призвели до зменшення кількості єнолу, можна припустити, що вони не пов'язані з утворенням хелатних груп, а відносяться до взаємодії хлориду кобальта (точніше, його сольватів з ацетоном) з карбонільними групами полімерної матриці за донорно-акцепторним механізмом. Утворення таких комплексів в літературі широко описано [2, 254].

Враховуючи стеричні ускладнення карбонілу, іммобілізованого на матриці, найшвидше утворюються комплекси з однією $-\text{C}=\text{O}$ групою «кінетичний продукт» (1) (*рис.5.10*), при цьому не можна виключати і механічний захват сольватів полімером. При повторному розчиненні та подальшому знаходженні в розчині ланцюги розгортаються, карбонільні групи стають стерично більш доступними та утворюються адукти з двома карбонільними групами (2) (*рис.5.10*),

які є більш вигідними термодинамічно. Для цього потрібні конформаційні зміни ланцюга, які, як видно з аналізу ПМР спектрів, призводять до певних змін в кількості стереорегулярних послідовностей макромолекули. Такі перетворення призводять до виділення ацетону, який фіксується в ПМР спектрі ($\delta=2,08$ ppm).

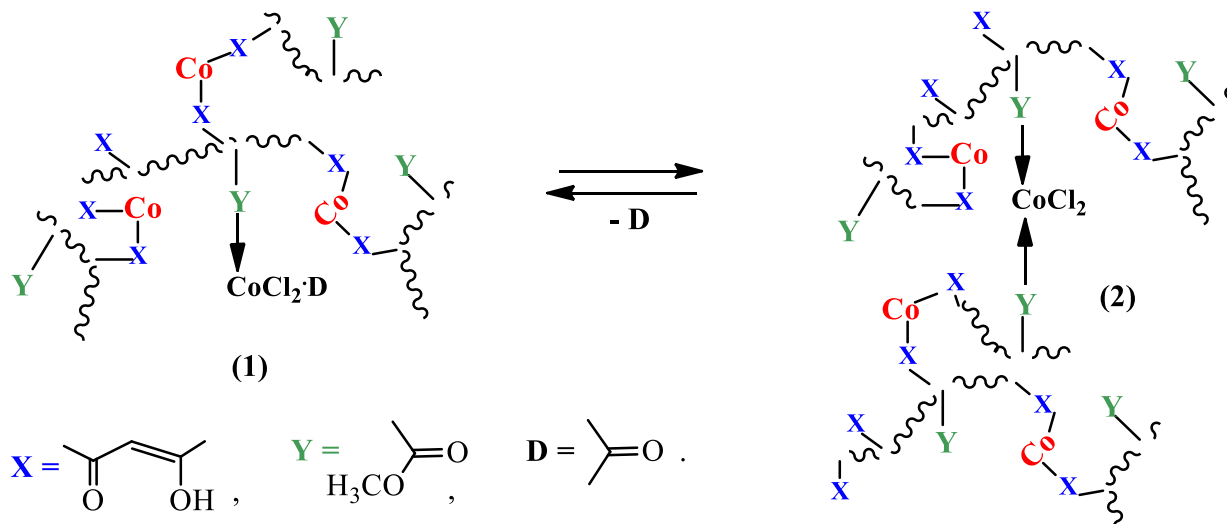


Рис. 5.10. Схематичне зображення перетворень MMX в розчинах з часом.

При цьому, після утворення хелатних структур, молекул «малих» розмірів майже не залишилося. Вони «пришилися» до великих, тому подальша взаємодія сольватів кобальту з карбонілами відбувається міжмолекулярно, за рахунок з'єднання молекул «великих» розмірів, що призводить до погіршення розчинності MMX. Подібні результати були отримані нами і для MMX на основі ПС матриці, що буде показано в наступному підрозділі.

MMX № 1 було використано також для ініціювання прищепленої полімеризації стиролу за різних концентрацій МІ. (табл. 5.13). Як видно з даних табл. 5.13, прищеплення ПС на МІ № 1 відбувається з втратою частини продукту, яка пов'язана з обривом ланцюгів, на металовмісних центрах. Зі збільшенням вмісту МІ в вихідній системі швидкості процесу зростають, що обумовлено більшою кількістю хелатних груп. Але зі збільшенням концентрації MMX в систему потрапляє і більша кількість фрагментів нехелатного характеру, які не приймають участь в ініціюванні, проте можуть обривати зростаючі ланцюги і виводити низькомолекулярні продукти при переосажденні. Чим більшу

концентрацію МІ було використано, тим більше БКП губиться при висадженні продукту, адже тим більша кількість захвачених адуктів.

Таблиця 5.13.

Кінетичні параметри прищеплення ПС на МІ № 1 та характеристики
ПММА-блок-ПС. $T=85^{\circ}\text{C}$. $[\eta]_{\text{МІ}} = 0,64$ дл/г.

$C_{\text{МІ}}, \%$	$V_o \cdot 10^5$ МОЛЬ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ МОЛЬ (л·с)	$\tau_{\text{пол}},$ хв	$S_d,$ %	$S_r,$ %	втрати прод. %	$[\eta]_{\text{БКП}}, \text{дл/г}$	$\frac{[\eta]_{\text{БКП}}}{[\eta]_{\text{МІ}}}$
5	14,0	9,3	165	11,3	6,5	40	частково структурований	
2	10,3	6,3	255	10,5	8,0	24	4,51	7,0
1	7,9	5,9	212	9,1	8,1	11	3,40	5,3

Для підтвердження цих міркувань були досліджені гравіметричні показники прищепленої полімеризації (табл. 5.14). Як видно з даних табл. 5.14, ефект інгібування, знайдений на основі кінетичних даних, підтверджується даними по вмісту металу в отриманих БКП.

Таблиця 5.14.

Гравіметричні параметри прищепленої полімеризації стиролу до МІ № 1 та вміст кобальту в отриманих БКП. $T=85^{\circ}\text{C}$. $w_{\text{Co}}^{\text{МІ}} = 0,88 \%$

$C_{\text{МІ}}, \%$	$w_{\text{Co}}^{\text{БКП}}, \%$	$m_{\text{МІ}} \cdot 10^2, \text{г}$	$m_{\text{БКП}} \cdot 10^2, \text{г}$	$m_{\text{ПЛ}} \cdot 10^2, \text{г}$	$m_{\text{Co}}^{\text{МІ}} \cdot 10^5, \text{г}$	$m_{\text{Co}}^{\text{БКП}} \cdot 10^5, \text{г}$	$\frac{m_{\text{Co}}^{\text{БКП}}}{m_{\text{Co}}^{\text{МІ}}}, \%$
5	0,17	6,5	8,09	1,56	57,2	13,75	24
2	0,14	8,8	40,06	31,2	77,4	56,08	72
1	0,09	8,1	66,69	58,6	71,3	60,08	84

$w_{\text{Co}}^{\text{МІ}}, w_{\text{Co}}^{\text{БКП}}$ - вміст кобальту в МІ та блок-кополімері, відповідно;

$m_{\text{МІ}}, m_{\text{БКП}}, m_{\text{ПЛ}}$ - вага МІ, блок-кополімеру та прищеплених ланцюгів, відповідно.

На відміну від β -дикетонатних МІ, які отримували методом кополімеризації, не весь метал із МІ потрапляє в кінцевий продукт. При цьому можна спостерігати, що кількість втраченого кополімеру, наведена в табл. 5.13, досить непогано співпадає з даними по втраті кобальту. При застосуванні МІ № 1 з концентрацією 5, 2, 1 % втрачається 76, 28 та 16 % кобальту, відповідно. Невідповідність має місце лише при максимальній концентрації (5 %): втрати БКП складають 40 %, при цьому втрачаємо 76 % металу. Поясненням цього факту є збільшена кількість олігомерних низькомолекулярних фракцій МІ, які як було

зазначено вище, містять велику кількість металу та вносять найвагоміший внесок у швидкість процесу. Але їх невисока М.М. сприяє також їх активній участі в обриванні ланцюгів і виведенні значної кількості металохеланих груп з системи при осадженні.

Зауважимо, що подібні результати були отримані нами в розд. 5.1.1. на прикладі МІ на основі ПММА та МГД (зразки *5-пмма-1,2,5*, див. табл. 5.7), які були отримані в ДМФА. Отже використання ацетону, як розчинника для іммобілізації β -дикетонатів металів на ПММА матриці не змінює загальну картину комплексоутворення.

Таким чином, інгібуюча дія кон'югованого β -дикетону – МГД – при його кополімеризації з ММА призводить до утворення значної кількості низькомолекулярних фракцій, що згодом відбивається на процесі комплексоутворення такими ММЛ. Синтез полімерних хелатів супроводжується появою великою кількості олігомерних β -дикетонатів, які сприяють великим швидкостям процесу прищеплення. Але паралельно з цим, вони здатні до утворення міцних комплексів зі зростаючими радикалами, що призводить до втрати частини БКП, разом з частиною низькомолекулярних металокомплексів. Крім того, ПММА матриця сама приймає участь в утворенні комплексів з сольватами нехелатного типу, які також можуть обривати ланцюги, але не здатні до макроініціювання.

5.1.3. Синтез полімерних β -дикетонатів перехідних металів на полістирольній матриці в розчині 1,4-діоксану.

Оскільки ДМФА, як показали попередні дослідження, виявився не досить ефективним для одержання ММК хелатного типу, іммобілізованих на полістиролі, на наступному етапі використали 1,4 - діоксан.

1,4-Діоксан є слабополярним розчинником ($\epsilon = 2,2$) [213], подібним до бензену та толуену, тому кількість єнольної форми в ньому буде значно більшою. Крім того, здатність до сольватації катіонів металів у нього суттєво слабша, ніж у ДМФА. Макроліганд і солі є розчинними в цьому розчиннику, що забезпечить синтез ММК в гомогенних умовах. Дані про синтез ММК в діоксані наведені в табл. 5.15.

Таблиця 5.15.

Виходи та деякі характеристики полімерних металокомплексів, отриманих в розчині 1,4- діоксану. ММЛ – ПС: МГД (1:5) $C_{\text{ММЛ}} = 3 \%$. $C_{\text{солі}} = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Сіль	Вихід, %	Колір	ω_{Co} , %	$[\eta]$, дл/г	Умовне познач.
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74,0	Білий	0,22	0,68	5-пс-6
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	89,0	Рожевий	3,30	зшитий	5-пс-7

Як видно з результатів табл.5.15, на відміну від реакції в ДМФА, в 1,4-діоксані не відбувається фракціонування утворених продуктів при взаємодії з хлоридом кобальту. Одержаний ММК після виділення має білий колір, що вказує на невеликий вміст металу в цьому полімері. Це підтверджують і дані атомно-абсорбційного аналізу, вміст кобальту майже в 5 разів менший, ніж для ММК, які отримували в ДМФА.

ІЧ спектр цього металокомплексу (рис.5.11, спектр 1) дуже схожий на спектр його аналогу **5-пс-1**, синтезованого в ДМФА (рис. 5.4, спектр 1). Відмінність полягає в більшій інтенсивності смуги 1694 см^{-1} , порівняно зі смугою при 1721 см^{-1} , що підтверджує припущення про збільшення енольної форми β -дикетона в розчині діоксану. Крім того, ці обидві смуги зміщені $\sim$ на 6 см^{-1} у короткохвильову область спектру, що вказує на взаємодію карбонільних груп з атомом металу. В ДМФА, подібного не спостерігали, очевидно внаслідок сильного екранування карбонілів при сольватації розчинником.

Слабша сольватоздатність діоксану приводить до зменшення розчинності хлориду, тому концентрація солі для цього випадку суттєво зменшена. Це відповідно, відобразилося на кількості металокомплексних центрів: вона менша $\sim$ у 5 разів. При цьому, якщо значення $[\eta]$ для металополімеру, який синтезували в ДМФА, збільшилося лише на 30% порівняно з вихідним ММЛ, то для його аналога в діоксані цей показник виріс до 80%. Вочевидь, у цьому випадку взаємодія відбувається між реакційними групами, які належать до різних макромолекул з більшою молекулярною вагою.

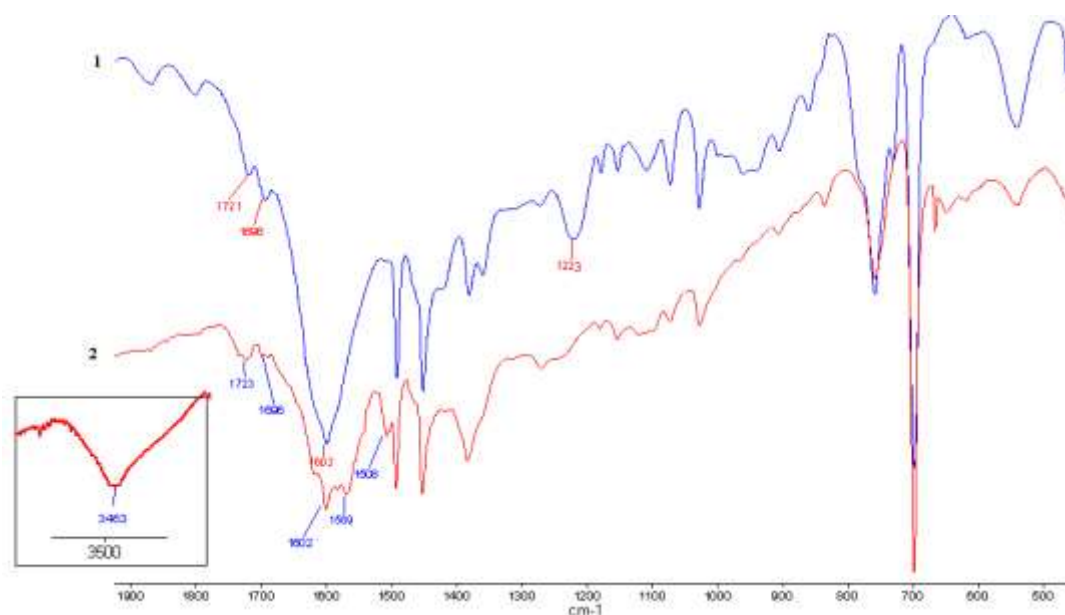


Рис. 5.11. ІЧ- спектри металополімерів: 1- **5-nc-6**; 2- **5-nc-7**.

Розширення смуги при 1602 см^{-1} та поява нової смуги поглинання при 732 см^{-1} , також аналогічні спектру зразка **5-nc-1**, і вказують на те, що значна частина єнольних груп не зреагувала, а основний внесок в комплексоутворення вносить взаємодія хлориду з ароматичною структурою матриці у вигляді π -комплексів. Отже, як і випадку ДМФА, хлорид кобальту в 1,4-діоксані виявився не ефективним до утворення комплексів хелатного типу.

Заміна ацидоліганду з хлориду на ацетат привела до суттєвих змін у структурі отриманого ММХ, що відобразилось на його властивостях та вигляді ІЧ спектру. Зразок **5-nc-7** мав насичене рожеве забарвлення, а вміст кобальту в ньому складав 3,3 %, що на порядок більше, ніж для комплексу, синтезованого за допомогою хлориду. В ІЧ спектрі з'являються нові полоси 1568 см^{-1} та 1508 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{C}$ в металохелатному циклі (рис.5.11, спектр 2) та смуга 667 см^{-1} - деформаційні коливання хелатного циклу з додаванням $\nu_{\text{Co-O}}$ [48]. Крім того, в спектрі **5-nc-7** спостерігається широка смуга з максимумом 3463 см^{-1} , що вказує на входження до координаційної сфери молекул води. Рожеве забарвлення комплексів дозволяє припустити октаедричне оточення катіону кобальту. Одержаний металокомплекс є нерозчинним в більшості розчинників, що вказує на його зшити структуру. На цей факт також вказує і знижена інтенсивність більшості смуг коливання, які відносяться до ароматичної структури полімерної матриці. Отже, можна

стверджувати, що в цьому випадку утворюються металокомплексні центри β -дикетонатного типу, в які з'єднуються енольні групи різних макромолекул, що приводить до зшивання полімерних ланцюгів (рис.5.12).

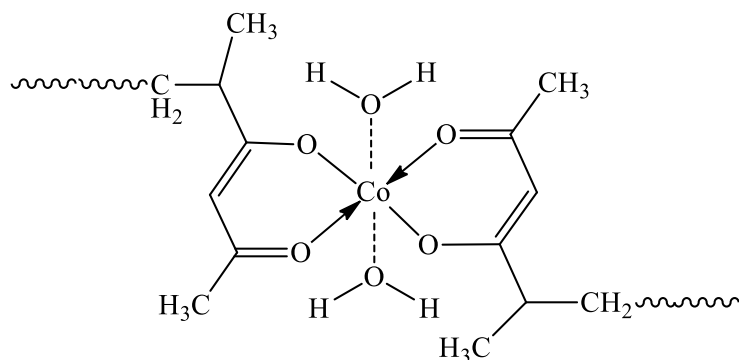


Рис. 5.12. Будова координаційного вузла в зразку **5-nc-7**.

Слід зауважити, що полімерна природа металокомплексів приводить до спотворення хелатної структури координаційного вузла, що проявляється в зміщенні смуг поглинання в ІЧ спектрі ММХ порівняно з мономерним хелатом: МГД-Со (рис. 5.13), який також має октаедричну будову координаційного вузла та містить дві молекули води.

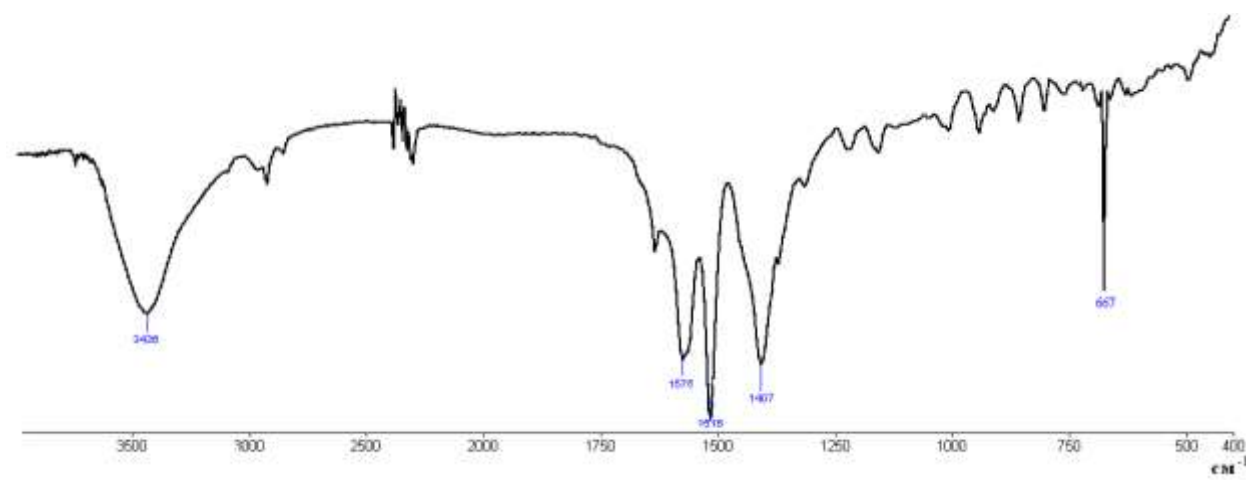


Рис. 5.13. ІЧ спектр МГД-Со. Пігулка з KBr.

Цілком очевидно, що система діоксан-ацетат металу є найбільш придатною для утворення ММХ β -дикетонатного типу, але наявність в ММЛ щільного розташування β -дикетонних груп в ланцюгу та значний надлишок неорганічної солі призводить до утворення структурованих макрокомплексів, що унеможливорює їх подальше використання як МІ для гомогенної прищепленої полімеризації. Тому подальша оптимізація методу полягала в розробці більш

ефективної методики синтезу ММЛ, аби склад полімеру складав ПС:МГД $\approx 1:10$ [255].

Як основний мономер було взято стирол, оскільки для нього відомі константи кополімеризації з МГД ($r_{\text{стирола}}=0,09$; $r_{\text{МГД}} = 1,70$) [34]. З урахуванням цих констант було розраховано співвідношення комономерів (стирол : МГД = 1:30), аби відстань між β -дикетонатними групами становила ~ 10 полістирольних ланок. Як відомо, саме таке розташування сприятиме найбільшій ефективності подальшого комплексоутворення [32, 45]. Швидкість кополімеризації складала $17,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Кінетична залежність конверсії мономеру (S, %) від часу представлена на рис. 5.14, з якої видно, що кополімеризація проходить з високою швидкістю та не ускладнюється інгібуванням.

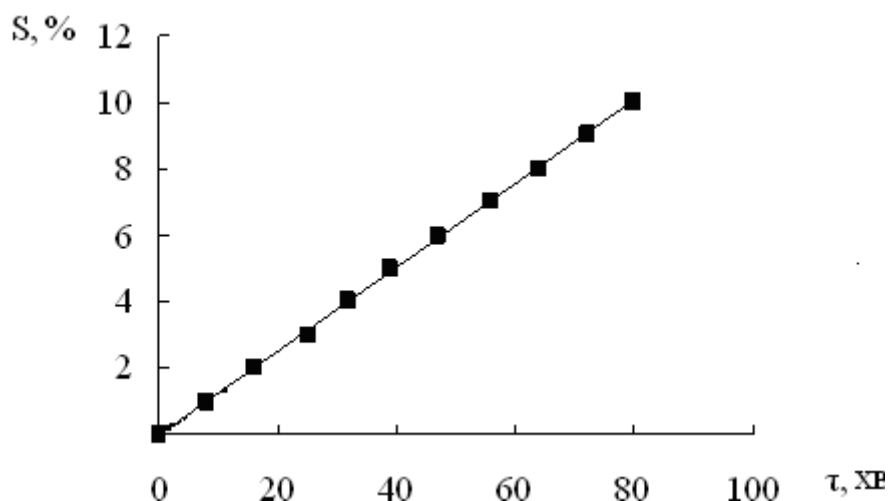


Рис.5.14. Залежність конверсії від часу при кополімеризації стиролу з МГД.

Об'ємне співвідношення стирол:МГД = 1:30.

$T=80^{\circ}\text{C}$. Ініціатор – ПБ. $C_{\text{ін}}=0,01$ моль/л.

Для одержаного макромолекулярного ліганду ПС-МГД (1:30) було виміряно значення характеристичної в'язкості $[\eta]$, яке склало 0,51 дл/г.

Одержаний ММЛ дослідили методом ^1H ЯМР спектроскопії. В спектрі (рис.5.15), окрім сигналів, які належать ПС-матриці, спостерігаються сигнали в області 0,3-0,8 м.д., які належать протонам $-\text{CH}_3$ груп МГД, сигнали метинових груп ($\sim 5,5$ м.д.) та сигнали груп $-\text{OH}$ (~ 16 м.д) єнольної форми β -дикетона. За площею останніх, зазвичай розраховують кількість єнольної форми, яка в цьому

випадку склала $\sim 30\%$. Проте відомо, що кількість енолу залежить від природи розчинника [241], тому при використанні інших розчинників вона буде змінюватися.

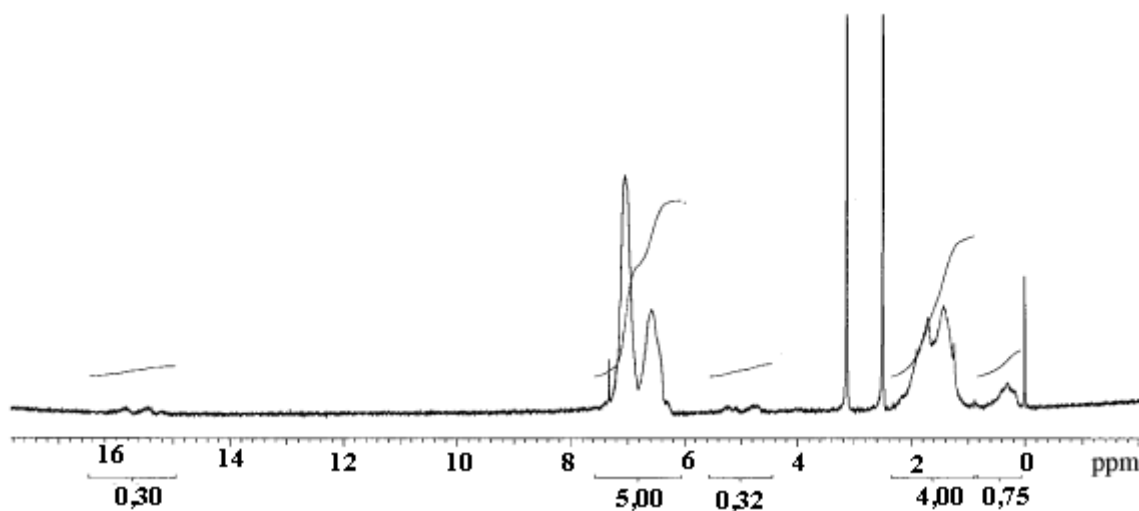
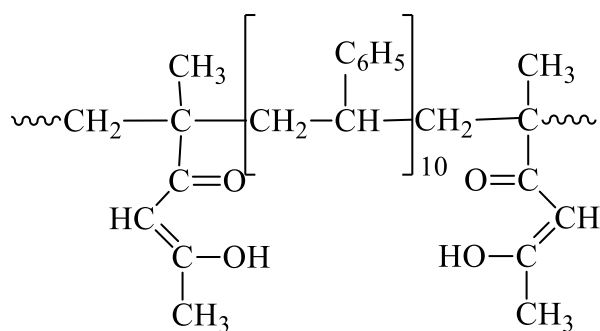


Рис.5.15. ^1H ЯМР спектр ПС-МГД (1:30) .Розчинник - DMSO.

За площею сигналів $-\text{CH}_3$ та $-\text{C}_6\text{H}_5$ груп було визначено склад кополімеру, який дорівнює 1:10. Це означає, що як і було розраховано, в середньому МГД-фрагмент розділяють десять ланок полістирольної матриці:



Полімерні металокомплекси отримували взаємодією розчину полімеру в діоксані з водним розчином ацетату відповідного металу. Реакція комплексоутворення мономерних β -дикетонатів найкраще проходить з іонами Cu^{2+} . Вона не потребує спеціальних умов, дає хелати з хорошими виходами і використовується для виділення β дикетонів з реакційного середовища в процесі синтезу. Виходячи з цього, відпрацювання методики синтезу полімерних β -дикетонатів також здійснювали на реакції з Cu^{2+} .

Розрахунок кількості ацетату купруму проводили наступним чином. Виходячи з констант кополімеризації стиролу і МГД, було розраховано, що 0,2 г кополімера містять $\sim 0,04$ г лігандних груп. Оскільки на 1 моль металу доводиться 2 моль лігандних груп, то 0,08 г солі купруму буде забезпечувати співвідношення 1:1. Зазвичай для синтезу мономерних β -дикетонатів беруть дво- або триразовий надлишок солі металу. Тому ацетату взяли відповідно 0,16 г (1:2) і 0,24 г (1:3). Такі кількості солі виявилися розчинні в 3 мл води. Також спробували в експерименті збільшити кількість води (6 мл + 0,16 г ацетату купруму). Результати представлені в табл. 5.16.

Як видно з даних табл. 5.16, кількість металу в ММХ не суттєво залежить від кількості взятої солі купруму. В цілому її кількість складає $\sim 2,5$ %. При переосажденні виходи макрохелатів знижуються, що пов'язано з появою нерозчинної гель-фракції, вихід якої збільшується при використанні більшої кількості солі.

Таблиця 5.16.

Умови синтезу ММХ купруму та цинку отриманих методом комплексоутворення та значення їх приведеної в'язкості. ММЛ – ПС:МГД (1:30).

$$m_{\text{ММЛ}} = 0,2 \text{ г}; [\eta]_{\text{ММЛ}} = 0,51 \text{ дл/г}; V_{\text{діокс}} = 20 \text{ мл}.$$

Умов. позн.	$m_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Г}}$	$m_{\text{H}_2\text{O}, \text{Г}}$	$w_{\text{H}_2\text{O}, \%}$	Вихід, %			$m_{\text{Г}}:m_{\text{р}}$	$w_{\text{Мт}}^{\text{МХ}}, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$
				синтез	I переос.	II переос.			
Сu-1	0,240	3,0	13,0	98	88	74	1:8	2,7	0,37
Сu-2	0,160	3,0	13,0	100	71	63	1:8	2,4	0,22
Сu-3	0,160	6,0	23,0	98	66	-	1:5	1,9	0,30
Сu-4	0,025	1,0	5,0	98	78	77	1:25	1,9	0,41
Zn	0,270	1,0	5,0	98	95,0	-	-	0,012	-

$w_{\text{Мт}}^{\text{МХ}}$ – вміст металу в розчинній фракції ММХ;

$m_{\text{Г}}:m_{\text{р}}$ - вагове співвідношення розчинної та гель-фракції в МХ.

На утворення β -дикетонатних фрагментів в отриманих макрохелатах вказують значення приведеної в'язкості, що є меншими, ніж для вихідного ММЛ. Це дозволяє стверджувати про утворення комплексів за участю хелатних груп однієї і тієї ж макромолекули. В результаті можуть утворюватися структури,

зображені на рис. 5.16, які будуть згортатися в клубок. Це, зменшує розміри полімерної молекули в розчині і, отже, призводить до зменшення в'язкості.

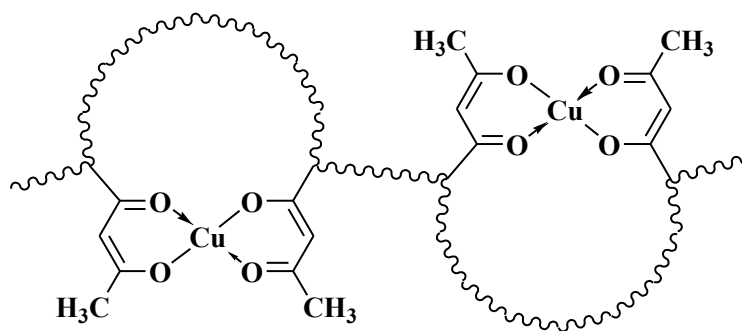


Рис. 5.16. Схематична будова полімерних ланцюгів, при утворенні хелатів з Cu^{2+} .

Тому, очевидно, що в'язкість розчину металохелатів не відображатиме їхню справжню молекулярну масу. З іншого боку, хелатні групи, які опинилися всередині клубка, будуть стерично недоступні для комплексоутворення, що призводить до неповної взаємодії β-дикетонних груп з іонами металу.

Відомо, що солі перехідних металів можуть утворювати π-комплекс з полістиролом [254], по типу зображених на рис. 5.17. Тому загальна кількість металу не відображає реальну кількість β-дикетонатних фрагментів в макромолекулі. Крім того, молекули ацетату купруму можуть і фізично «захоплюватись» макромолекулами при коагуляції. При переосадженні макромолекули розгортаються та утворюють додаткову взаємодію за рахунок π-комплексів з полістиролом. Про це свідчить той факт, що у разі одно- або двукратного переосадження утворюється певна кількість нерозчинної (гель-) фракції, яке призводить до зниження виходів (див. табл. 5.16). Крім того спостерігається зменшення розчинності макрочелату при кожному наступному переосадженні.

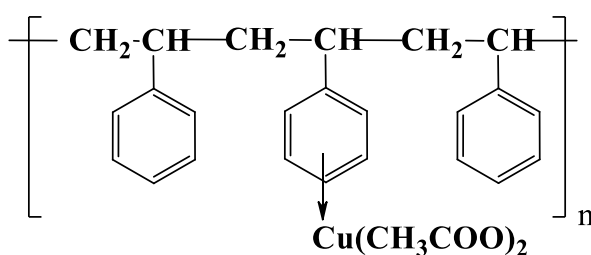


Рис. 5.17. Схематичне зображення утворення π-комплексів ацетата купруму з полістиролом.

Якщо проаналізувати дані табл. 5.16, також можна побачити, що суттєву роль при синтезі відіграє кількість води, яку взяли для розчинення ацетату. При зменшенні її вмісту в вихідному розчині значно покращуються виходи продуктів, оскільки також зменшується кількість нерозчинної фракції. При цьому ступінь вилучення купруму з вихідного розчину в умовах синтезу Cu-4 складає 3 %. Це майже на порядок вище, порівняно зі зразками Cu-1-Cu-3 (~ 0,5 %). Отже, оптимальними умовами для синтезу розчинних ММХ купруму можна вважати умови синтезу зразка Cu-4, хоча кількість металу в цьому зразку не є максимальною.

Якщо розчинність матеріалу не відіграє ролі для подальшого використання таких металополімерів, бажано, аби кількість металу в таких зразках була якомога більшою. Оскільки кожне переосадження приводить до зменшення розчинності, ми вирішили дослідити, чи впливає кількість переосаджень зразку на вміст металу в отриманих ММХ. Для цього синтезували зразок Cu-5 в умовах аналогічних зразку Cu-4, та піддали його дворазовому переосадженню. Кожного разу аналізували зразки на кількість металу та вміст гель-фракції (табл.5.17).

Таблиця 5.17.

Вплив кількості переосаджень на вміст металу в макрохелаті Cu-5.

$$m_{\text{ММЛ}} = 0,4 \text{ г}; V_{\text{діокс}} = 40 \text{ мл}; m_{\text{солі}} = 0,05 \text{ г}; m_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ мл}.$$

Дія	* m_0 , г	Вихід МХ		Розчинна фракція		Гель-фракція		$w_{\text{Cu}}^{\text{MX}}$, %
		m_{MX} , г	%	m_p , г	%	$m_g \cdot 10^2$	%	
синтез	0,400	0,392	98	-	-	-	-	2,10
1 переосадж.	0,266	0,257	97	0,247	93	1,0	4	1,95
2 переосадж.	0,166	0,155	94	0,150	91	0,5	3	1,80

* m_0 – маса вихідного макроліганда (синтез) або макрохелату (переосадження);

$w_{\text{Cu}}^{\text{MX}}$ - вміст купруму в макрохелаті (синтез) або в розчинній фракції (переосадження).

Як видно з цих даних, з кожним переосадженням утворюється невелика кількість зшитої фракції, яка зменшується з наступною стадією виділення. Проте, суттєвого зменшення кількості металу в полімері не відбувається. Отже, можна констатувати, що метал в різних фракціях розташований досить рівномірно, тому

якщо присутність невеликої кількості гелі-фракції не впливає на можливість експлуатації таких матеріалів, переосадження металополімерів є не обов'язковим. Це дозволяє суттєво зменшити витрати на отримання відповідних модифікованих полістиролів.

Заміна купруму на цинк призводить до зменшення на два порядки вмісту металу в ММХ (див. табл.5.16). Це означає, що іони Zn^{2+} утворюють менш стійкі комплекси з досліджуваним ММЛ, що відповідає даним роботи [46]. В цій роботі були знайдені константи стійкості перехідних металів з ПМГД, які зменшувалися в ряду: $Cu \gg Ni > Co > Zn > Mn$, так само, як і для хелатів з мономерним МГД, що відповідає відомому ряду стійкості Вільямса-Ірвінга. Таку ж залежність отримали автори [21] для ММХ полі- β -естерного типу.

Більш вірогідним для отриманого нами ММЛ є утворення з ацетатом цинку міжмолекулярних комплексів π -типу. На це вказує зворотньопропорційна залежність приведеної в'язкості від концентрації $\eta_{пит}/C_{пол} - C_{пол}$ (рис. 5.18). При розведенні розчинну ці зв'язки, які є не стійкими розриваються, макромолекули перестають взаємодіяти одна з одною і в'язкість розчину зменшується.

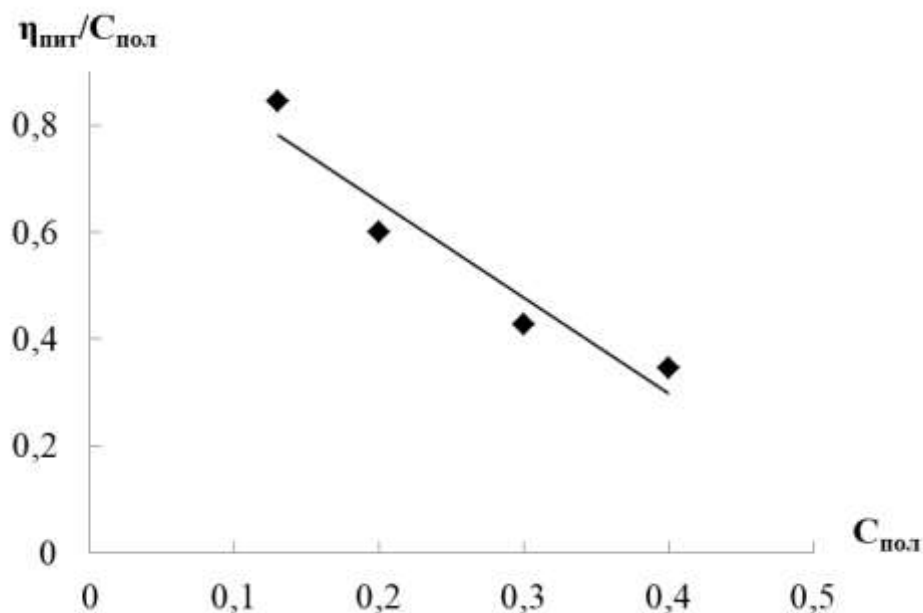


Рис. 5.18. Залежність приведеної в'язкості від концентрації для цинкового ММХ.

Зауважимо, що завдяки різниці в константах комплексоутворення, полістироли, модифіковані β -дикетонними групами в подальшому можуть бути використані як селективні сорбенти для видалення іонів металів, зокрема купруму, із сумішей з іншими металами як з водних, так і з органічних середовищ. Перевагою таких сорбційних матеріалів є їх багаторазовість у використанні, адже після оброблення кислотою, їх можна використати повторно.

Серед мідних ММХ був взятий зразок Cu-1, який містить найбільшу кількість металу. Зразок розчинили в стиролі та ММА з концентрацією 0,2 ваг.% та провели полімеризацію при температурі 85°C. Такі низькі концентрації макрохелатів використовували тому, що їх розчинність в мономерах була низькою, а в'язкість цих розчинів високою. Останнє, можливо, пов'язано з тим, що наявність клубків приводить до проникнення в них мономерів, при цьому утворюється гель. Необхідно підкреслити, що у всіх випадках ініціювання МІ, незалежно від їх типу, істотну роль відіграватимуть стеричний та дифузний чинники. Результати полімеризації, яку ініціювали ММХ, представлені в табл. 5.18.

Таблиця 5.18.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та ММА під дією полістирольних МІ з фрагментами МГД-Cu та МГД-Zn та деякі характеристики прищеплених полімерів. $T=85^{\circ}\text{C}$.

МІ	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\tau_{\text{інд}}$, хв	$\tau_{\text{пол}}$, хв	$S_{\text{дил}}$, %	$w_{\text{Мт}}^{\text{ІІІ}} \cdot 10^2$, %	$\eta^{\text{ІІІ}}$, дл/г
Мономер - стирол						
Cu-1	7,9	0	772	12,8	-	-
Zn	5,2	5	283	10,6	2,3	2,08
відсут.	2,2	0	394	5,7	-	0,59
Мономер - ММА						
Cu-1	13,3	180	792	74,0	-	-
*Zn	4,6	40	493	10,5	4,5	4,36
відсут.	3,4	-	428	10,0	-	3,02
*відсут.	2,7	-	550	10,1	-	-

* $T=70^{\circ}\text{C}$.

На рис. 5.19. зображені кінетичні залежності полімеризації стиролу та ММА, яку ініціювали ММХ -Cu-1. З них видно, що полімеризація стиролу відбувається з досить високою швидкістю, проте при глибині $\sim 8\%$ процес різко сповільнюється і практично зупиняється.

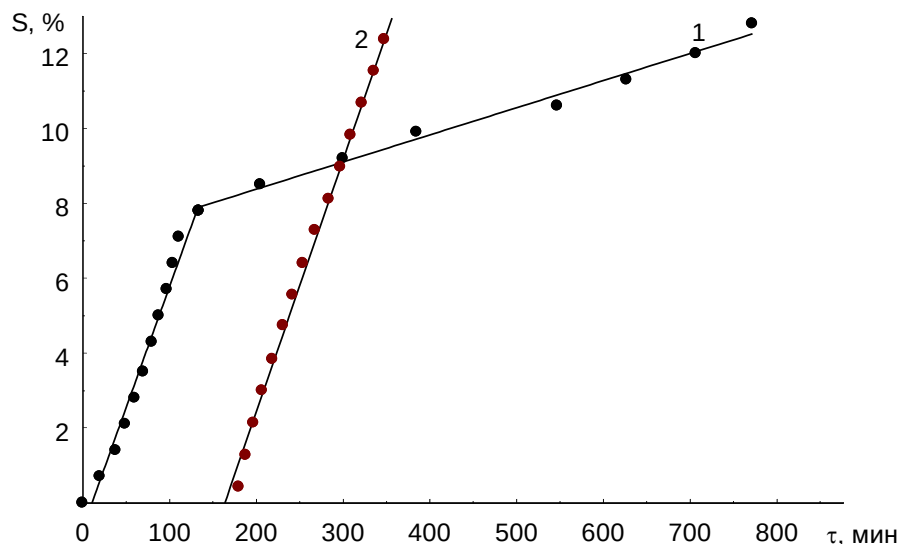


Рис. 5.19. Залежність конверсії від часу при ініціюванні ММХ Cu-1.

Мономер: 1 – стирол; 2 – ММА. $T = 85^{\circ}\text{C}$

В розд. 3.1.1 при дослідженні поведінки мономерних мідних хелатів ненасичених β -дикетонів було відмічену подібну поведінку цих об'єктів при полімеризації стиролу (див. табл. 3.4, рис. 3.5). Кількість купруму, що входить до полімеризаційної системи з ММХ складає в цьому випадку $4,9 \cdot 10^{-5}$ г/мл мономеру. Приблизно таку ж кількість купруму має система, яка складається зі стиролу та мономерного МГД-Cu з концентрацією $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Якщо порівнювати дію мономерного та полімерного МГД-Cu (табл. 5.19), то можна зазначити, що їх дія є близькою, отже ключову роль при полімеризації стиролу відіграє кількість металокомплексу, взятого для ініціювання. Стан хелату (мономерний або іммобілізований на полімері) при цьому не має суттєвого значення. Ці результати показують також, що механізм, за яким відбувається ініціювання мономерними та полімерними металокомплексами, є подібним.

Таблиця 5.19.

Порівняння кінетичних параметрів мономерного та полімерного
МГД-Cu при ініціюванні полімеризації стиролу. $T=85^{\circ}\text{C}$.

Стан хелату	$C_{\text{хел}}$	$C_{\text{Cu}} \cdot 10^5$, г/мл	$V_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$S_{\text{ос}}$, %
Мономерний	$0,78 \cdot 10^{-3}$, моль/л	4,9	9,5	8,2
Полімерний	0,2 ваг. %		7,9	8,0

$S_{\text{ос}}$ – конверсія, при якій випадає осад, і процес уповільнюється.

Для ММА залежність має інший вигляд. Спостерігається значний індукційний період, потім полімеризація проходить з високою швидкістю до великих глибин. Отже, природа мономера, який прищеплюється також є важливим фактором, який відбивається на характері проходження реакції.

Полімерний МГД-Zn, як і у випадку використання мономерного хелату, є слабким макроініціатором. Швидкість полімеризації під його дією майже близька до швидкості за його відсутності. Отже в цьому випадку прищеплення може відбуватися лише в один спосіб – передаванням ланцюга на МІ. Цікавим виявився той факт, що кількість цинку в отриманих полімерах значно більша, ніж в вихідному МІ (див. табл. 5.16). Цей факт непрямо, але підтверджує припущення, що висувалося нами раніш, про наявність міжмолекулярної π -взаємодії за участю макромолекул. Мономери (стирол, а особливо ММА) координуються з атомами металу у складі солі (на що вказують індукційні періоди), витискуючи полімерні ланцюгі, оскільки координація з мономером не приводить до стеричного напруження, вона є більш вигідною енергетично. Це приводить до послаблення міжмолекулярної взаємодії, а отже, фактично, їх маси, та підвищення вмісту металу. Тобто дія мономеру є подібною в цьому випадку до дії розчинника.

Також на основі ММЛ ПС:МГД (1:30) нами було отримано макрохелат аргентуму (**Ag-1**). Отримання цього металополімеру проводили за аналогічною методикою. До 1% розчину кополімеру в діоксані додавали розчин солі аргентуму (0,063 г AgNO_3 в 1 мл води). Перемішували 30 хв і висаджували полімер в 200 мл етанолу. В результаті отримали макрохелат аргентуму, рожево-коричневого кольору з виходом 90 %. Цей ММХ використовували для

прищеплення стиролу та ММА за температури 70°C. $C_{MI} = 0,2 \%$. Кінетична картина процесу наведена на рис.5.20.

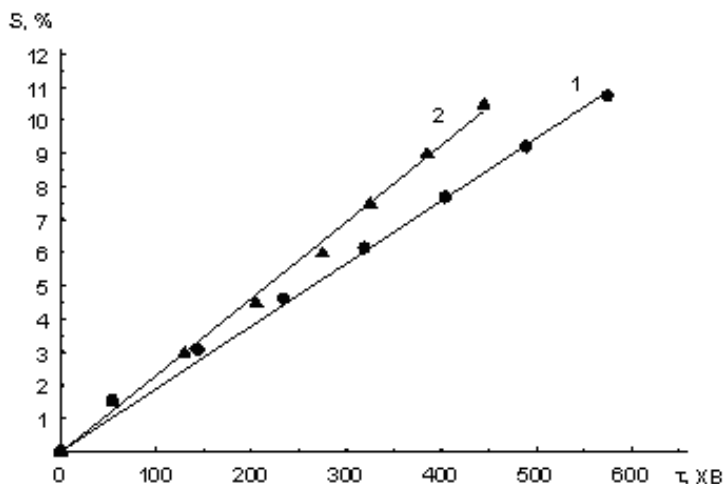


Рис.5.20. Залежність конверсії від часу при ініціюванні полістирольним МІ на основі МГД-Ag. Мономер: 1 – стирол; 2 – ММА. $T = 70^{\circ}\text{C}$. $C_{MI} = 0,2 \%$.

Виявилося, що цей МІ прищеплює стирол (зразок **Ag-1-*np*-ПС**) та ММА (зразок **Ag-1-*np*-ПММА**) з досить низькими швидкостями $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) та $3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), відповідно. Проте нами була показана принципова можливість синтезу полімерних β-дикетонатів аргентуму і прищеплених полімерів на їх основі. В розд. 6.2 як ММХ **Ag-1**, так і прищеплені до нього полімери будуть досліджені на бактерицидну активність по відношенню до деяких мікроорганізмів.

5.2. Особливості макроініціювання іммобілізованими β-дикетонатами кобальту різної валентності

Відомо, що β-дикетонати перехідних металів мають різну ініціюючу здатність в радикальній полімеризації вінілових мономерів в залежності не тільки від природи метала, а і від його валентності. Вважається, що ацетилацетонати тривалентних металів є більш активними радикальними ініціаторами, порівняно з аналогами, що містять той самий метал, але в двовалентному стані [52]. У зв'язку з цим становить інтерес одержання макроініціаторів β-дикетонатного типу, що містять кобальт в дво- і тривалентному стані та оцінити їх здатність до прищеплення вінілових мономерів.

Слід зауважити, що саме метод комплексоутворення відкриває перспективи синтезу ММХ β -дикетонатного типу з Со (III), тоді як методом кополімеризації здійснити це принципово неможливо. Це пов'язано з тим, що методика синтезу мономерного β -дикетонату Со (III) передбачає нагрівання двовалентної солі з лігандом за присутності пероксидів, а це призводить до окиснення подвійного зв'язку в ліганді, що в подальшому унеможливорює його кополімеризацію з основним мономером. Відомо, що за присутності радикалів у розчині, іони Co^{2+} миттєво переходять в Co^{3+} , що проявляється у зміні забарвлення розчину з рожевого на зелений [256].

На основі описаного в попередньому підрозділі ММЛ ПС:МГД (1:30) та ацетату кобальту (II) в діоксані були отриманні ММХ Со(II) та Со(III). За розробленою нами методикою [257], синтез полімерних металокомплексів Со(III) проводили за присутності 0,2 г ПБ, температуру синтезу збільшували до 50°C . Були отримані тривалентні макрохелати, що представляють собою порошки зеленого кольору, тоді як ММХ Со (II) забарвлені в рожевий колір. Результати по синтезу макрохелатів Со (II) та Со (III), а також деякі їх характеристики представлені в табл.5.20.

Таблиця 5.20.

Умови синтезу макрохелатів Со (II) та Со (III), отриманих методом комплексоутворення та їх деякі характеристики. ММЛ – ПС:МГД (1:30).

Сіль - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Розчинник – 1,4-діоксан. $\text{C}_{\text{ММЛ}} = 1\%$.

$^1\text{T} = 25^\circ\text{C}$ та $^2\text{T} = 50^\circ\text{C}$. $[\eta]_{\text{ММЛ}} = 0,51$ дл/г;

Умовне позн. ММХ	$m_{\text{солі}} \cdot 10^2, \text{г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г}$	Вихід ММХ після дворазового переосадження		$w_{\text{Co}}^{\text{MX}}, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$
			г	%		
$^1\text{Co(II)-1}$	3,11	1,0	0,1848	92	0,92	0,44
$^1\text{Co(II)-2}$	1,56	0,5	0,1524	76	0,80	0,28
$^1\text{Co(II)-3}$	0,78	0,5	0,1666	83	0,57	0,35
$^2\text{Co(III)-1}$	3,11	1,0	0,1800	90	1,10	*н. р.
$^2\text{Co(III)-2}$	1,56	0,5	0,1804	90	0,88	н. р.
$^2\text{Co(III)-3}$	0,76	0,5	0,1802	90	0,53	0,91

* н.р. – не повністю розчинився в бензені.

Вимірювання в'язкості отриманих ММХ дозволяє зробити висновок про структуру металокомплексів. В'язкість двовалентних комплексів майже вдвічі зменшилася, а тривалентних зросла порівняно з вихідним ММЛ. Цей факт свідчить про те, що для двовалентних комплексів кобальту (як і для хелатів купруму, див. табл. 5.16) найбільш характерним є утворення хелату між групами, що входять до складу однієї і тієї ж макромолекули, тобто відбувається внутришньомолекулярна координація. Це приводить до більшої згорнутості ланцюга і, як наслідок, зниження в'язкості розчину. Для тривалентних металокомплексів переважає міжмолекулярна координація, що приводить до взаємодії декількох полімерних ланцюгів і збільшення в'язкості їх розчинів (рис.5.21). Зразки Co(III)-1 та Co(III)-2 розчинялись в бензені частково, що вказує на наявність в макромолекулах структурованих фрагментів.

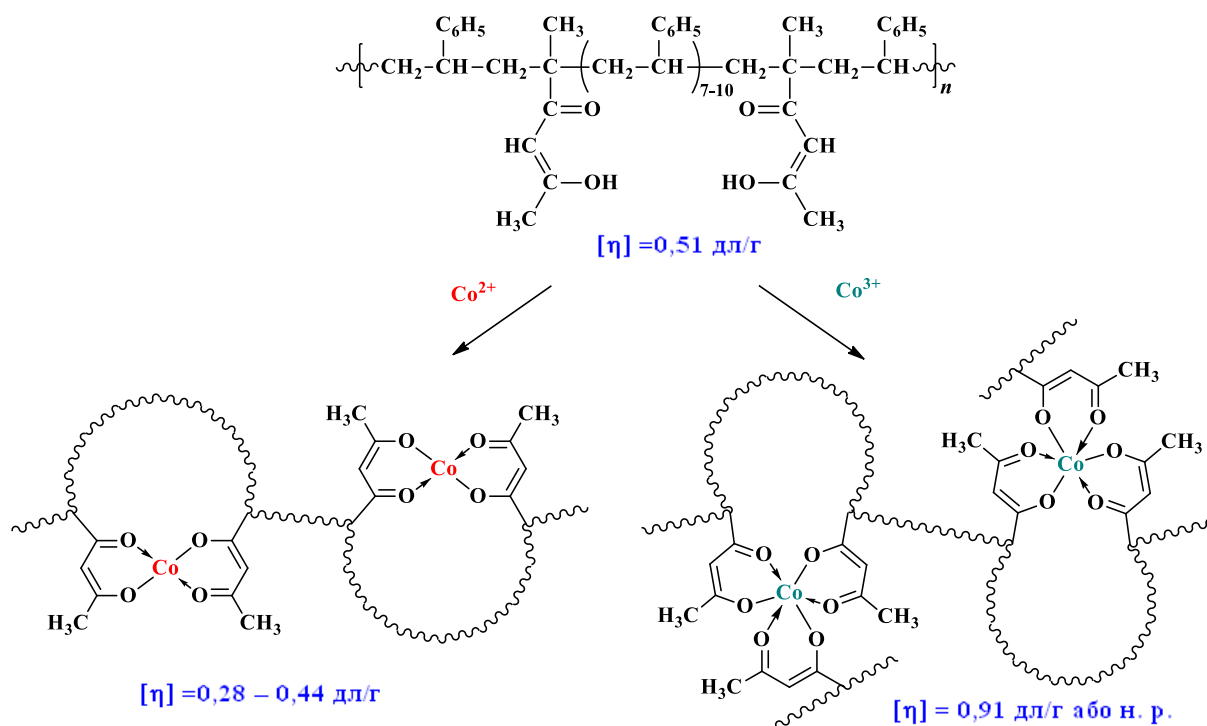


Рис. 5.21. Схема утворення ММХ β-дикетонатного типу з Co(II) та Co(III).

На користь цієї схеми говорять і інші дані з табл. 5.20: практично при однаковому вмісті металу у зразках Co(II)-3 і Co(III)-3 двовалентний металохелат має в'язкість в два рази меншу, ніж тривалентний. А в зразках Co(III)-1 та Co(III)-2, при однакових кількостях металу, що і у двовалентних, тривалентні виявилися нерозчинними в бензені, що вказує на процеси структурування і відповідає зшивці полімерних ланцюгів.

Отримані макрохелати Co (II) і Co (III) були використані для ініціювання прищепленої полімеризації стиролу та ММА. Концентрація вихідних МІ в мономері склала всього 0,2 %, з огляду на їх обмежену розчинність у мономерах. Кінетичні параметри процесу полімеризації стиролу і ММА наведені в табл. 5.21.

Таблиця 5.21.

Кінетичні параметри прищепленої полімеризації стиролу та ММА на полістирольні МІ на основі МГД –Co (II) та Co (III). $C_{MI} = 0,2 \%$.

МІ	$V_0 \cdot 10^5$, МОЛЬ Л·С	$V_{cp} \cdot 10^5$, МОЛЬ Л·С	τ_{ind} , ХВ	$\tau_{пол}$, ХВ	S_d , %	S_r , %	$[\eta]_{пп}$, дЛ/Г	$[\eta]_{пп}$ $[\eta]_{MI}$
<i>Стирол, $t=85^\circ C$</i>								
Co(II)-1	5,2	3,4	15	345	8,8	8,6	1,22	2,7
Co(II)-2	4,9	3,6	28	322	8,6	8,4	1,71	6,1
Co(II)-3	4,9	3,6	26	319	8,6	8,2	2,99	8,5
Co(III)-1	10,1	7,0	–	175	9,1	8,5	-	-
Co(III)-2	11,5	8,6	–	160	10,3	8,9	-	-
Co(III)-3	10,8	7,2	–	187	10,0	8,9	2,57	2,8
<i>ММА, $t=70^\circ C$</i>								
Co(II)-1	7,1	6,4	68	217	9,3	7,7	2,97	6,8
Co(II)-2	13,0	11,0	313	124	9,8	9,5	1,65	5,9
Co(II)-3	0	0	755	–	–	–	-	-
Co(III)-1	24,1	19,2	0	75	9,8	9,4	2,70	-
Co(III)-2	9,1	5,9	0	230	9,5	9,5	3,50	-
Co(III)-3	8,6	6,4	190	162	7,2	7,2	2,29	2,5

Значне збільшення значень характеристичної в'язкості прищеплених полімерів ($[\eta]_{пп}$), порівняно з аналогічною величиною для вихідних МІ, свідчить про отримання прищеплених полімерів. У разі прищеплення стиролу це збільшення становить від 2,8 до 8,5 разів, при цьому утворюється РПС, а для ММА - 2,5-6,8 раз, при цьому отримуємо БКП – ПС-блок-ПММА.

З даних табл. 5.21 також видно, що процеси щеплення як стиролу так і ММА відбуваються з достатньо прийнятними швидкостями. Стирол краще ініціюється ММХ Co(III), а для ММА в разі обох металів кінетична картина досить неоднозначна; для МІ з Co(III) швидкість закономірно знижується зі зменшенням вмісту металу в МІ, тоді як у Co(II) проходить через максимум. Різниця в значеннях початкової (V_0) і середньої (V_{cp}) швидкостей полімеризації свідчить про зниження швидкості в ході полімеризації, пов'язаної, вочевидь, зі збільшенням в'язкості в ході

полімеризації. Також цей факт може свідчити про наявність в системі прихованого інгібування, що, як було показано в розд. 3, є характерним для мономерних β -дикетонатів. Проте у разі полімерних металокомплексів це малоймовірно, тому що тоді б мало місце значне неспівпадіння значень S_d і S_r , а в нашому випадку цього не відбувається.

Як видно з табл. 5.21, процес прищеплення як для стиролу, так і для ММА має ряд особливостей. Так, наприклад, полімеризація стиролу і ММА макрохелатами Co(II) має індукційні періоди. Якщо для полімеризації ММА подібне явище було відзначено і при використанні МІ, отриманих методом кополімеризації (причому зі зменшенням вмісту металу в МІ індукційні періоди зростають) (див. рис. 3.35), то для стиролу цей ефект був не характерний. Причиною цього може бути наступне. Отримання МІ кополімеризацією хелат-мономеру зі стиролом є радикальним процесом. Відомо, що за присутності радикалів в системі Co(II) переходить в Co(III) [256]. Тому МІ, отримані методом кополімеризації, хоча і синтезовані за участю хелатів Co(II) , після кополімеризації містять Co(III) . А в разі отримання макрохелатів комплексотворенням радикального процесу немає, і тому кобальт зберігає свою валентність. Для початку полімеризації, необхідний його перехід в Co(III) [201]. Для мономерних хелатів Co(II) в стиролі цей процес відбувається швидко, а в метилметакрилаті – повільно, що пов'язано з різним типом комплексо-утворюючих груп мономеру [68]. Ймовірно, при розчиненні ММХ в стиролі перехід $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ проходить важче, ніж для мономерних хелатів. Причиною цього є дифузний і стеричний чинники. Хелати Co(III) (за винятком $\text{Co(III)}-3$) на відміну від Co(II) не дають індукційних періодів.

Враховуючи вищезазначене, можна припустити, що за своєю структурною організацією ММХ з Co(III) будуть більш схожими на полімерні β -дикетонати, отримані методом кополімеризації, ніж на зразки ММХ з Co(II) , що синтезували аналогічним способом. Для підтвердження цього припущення деякі полімерні β -дикетонати, отримані різними способами (табл. 5.22), були досліджені методом малокутового розсіяння рентгеновських променів [258]. Цей метод дає інформацію про морфологічні особливості полімерних молекул на рівні мікрофазових

утворень доменів, тому він був використаний при дослідженні зразків макрохелатів.

На рис. 5.20 наведені залежності інтенсивності малокутового рентгенівського випромінювання від хвильового вектора для зразків **1, 2, 3**, що представляють собою макрохелати кобальту з приблизно однаковою кількістю металу, але отримані різними способами, а також зразка **4** - лінійного полістиролу, синтезованого радикальною полімеризацією в блоці у присутності ПБ як ініціатора.

Таблиця 5.22.

Позначення та деякі характеристики зразків полімерних β -дикетонатів кобальту, синтезованих різними методами.

№ зразка	Метод одержання полімерного β -дикетоната	Позн. зразка в роботі (умови синтезу в табл.)	$w_{\text{Co}}^{\text{MX}}$, %	$[\eta]$, дл/г
1	Метод кополімеризації	4.4-nc (табл. 4.8)	0,47	1,01
2	Метод комплексоутворення	Co(II)-3 (табл. 5.20)	0,57	0,35
3	Метод комплексоутворення	Co(III)-3 (табл. 5.20)	0,53	0,91
4	Лінійний ПС (зразок для порівняння)	ПС, ініціатор –ПБ, $C_{\text{ін}}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 85^\circ\text{C}$	-	0,84

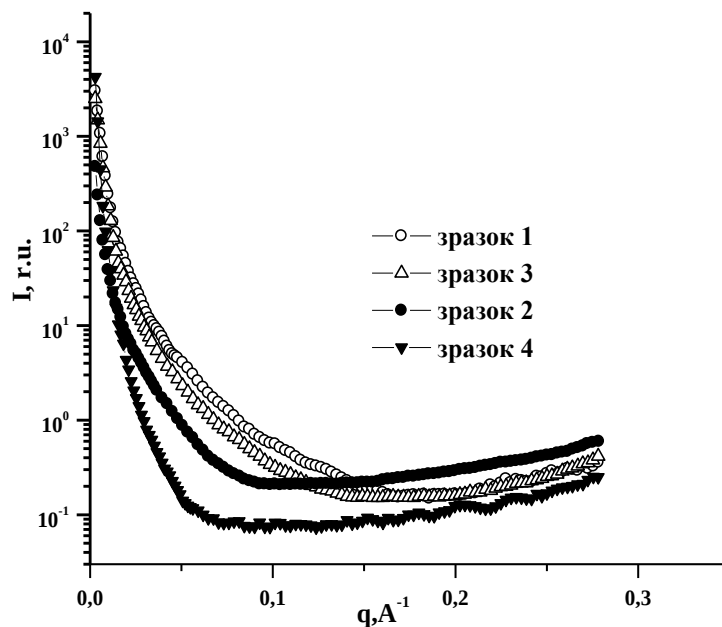


Рис. 5.20. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів полімерних β -дикетонатів кобальту, синтезованих різними методами.

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 надлишкова 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 Co(III) , який має елементи зшивання. Зразок **2**, що містить Co(II) , має значно меншу гетерогенність в порівнянні із зразками **1** та **3** і близький по гетерогенності до лінійного полістиролу, отриманого за присутності ПБ радикальною полімеризацією (зразок **4**).

Диференційна сканувальна калориметрія (ДСК) є сучасним методом дослідження температурних переходів в полімерах. За його допомогою можна з'ясувати деякі відомості про структуру макромолекул, неоднорідності в ній, визначити температури склування ($T_{\text{скл}}$), яка суттєво залежить від будови, тощо [259]. В табл. 5.23 наведені данні ДСК досліджень вищевказаних зразків (див. табл. 5.22), окрім цього для оцінки впливу фрагментів β -дикетону дослідили також ММЛ (ПС:МГД (1:30)), з якого були отримані зразки полімерних хелатів **2** та **3**. В таблиці він позначений під № 5.

Таблиця 5.23.

Теплофізичні властивості зразків ПС, модифікованих МГД- Co ,
що отримували у різний спосіб, за даними ДСК.

№ зразка	$T_{\text{скл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{скл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/г
1	108,2	4,7	0,1844
2	116,7	8,2	0,2024
3	109,8	9,9	0,2332
4	106,2	4,1	0,2485
5	101,3	3,4	0,2133

Як можна бачити з даних табл. 5.23, для всіх зразків металополімерів (1-3), $T_{\text{скл}}$ збільшується порівняно з лінійним полістиролом, що отримали за допомогою ПБ (зразок 4), що вказує на зменшену рухливість ланцюгів внаслідок впливу металохелатних фрагментів. Найменшу рухливість має зразок 2, синтезований методом комплексоутворення з Со (II), в якому утворюються петлі невеликих розмірів (див. рис. 5.21), що ускладнює обертання сегментів макромолекули та суттєво знижує гнучкість. Наступним є його аналог з Со (III) (зразок 3), який утворений за міжмолекулярним комплексоутворенням. Для цього зразка спостерігається найбільше значення $\Delta T_{\text{скл}}$, яке вказує на найбільш неоднорідний склад цього зразка по М.М. та конформаціям. Це відбувається внаслідок об'єднання макромолекул з різною довжиною в одну велику макромолекулу, що приводить до зростання показника полідисперсності, як було експериментально показано в розд.5.2 на прикладі інших ММХ з міжмолекулярною взаємодією. 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.

Зразок 1, який отриманий методом (ко)полімеризації і містить фрагменти МГД-Со в ПС ланцюзі, що додатково прищеплюють бічні ланцюги ПС (тобто, фактично розгалужений ПС), значення $T_{\text{скл}}$ також збільшене порівняно зі зразком 4, але не так суттєво, як для ММХ, синтезованим методом комплексоутворення. Цікаво, що він має дуже великий показник полідисперсності (11,40, див. табл. 4.10), проте $\Delta T_{\text{скл}}$ цього зразка є близькою до лінійного ПС (зразок 4). Цей факт можна пояснити, якщо врахувати, що M_w зразка 1 (6,25) втричі переважає аналогічну величину для ПС (2,11). Отже, знаходження фрагментів МГД-Со у вигляді комономерної ланки, навіть з прищепленими до нього ланцюгами, не заважає вільному руху сегментів макромолекули, внаслідок їх більшої довжини. Проте для цього зразка спостерігається найменше значення ΔC_p , що вказує на найменшу частку ланцюгів, які приймають участь в процесі склування. Ці дані корелюють з висновком про будову таких полімерів, зробленим в розд. 4.3, на підставі експерименту по видаленню металу, про наявність частини молекул у

стані псевдосітки, на яку потім нарощуються прищеплені ланцюги (див. рис. 4.7). Наявність цієї фракції з псевдосітчастою будовою приводить до появи ділянок з «твердою» фазою, розташованою біля металокомплексних фрагментів, яка обмежує рухливість та гнучкість сегментів.

Введення в ПС фрагментів МГД (зразок 5) приводить до зниження $T_{\text{скл}}$. На перший погляд, такий результат є неочікуваним, адже зазвичай, введення полярних груп обумовлює збільшення міжмолекулярної взаємодії, що проявляється у вигляді протилежного ефекту. Проте відомо, що якщо полярні групи здатні взаємодіяти в одній ланці, що повторюється (тобто внутрішньомолекулярно), то вони не приймають участь у міжмолекулярному з'єднанні і це приводить до збільшення $T_{\text{скл}}$ [260]. У нашому випадку факт такої взаємодії (див. рис. 5.1 (А)) був встановлений методом ІЧ-спектроскопії.

Таким чином, результати малокутової рентгенівської дифрактометрії та ДСК задовільно корелюють з даними про структуру макрохелатів, які були одержані в ході визначення кінетичних та молекулярно-вагових характеристик полімерів з β -дикетонатними фрагментами.

На рис.5.21 представлена схематична будова вищедосліджених об'єктів. В зразку 1 червоним кольором позначені атоми Со (II), які опинилися в полімері шляхом кополімеризації. Частина атомів кобальту, яка утворила розгалуження і перетворилася на Со (III), позначена зеленим кольором. В зразках 2 та 3 колір атомів кобальту визначається валентністю відповідного іону, що приймає участь в реакції: для зразку 2 – Со (II), зразок 3- Со (III).

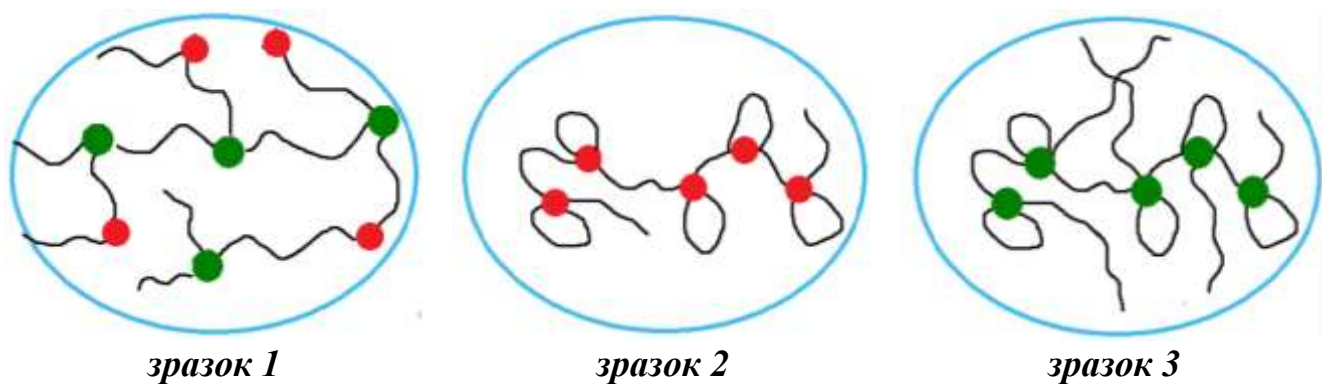


Рис. 5.21. Схематична будова полімерних β -дикетонатів кобальту, синтезованих різними методами. Червоним кольором позначено атоми Со (II), зеленим – Со(III).

Опис зразків, відповідно до нумерації, див. в табл. 5.22.

5.3. Компенсаційний спосіб одержання полімерних лігандів – варіант оптимізації синтезу β -дикетонатних макроініціаторів

Як було зазначено вище, регулюванням кількісного співвідношення комономерів стиролу та МГД (1:30) вдалося значно підвищити ефективність утворення металополімерів хелатного типу. Проте, враховуючи велику різницю в константах кополімеризації (МГД $\sim$ в 20 разів активніший за стирол [34]), слід очікувати нерівномірного розподілу β -дикетонних груп в кополімері. МГД буде швидко вичерпуватись при невеликих конверсіях, а подальше зростання ланцюга відбуватиметься в основному за рахунок стирольних ланок. Щільне розташування хелатоутворюючих груп на початку ланцюга призводить до неповного комплексоутворення, внаслідок «ефекту сусіда».

З метою одержання більш однорідного за будовою і складом кополімеру, в хімії ВМС застосовують *компенсаційний спосіб кополімеризації*, який полягає в дозованому додаванні більш активного мономеру в ході реакції [261, 262].

Зауважимо, що значне збагачення полімеру хелат-мономером було знайдено нами і при застосуванні першого методу синтезу – кополімеризації ненасичених β -дикетонатів з вініловим мономером (див. розд. 3.1.2, табл. 3.8 та розд. 4.2, табл. 4.8). Проте, методика здійснення компенсаційного методу полягає в проведенні процесу з використанням розчинника. Як було переконливо показано в розд. 3, розчинник у випадку полімеризації β -дикетонатів металу має на процес дуже вагомий вплив: він може пришвидшувати, гальмувати, або навіть, унеможливити полімеризацію. Крім того, продукти взаємодії ненасичених β -дикетонатів з радикалами також можуть негативно впливати на перебіг реакції, як це було показано нами на прикладі комплексів купруму. Отже, в зв'язку з цим, застосування компенсаційного способу для методу кополімеризації вініл- β -дикетонатів є ускладненим.

Метод комплексоутворення для цих цілей є більш зручним, оскільки перша стадія синтезу (кополімеризація β d з вініловим мономером) виключає участь в

радикальному процесі металокомплексу і її легко можна здійснити за участю розчинника.

Отже, кополімеризацію стиролу з МГД здійснювали в розчині бензену при відповідному співвідношенні кономерів 1:10 та 1:30. При звичайному (одноразовому) додаванні суміш кономерів і ініціатора готували одразу, розчиняли в розчиннику і полімеризували. При компенсаційному способі для контролю конверсії процес паралельно проводили також в дилатометрі. МГД добавляли в полімеризаційну систему трьома однаковими порціями: при конверсіях 0, 5, 10 %. Загальна конверсія становила 15 %. Результати експерименту наведені в табл. 5.24 [263]. Для порівняння також наведені результати полімеризації в блоці.

Таблиця 5.24.

Кінетичні параметри кополімеризації МГД зі стиролом в блоці та розчині бензену.

$V_{\text{бензену}} : V_{\text{СТ}} = 1:2$. Ініціатор – ПБ. $T=80^{\circ}\text{C}$.

Спосіб кополімеризації	$C_{\text{ін}} \cdot 10^2 \text{ моль/л}$	Об'ємн. співвідн. МГД:СТ	$V_0 \cdot 10^5 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$	$S_d, \%$	$S_r, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$	Познач. ММЛ
В блоці. Одноразове додавання МГД.	1	1:30	16,8	10,2	10,0	0,51	Б-1:30
		1:10	14,4	10,0	7,6	0,23	Б-1:10
В розчині. Одноразове додавання МГД.	3	1:30	15,0	19,6	18,0	0,36	О-1:30
		1:10	10,9	15,5	7,8	0,18	О-1:10
В розчині. Компенсаційний спосіб додавання МГД	3	1:30	12,5	15,1	15,0	0,35	К-1:30
		1:10	10,5	15,5	13,0	0,20	К-1:10

Як і в дослідах, описаних в розд. 3.1, збільшення концентрації МГД в суміші зі стиролом до 1:10 призводить до значного інгібіруючого ефекту (як в блоці, так і в розчиннику). Це виражається в зниженні швидкості полімеризації, невідповідності значень S_d та S_r , зважаючи на втрату низькомолекулярних фракцій, а також у зниженні М.М. ($[\eta]$) продуктів що утворюються.

При переході від полімеризації в блоці до розчину інгібіруючий ефект матиме дві складові: інгібування β -дикетонатним мономером і передача ланцюга

на розчинник. Логічно було б припустити, що сумарна дія цих двох чинників буде приводити до сильнішого інгібування, порівнянно з полімеризацією в блоці. Аналіз значень S_d і S_r показує, що дійсно, найбільший інгібіруючий ефект проявляється при полімеризації в розчиннику у випадку, коли весь МГД додають на початку процесу. Невідповідність конверсій при цьому становить 50 %, тоді як в блоці втрати в два рази менші (28 %), тобто при переосажденні вдалося виділити лише половину полімерного продукту, і його М.М. є найнижчою. Можна припустити, що з огляду на таке сильне інгібування велика частина взятого для кополімеризації β -дикетонатного мономеру перейшла у низькомолекулярну фракцію, яку неможливо виділити з етанольного розчину. Тому слід очікувати, що в подальшому вміст хелатних фрагментів в такому полімері буде порівняно невеликим.

При компенсаційному додаванні МГД різниця $[\eta]$ кополімерів для співвідношень 1:30 і 1:10 становить 2 рази, що дещо менше, ніж при одноразовому додаванні в розчині (2,5 рази) і значно нижче (в 3 рази), ніж при полімеризації в блоці. Тобто додавання β -дикетонатного мономеру порціями в ході кополімеризації знижує його дію як інгібітора. У разі проведення кополімеризації в розчині, спосіб додавання МГД (одноразовий або компенсаційний) практично не впливає на значення швидкостей процесу і М.М. полімерів для одного й того ж співвідношення комономерів.

Отримані ММЛ були досліджені методами ІЧ- та ^1H ЯМР спектроскопії. На *рис. 7, додатку Б* зображено ІЧ спектри ММЛ, отриманих компенсаційним способом. З цих спектрів можна зробити очікуваний висновок про збільшений вміст МГД у зразку **К-1:10** порівняно зі зразком **К-1:30**. Кількість дикето-форми є дуже малою, вона проявляється у вигляді дублету (1721 та 1696 см^{-1}). Проте смуга з максимумом при 1601 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням бензенового кільця у випадку **К-1:10** є значно розширеною, порівняно зі звичайним ПС, бо містить в собі валентні коливання *цис*-енольного циклу. Це вказує на значний вміст останньої в кополімері. Крім того, широка смуга при 1225 см^{-1} прямо вказує на її присутність, вона відображує $\nu_{\text{C-OH}}$. Як було зазначено в розд. 5.1, розщеплення смуги позаплощинних коливань C-H бензенового кільця на дві (759 та 731 см^{-1}) пов'язано з утворенням водневих зв'язків кільця з βd . В ІЧ спектрі **К-**

1:30 всі смуги, що відносяться до коливань МГД, мають значно меншу інтенсивність. Порівнюючи *рис.2 додатку Б*, на якому зображений ІЧ спектр кополімеру ПС:МГД з вихідним співвідношенням 1:5, можна побачити його подібність до спектру зразка **K-1:10**, зображеному на *рис. 7* в цьому ж додатку.

На *рис. 8, 9 додатку Б* представлені ^1H ЯМР зразків ММЛ, отриманих в різний спосіб. Як видно з цих даних, спектри мають подібний вигляд, і вирізняються лише інтенсивністю (площею) сигналів βd . Узагальнені результати аналізу ^1H ЯМР занесені до табл. 5.25.

Таблиця 5.25.

*Інтенсивність сигналів β -дикетонатних груп в ^1H ЯМР спектрах ММЛ та ММХ, синтезованих різними способами. Розчинник – CCl_4 . $T=25^\circ\text{C}$.

δ , ppm (протони)	ММЛ				ММХ	
	<i>O-1:30</i>	<i>O-1:10</i>	<i>K-1:30</i>	<i>K-1:10</i>	<i>K-1:30-3</i>	<i>K-1:10-3</i>
	S (інтенсивність сигналів)					
0,2-0,8 ($-\text{CH}_3$)	0,24	1,06	0,34	1,15	0,04	0,97
4,4-5,0 ($=\text{CH}$)	0,23	0,20	0,11	0,24	н.і.	0,13
15,9-15,4($-\text{OH}$)	0,10	0,26	0,04	0,19	н.і.	0,05

* - ^1H ЯМР спектри див. додаток 2, *рис. 8, 9, 11*.

Детальний аналіз сигналів протонів був проведений нами на прикладі зразку **B-1:30** що представлений на *рис. 5.15*. Слід лише зауважити, що сигнали груп $-\text{OH}$ та $=\text{CH}$ представлені у вигляді дублету, що пов'язано з наявністю енол-єнольної таутомерії, характерної для іммобілізованих β -дикетонів [245]. Дані табл. 5.25 також підтверджують більший вміст β -дикетонатних груп у зразку **K-1:10**. При цьому в спектрах не спостерігається сигналів метиленової групи дикето-форми. Це може бути пов'язано як з її малою кількістю, що було встановлено методом ІЧ, так і з можливою участю цих атомів у реакції передачі ланцюга.

Також при аналізі ПМР спектрів ми виявили цікавий факт. Якщо для зразків, отриманих при співвідношенні 1:10 кількість протонів $-\text{OH}$ групи є близьким до кількості протонів $=\text{CH}$, що цілком зрозуміло, то для зразків, синтезованих при співвідношенні 1:30, кількість $-\text{OH}$ груп є приблизно в

половину меншою за кількість метинових груп. Цей факт прямо вказує на участь $-\text{OH}$ груп в реакціях передачі ланцюга, які приводять до часткової втрати протону (рис.5.22).

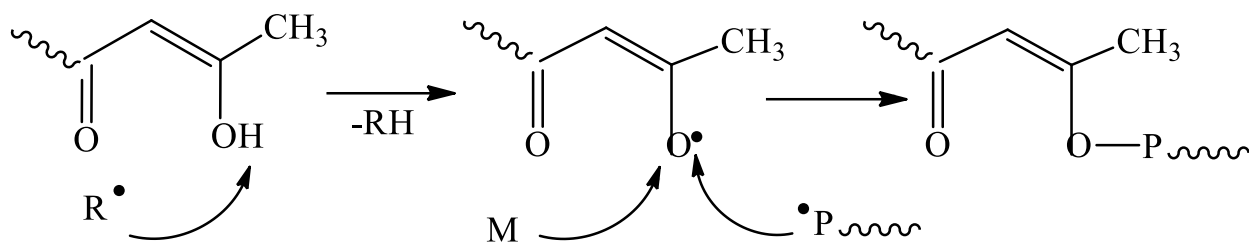


Рис. 5.22. Схема участі єнольного протону в передачі ланцюга.

Підтвердженням цього процесу є слабкі сигнали в області $\sim 4,0$ ppm, що можуть належати групам $-\text{OCH}_2-$. Вочевидь, застосування малих концентрацій βd порівняно з кількістю іншого мономеру та ще й за участю розчинника, приводить до руйнування міжмолекулярних водневих зв'язків в дикетонатному мономері, які стерично «захищають» єнольні групи від реакцій, зображених на рис.5.22.

По співвідношенню інтенсивностей сигналів $-\text{CH}_3$ -груп в ізопропенільному фрагменті МГД та фенільних протонів ПС було визначено склад отриманих кополімерів (табл. 5.26).

Таблиця 5.26.

Кополімерний склад ММЛ на основі стиролу та МГД, синтезованих в різних умовах.

ММЛ	Мольна частка МГД		Склад кополімеру	$M_n \cdot 10^{-4}$	$*N_{\text{МГД}}$
	у мономерній суміші	у кополімері			
Б-1:30	0,03	0,09	1:10	10,70	76
Б-1:10	0,09	0,20	1:4	3,53	56
О-1:30	0,03	0,07	1:13	6,58	37
О-1:10	0,09	0,25	1:3	2,51	50
К-1:30	0,03	0,07	1:14	6,32	35
К-1:10	0,09	0,25	1:3	2,91	58

* $N_{\text{МГД}}$ - кількість фрагментів β -дикетону в одній макромолекулі.

Як видно з даних табл. 5.26, на склад ММЛ впливає тільки вміст β -дикетону у вихідній суміші. Умови проведення реакції (блокова або в розчині), а також спосіб додавання МГД (компенсійний або одноразовий) практично не впливають на склад продуктів, що утворилися. На основі значень $[\eta]$ була розрахована

середньов'язкісна молекулярна маса ММЛ (використали значення K та α для ПС). З даних по складу кополімеру та M_n можна розрахувати середню кількість груп β -дикетона в одній макромолекулі. З даних табл. 5.26, видно, що для співвідношення 1:10 кількість фрагментів МГД є близькою, тоді як для співвідношення 1:30 в розчинні вона суттєво зменшена, порівняно з блоковою полімеризацією. Це підтверджує наявність адитивної інгібіруючої дії розчинника та β -дикетона, які були відмічені при аналізі кінетичних даних.

Взаємодією отриманих ММЛ з ацетатом кобальту в водно-діоксанових розчинах отримували полімерні металокомплекси. В усіх синтезованих зразках визначали вміст металу і вимірювали характеристичну в'язкість їх розчинів. Результати представлені в табл. 5.27.

Таблиця 5.27.

Характеристики макрохелатів кобальту (II), синтезованих з ММЛ на основі стиролу та МГД у різний спосіб. Розчинник-1,4-діоксан. $C_{\text{ММЛ}} = 2\%$;

$m_{\text{ацетата Co}} = 0,0311^1 \text{ г}; 0,156^2 \text{ г}; 0,0078^3 \text{ г}; 0,0039^4 \text{ г}; 0,0019^5 \text{ г}; 0,0010^6 \text{ г}; V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ мл.}$

ММЛ	Вихід макрохелату, %	$\omega_{\text{Co(II)}}$, %	$[\eta]_{\text{ML}}$, дл/г	$\Delta[\eta]^*$, %	$\overline{\Delta[\eta]}$, %	Позначення МІ
Б-1:10	83	2,74 ¹	0,61	Збільшення $\Delta[\eta]_{\text{MX}}$ – міжмолекулярне комплексотворення		Б-(1:10)-1
	80	1,17 ²	0,31			Б-(1:10)-2
	78	0,67 ³	0,28			Б-(1:10)-3
О-1:10	86	1,80 ¹	0,14	22	22	О-(1:10)-1
К-1:10	65	3,50 ¹	0,18	10	18	К-(1:10)-1
	75	1,60 ²	0,16	20		К-(1:10)-2
	72	1,14 ³	0,15	25		К-(1:10)-3
Б-1:30	92	0,92 ¹	0,44	14	33	Б-(1:30)-1
	76	0,80 ²	0,28	45		Б-(1:30)-2
	83	0,57 ³	0,31	39		Б-(1:30)-3
О-1:30	93	2,40 ¹	0,26	28	31	О-(1:30)-1
	85	1,40 ²	0,25	31		О-(1:30)-2
	82	0,74 ³	0,24	33		О-(1:30)-3
К-1:30	89	2,17 ¹	0,18	49	56	К-(1:30)-1
	82	1,20 ²	0,17	51		К-(1:30)-2
	86	0,81 ³	0,12	65		К-(1:30)-3
	97	0,35 ⁴	0,12	65		К-(1:30)-4
	92	0,25 ⁵	0,18	49		К-(1:30)-5
	93	0,11 ⁶	0,15	57		К-(1:30)-6

* $\Delta[\eta] = ([\eta]_{\text{ML}} - [\eta]_{\text{MX}} / [\eta]_{\text{ML}}) \cdot 100\%$

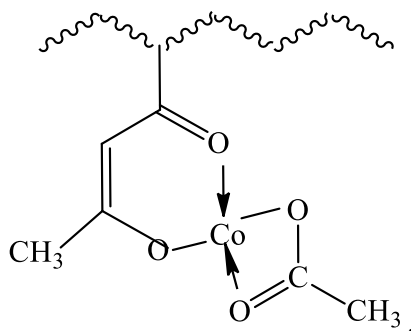
Зменшення в'язкості отриманих макрохелатів в порівнянні з вихідним полімерним лігандом говорить про переважне утворення комплексів з внутрішньомолекулярною взаємодією β -дикетонних груп. Виняток становлять макрохелати, отримані в блоці при співвідношенні 1:10. Вони мають значення характеристичної в'язкості, які перевищують аналогічну величину для вихідного макроліганду, що дозволяє зробити висновок про перевагу міжмолекулярної координації. Якщо врахувати, що відповідний ММЛ має невелику М.М., і основна частина хелатуючих груп знаходиться на невеликій ділянці полімерного ланцюга (до конверсії $\sim 5\%$), то внутрішньоланцюгове комплексоутворення буде призводити до великих напружень макромолекули. Тому міжмолекулярна координація буде в даному випадку переважати.

ММЛ, що синтезовані в розчині при співвідношенні мономерів 1:30 (**O-1:30** та **K-1:30**), зв'язують більшу кількість металу, ніж їх аналог, який отримали в блоці (**B-1:30**), хоча він містить майже в 2 рази більше хелатуючих груп. Очевидною причиною є більша М.М. цього ММЛ, що стерично ускладнює процес комплексоутворення.

При співвідношенні мономерів 1:10 ми спостерігаємо іншу картину. Незважаючи на те, що макроліганд, отриманий в розчиннику (**O-1:10**), має меншу М.М., він зв'язує металу в 1,5 рази менше, ніж його аналог, синтезований в блоці (**B-1:10**). Цю аномалію легко пояснити, з огляду на те, що при отриманні цього кополімеру ми спостерігали найбільший інгібіруючий ефект, який приводив до втрати близько 50 % продукту у вигляді низькомолекулярних фракцій. Ймовірно велика частина МГД, додана в систему, не увійшла в полімер, а виділилася з олігомерними продуктами. Тобто адитивна інгібуюча дія МГД і розчинника є серйозною перешкодою для отримання комплексів з високим вмістом металу. Як було зауважено при аналізі кінетичних даних, компенсаційний спосіб синтезу зменшує цей вплив, що відображується на вмісті металу: при однакових умовах синтезу ММЛ (**K-1:10**) зв'язує найбільшу кількість кобальту, серед своїх аналогів, отриманих одноразовим додаванням.

Для хелатів, утворених внутрішньомолекулярно не спостерігається будь-яких залежностей характеристичної в'язкості від вмісту металу в полімері. Кількість металу в полімерному ланцюзі не буде строго відповідати кількості фрагментів МГД-Со. Це пов'язано з тим, що поряд з хелатними структурами

утворюватимуться і змішанолігандні комплекси, у яких один ліганд буде β -дикетонатним, а інший ацетатним:



У такому випадку в'язкість не буде істотно змінюватися, оскільки утворення подібних структур не приводить до згортання полімерного клубка. З огляду на цю обставину, можна припустити, що на утворення хелатних структур буде вказувати не саме значення їх в'язкості, а різниця в'язкостей вихідного макроліганду і отриманого з нього макрокомплексу ($[\Delta\eta]$). З даних табл. 5.27 видно, що середнє значення цієї величини є найменшим (18 % і 22 %) для хелатів, ліганди яких отримані в розчині при співвідношенні 1:10. За даними складу кополімеру, в цих ММЛ комплексоутворюючі групи розташовані занадто часто, тому стеричні напруження будуть, ймовірно, сприяти утворенню великої кількості змішанолігандних комплексів поряд із β -дикетонатними макрохелатами. Найбільшого вмісту фрагментів 5-метил-5-гексен-2,4-діонату Co(II) слід очікувати в полімерах, отриманим з макроліганду ***K-1:30***, у якого в'язкість більш, ніж в половину знизилася порівняно з вихідним полімерним лігандом.

Більшу інформацію стосовно будови отриманих металокомплексів можна отримати за допомогою спектроскопічних методів. На *рис. 10 додатку Б* представлені ІЧ спектри зразків ММХ ***K-1:30-1*** та ***K-1:10-1***. Якщо коливання вільної β -дикарбонільної групи маскуються смугами полістиролу, то на спектрах хелатованих кополімерів ці групи можна виявити, оскільки при комплексоутворенні замість однієї широкої смуги єнольної форми з'являються дві смуги, які відповідають металохелатному циклу і ці смуги зміщені в короткохвильову область [48]. На спектрі зразка ***K-1:30-1*** чітко ідентифікуються дві смуги при 1552 і 1509 cm^{-1} , які можна віднести до валентних коливань β -дикетонатного металоциклу. Смука валентних коливань зв'язку C-O , що знаходиться при 1219 cm^{-1} , також змістилася порівняно зі смугою коливань цієї ж групи в макроліганді (1225 cm^{-1} , *рис. 7 додаток Б*, що обумовлено впливом атому

металу. Слід зауважити, що після утворення металохелатних циклів, зникає розщеплення смуги позаплощинних деформаційних коливань С-Н бензенowego кільця (758 та 732 см^{-1} , див. *рис. 7 додаток Б*), яке обумовлено утворенням водневих зв'язків єнольного гідроксилу з кільцем.

В області $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ знаходяться смуги, обумовлені валентними коливаннями зв'язку Со-О (438 см^{-1}) і деформаційними коливаннями металохелатного циклу (667 см^{-1}) [48]. ІЧ-спектр зразка ***K-1:10-1***, який містить набагато більшу кількість β -дикетонних фрагментів у вихідному ММЛ відрізняється від ІЧ-спектру ***K-1:30-1***. Смуги при 667 і 438 см^{-1} є більш інтенсивними, внаслідок більшого вмісту металовмісних груп, проте головна відмінність спостерігається в наявності декількох плечей в області $1570\text{--}1554\text{ см}^{-1}$ (на *рис. 6* обведені в коло). Цей факт підтверджує, що поряд з «чистими» β -дикетонатними циклами, утворюються також змішанолігандні комплекси, в яких роль другого ліганду виконує ацетатний іон, валентні коливання якого також знаходяться в області $1580\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ [48].

Зразки ММХ ***K-1:30-3*** та ***K-1:10-3*** були досліджені методом ^1H ЯМР спектроскопії. Спектри представлені на *рис. 11 додатку Б*. Значне зниження інтенсивності сигналів β -дикетону підтверджує утворення полімерних металохелатів. В ^1H ЯМР спектрі зразку ***K-1:30-3*** (спектр А, *рис. 11 додатку Б*) інтенсивність сигналів —OH та =CH груп є дуже низькою, тому кількісне визначення їх інтенсивності ускладнене. Інтенсивності цих сигналів для зразка ***K-1:10-3*** (спектр Б, *рис. 11 додатку Б*) є більш вираженою, внаслідок більшої кількості β -дикетонних груп в полімері. Площа сигналів —OH групи зменшилася, порівняно з вихідним ММЛ (див. спектр Б, *рис. 9 додатку Б*) $\sim$ в 4 рази. Це означає, що 75 % β -дикетонних груп вступили в реакцію, а 25 % залишились у вигляді єнолу. Такий результат узгоджується з отриманим нами раніше на прикладі ММХ № 1 на основі МГД, іммобілізованого на ПММА матриці (1:5) (див. спектр А, *рис. 6 додатку Б*). Вигляд спектру зразка ***K-1:10-3*** відрізняється від його аналогу ***K-1:30-3*** і наявністю більш уширених та розмитих сигналів, які до того ж зміщені в бік сильного поля порівняно з його ММЛ. Це говорить про наявність π -взаємодії металовмісних фрагментів з кільцями ПС, що приводить до екранування протонів і їх сильнопольного зсуву [265]. Отже спектроскопічні методи підтверджують різницю в будові макрохелатів на основі ММЛ ***K-1:10*** та ***K-1:30***, яка

пов'язана з наявністю більшої кількості змішанолігандних комплексів для кополімерів, отриманих при співвідношенні 1:10.

Зауважимо, раніше було вже показано, що в процесі макроініціювання будуть приймати участь лише групи, утворені за хелатним типом, і саме їх кількість в полімерній молекулі визначатиме швидкість прищепленої полімеризації. Наявність змішанолігандних комплексів може негативно відбитися на здатності до макроініціювання таких металохелатів і, незважаючи на більший вміст металу в полімерних металокомплексах на основі ММЛ **K-1:10**, їх активність при ініціюванні може виявитися меншою, ніж макрохелатів **K-1:30**, які містять більше саме хелатних фрагментів. Отримані ММХ були використані як МІ прищепленої полімеризації стиролу. Кінетичні параметри процесу представлені в табл. 5.28.

Таблиця 5.28.

Кінетичні параметри прищепленої полімеризації стиролу на МІ на основі стиролу та МГД, синтезовані із ММЛ, отриманих в різний спосіб.

$C_{MI} = 0,2 \%$. Температура 85°C .

МІ	$V_{\text{пол}}, 10^5,$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}}, 10^5,$ моль/(л·с)	$S_{\text{д}},$ %	$S_{\text{г}},$ %	$\tau_{\text{інд}},$ хв	$\tau_{\text{пол}},$ хв
B-(1:30)-1	5,2	3,4	8,8	8,6	15	345
B-(1:30)-2	4,9	3,6	8,6	8,4	28	322
B-(1:30)-3	4,9	3,6	8,6	8,2	26	319
*B-(1:10)-1	-	-	-	-	-	-
B-(1:10)-2	4,5	2,3	9,8	6,7	46	409
B-(1:10)-3	5,6	2,6	9,9	7,0	38	398
O-(1:30)-1	5,4	4,3	10,8	8,8	-	275
O-(1:30)-2	5,0	3,9	10,2	8,2	-	286
O-(1:30)-3	5,0	3,2	10,4	7,0	-	300
O-(1:10)-1	5,2	4,4	9,9	8,6	26	292
K-(1:30)-1	13,6	10,6	10,0	9,3	-	118
K-(1:30)-2	13,1	10,9	9,8	9,3	-	116
K-(1:30)-3	10,9	8,9	9,8	8,9	-	135
K-(1:30)-4	8,1	7,1	9,8	9,3	-	178
K-(1:30)-5	7,7	6,7	9,8	9,4	-	190
K-(1:30)-6	6,3	5,3	10,4	9,7	-	248
K-(1:10)-1	9,7	8,6	9,9	9,0	-	142
K-(1:10)-2	7,7	6,6	9,8	8,4	-	175
K-(1:10)-3	5,9	4,8	9,9	8,0	-	230

* МІ не розчинився в стиролі

Аналіз даних табл. 5.28 показує, що, незважаючи на різний вміст металу в МІ, отриманих при одноразовому додаванні (в блоці або розчині), швидкості полімеризації є близькі за своїми значеннями. Це вказує на те, що визначальним фактором є структура макромолекул МІ, яка залежить від способу додавання МГД і тому у всіх цих випадках буде аналогічною. Сильна згорнутість початкових ділянок ланцюга (конверсія до 5%) приводить до того, що лише хелатні групи, які опинилися на поверхні клубка, братимуть участь в макроініціюванні. Групи всередині клубка будуть малодоступні для молекул мономера.

На стеричні ускладнення при ініціюванні вказує і наявність індукційних періодів, які не характерні для полімеризації стиролу в присутності мономерних β -дикетонатів (див. розд 3.1.1). Найбільші індукційні періоди спостерігаються для макрохелатів, у яких переважає міжмолекулярна кординація. Зразок ***B-(1:10)-1***, що містить максимальну кількість металу і має найбільшу в'язкість виявився не розчинним в стиролі, що вказує на елементи зшивок його ланцюгів.

Макроініціатори β -дикетонатного типу, що отримані компенсаційним методом (на основі полімерних лігандів ***K-1:10*** і ***K-1:30***), при близькому вмісті кобальту в МІ, забезпечують швидкості, які в 2-2,5 рази перевищують відповідні величини для їх аналогів, отриманих при одноразовому додаванні МГД. Хелатні групи в цьому випадку більш рівномірно розподіляються по ланцюгу, що робить їх стерично більш доступними для молекул мономера. Слід згадати, що координація мономера з хелатним вузлом є першою стадією ініціювання металовмісними ініціаторами, і є лімітуючою стадією [52, 58]. Підтвердженням більшої стеричної доступності β -дикетонатних груп при компенсаційному методі є і відсутність індукційних періодів, які мають місце у разі прищеплювальної полімеризації за участю макрокомплексів, отриманих з лігандів при одноразовому методі. З даних табл. 5.28 можна зробити висновок, що незважаючи на те, що макрокомплекси, отримані з ліганда ***K-1:10*** містять в полімері більше металу, ніж їх аналоги, отримані при співвідношенні 1:30, їх активність як МІ виявилася набагато нижчою.

Деякі зі зразків отриманих ММХ використали як МІ для прищеплення на них ПММА, при цьому утворюються БКП ПС-блок- ПММА (табл. 5.29). Дані,

представлені в табл.5.29, показують, що прищеплення ММА також відбувається найбільш активно на МІ, отримані компенсаційним способом при співвідношенні 1:30. При цьому, ММХ, отримані одноразовим способом з аналогічним співвідношенням також активно реагують, хоча з трохи меншими швидкостями. На відміну від зразків *K-(1:30)-2* та *K-(1:30)-3*, їх аналогі з більшим вмістом металу *K-(1:10)-2* та *K-(1:10)-3* виявилися геть не здатними до прищеплення ММА. Перший зразок протягом 9 годин зреагував лише на 1,1 %, другий перебував у термостаті 14 годин, і за цей час конверсія досягла лише 1,8 %.

Таблиця 5.29.

Кінетичні параметри прищепленої полімеризації ММА на МІ на основі стиролу та МГД, синтезовані із ММЛ, отриманих в різний спосіб. $C_{MI} = 0,2 \%$. $T = 85^{\circ}C$.

МІ	$V_{пол}, 10^5,$ моль/(л·с)	$V_{ср}, 10^5,$ моль/(л·с)	$S_d,$ %	$S_r,$ %	$\tau_{інд},$ хв	$\tau_{пол},$ хв
<i>O-(1:30)-2</i>	18,6	17,9	10,5	7,0	182	85
<i>O-(1:30)-3</i>	11,6	11,8	10,4	4,7	273	127
<i>K-(1:30)-2</i>	23,0	22,2	10,7	7,5	82	70
<i>K-(1:30)-3</i>	17,9	17,6	10,3	5,1	230	85
<i>K-(1:10)-2</i>	-	-	1,1	-	-	540
<i>K-(1:10)-3</i>	-	-	1,8	-	-	840

Слід зауважити, що іммобілізація МГД-Со, позитивно впливає на його ініціюючу здатність по відношенню до ММА. На відміну від мономерного хелата, який ініціює ММА з низькими швидкостями (див. розд. 3.1.2, табл. 3.8), особливо при підвищених концентраціях, інгібування полімерним аналогом значно слабше. Отже у випадку ММА, попереднє закріплення МГД-Со на полімерній матриці є доцільним. Такий же результат був досягнутий і у випадку іммобілізації МГД-Сu (див рис. 5.19).

Таким чином, кінетичні дослідження процесу прищеплення як стиролу так і ММА, підтверджують висновки, зроблені на підставі вимірів в'язкості і даних спектроскопії, про те, що поряд з β -дикетонатними фрагментами утворюються також і змішанолігандні комплекси, які не здатні до макроініціювання. Вірогідність утворення таких структур є набагато меншою у разі синтезу ММЛ компенсаційним способом. Тому в подальшому саме ММЛ *K-1:30*, як найбільш ефективний для синтезу ММХ β -дикетонатного типу використовувався нами в

подальшому для синтезу моно- та гетерометалічних металокомплексів (див. розд.5.4).

5.3.1. Дослідження нехелатних металовмісних полістиролів, утворених за рахунок π -дативних зв'язків.

З літератури відомо, що полістирол утворює полімерні π -комплекси з солями перехідних металів, в тому числі і з Co^{2+} [2, 254]. Тому цікаво було з'ясувати, скільки металу може координуватися з полістирольної матрицею, якщо вона взагалі не містить β -дикетонних груп. Для дослідження цього питання радикальною полімеризацією був синтезований полістирол без додавання МГД при температурі 70°C . Як ініціатор використали AIBN з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Швидкість полімеризації склала $15,5 \cdot 10^{-5}$ моль / (л·с).

В умовах, аналогічних описаним в попередньому розділі (розчинник – 1,4-діоксан (1 % р-н), сіль – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m_{\text{соли}} = 0,0311$ г в 1 мл H_2O), реакцією комплексоутворення отримали металовмісний полістирол, в якому ацетат кобальту зв'язаний з полістирольними кільцями за рахунок π -зв'язків (бензенове кільце– π -донор, атом металу– π -акцептор). Виявилося, що полістирол, який не має в ланцюзі МГД-груп, містить 0,59 % кобальту. Для порівняння ми використали полістирольний ММЛ - **K-1:30**. В подібних умовах він зв'язує 2,17 % кобальту (зразок **K-(1:30)-1**, табл.5.27), тому їх порівняння буде не зовсім коректним. Оскільки β -дикетонатних макрохелатів з близьким вмістом не знайшлося, взяли інші зразки, які містять співставну кількість кобальту: **K-(1:30)-4,5,6** (див.табл.5.28).

Оцінка в'язкості π -комплексу показала, що після комплексоутворення з ПС вона не змінилася (табл.5.30). Це вказує на те, що структура макромолекули після комплексоутворення залишилася лінійною. Ймовірно, координація молекули ацетату відбувається монодентатно (як показано на рис.5.17 для ацетату купруму), оскільки координація декількох кілець на атомі металу неминуче призвела б до згортання деяких сегментів макромолекули і, як наслідок, до зниження в'язкості розчину металополімеру. В той же час, як уже зазначалось вище, утворення полімерних β -дикетонатів супроводжується зміною значень $[\eta]$ порівняно з аналогічною величиною ММЛ.

Таблиця 5.30.

Порівняльна характеристика π -комплексів ПС та β -дикетонатних МІ.

ММІ		Металовмісний полістирол			
Познач.	$[\eta]$, дл/г	Познач.	ω_{Co} , %	$[\eta]$, дл/г	$*V_{\text{пол}} \cdot 10^5$, моль/(л·с)
ПС	0,33	ПС-Со	0,59	0,33	2,7
К-1:30	0,35	К-(1:30)-4	0,35	0,12	8,1
		К-(1:30)-5	0,25	0,18	7,7
		К-(1:30)-6	0,11	0,15	6,3

*швидкість прищепленої полімеризації стиролу. $T=85^\circ\text{C}$. $C_{\text{MI}}=0,2\%$.

На *рис. 12 додатку Б* зображені ІЧ спектри ПС (чорного кольору) та ПС-Со (червоний колір), з яких видно, що утворення π -комплексів супроводжується певними змінами у вигляді ІЧ- спектрів ПС: відбувається значне зменшення інтенсивності смуги позаплощинних деформаційних коливань зв'язків С-Н ароматичного кільця і її розщеплення (758 та 732 см^{-1}). Вочевидь, утворення π -комплексів приводить до обмеження рухливості цих зв'язків, що викликає подібні зміни. На це вказують також і зміни в положенні та вигляді четвертого і п'ятого обертонів, які як відомо [243], також пов'язані з коливаннями цих зв'язків. Смуги пов'язані з валентними та деформаційними коливаннями $\text{C}=\text{C}$ зв'язків ароматичних циклів не мають суттєвих змін. Це може бути пов'язано з відносно невеликою кількістю атомів металу, які входять до складу полімеру. Адже відомо, що зазвичай [254], при утворенні подібних π -комплексів, ці смуги зміщуються в довгохвильову область. Порівнюючи ІЧ- спектр зразку ПС-Со та ММХ β -дикетонатного типу (наприклад, *рис.10, додаток Б*) можна побачити їх явні відмінності, що безумовно вказує на різницю в їх будові.

З метою перевірки, чи може бути π -комплекс ПС-Со макроініціатором, його було використано для прищепленої полімеризації стиролу, в аналогічних умовах, що і при дослідженні МІ β -дикетонатного типу. Експеримент показав, що за присутності ПС, який містить $0,59\%$ кобальту у вигляді ацетату, швидкість процесу становить $2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) і вона дорівнює швидкості термopolімеризації стиролу в умовах досліду. ММХ β -дикетонатного типу **К-**

(1:30)-4,5,6, які використанні для порівняння, маючи менший вміст металу, забезпечують в декілька разів більші швидкості полімеризації (табл. 5.30).

Таким чином, можна стверджувати, що не дивлячись на здатність ПС матриці утворювати π -комплекси з солями металів, їх не можна віднести до макроініціаторів. Слід зауважити, що в умовах конкуренції, коли в макромолекулі є декілька центрів, здатних до утворення комплексів, взаємодія буде визначатися донорною силою групи-комплексоутворювача. Знаходячись в кополімері одночасно з β -дикетонними групами, бензенове кільце програватиме конкуренцію β -дикетону, в якій би формі (кетонній або енольній) він не знаходився. Утворення π -комплексів відбуватиметься за умов надлишку солі, коли всі стерично доступні для комплексоутворення β -дикетонні групи, прореагували.

На основі цього ж ПС за аналогічних умов були також отримані π -комплекси з ацетатами купруму та цинку. Умови синтезу: розчинник – 1,4-діоксан (1 % р-н), сіль – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $m_{\text{солі}} = 0,025$ г в 1 мл H_2O . Позначимо їх як ПС-Zn та ПС-Cu. Аналіз на вміст металу показав, що вони містять значно більшу кількість металу, порівняно з кобальтом. Для ПС-Zn - $\omega_{\text{Zn}} = 1,0$ %; для ПС-Cu - $\omega_{\text{Cu}} = 4,0$ %. Ці зразки дуже довго розчинялись в бензені, а вимірювання значень $[\eta]$ для цих зразків виявилось неможливим, внаслідок зворотної залежності $\eta_{\text{пит}}/C_{\text{пол}}$ від концентрації металополімера. Подібну залежність вже спостерігали для зразку цинкового комплексу, отриманого на основі ММЛ - ПС: МГД (1:30) (див. рис.5.18). Така поведінка в розчині говорить про утворення значної кількості міжмолекулярних π -дативних зв'язків солі з ПС матрицею, що підтверджується даними ІЧ-спектроскопії (рис. 13. додаток Б).

ІЧ спектри цих зразків суттєво відрізняються від безметального ПС та зразку ПС-Co, який містить порівняно невелику кількість металу (рис.12, додаток Б). На спектрі звичайного полістиролу смуги, які відповідають за валентні коливання ароматичного циклу (1601, 1583, 1493 та 1452 cm^{-1}), а також смуга деформаційних коливань C-H (757 cm^{-1}) мають приблизно однакову інтенсивність з найбільш сильною та характеристичною смугою деформаційних коливань бензенового кільця (699 cm^{-1}). На спектрах ПС-Zn, а особливо ПС-Cu, вищезазначені смуги мають дуже низьку інтенсивність. З'являються нові смуги, що відповідають утворенню π -

комплексів з кільцем: 1661 см^{-1} для ПС-Zn та 1656 см^{-1} для ПС-Cu. Це відповідає літературним даним про зміщення смуги валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ у довгохвильову область [254]. В області $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ присутня смуга коливань групи $-\text{OH}$, що входить до складу ацетатних кристалогідратів.

Зауважимо, що подібний вигляд мав ІЧ спектр зразка кобальтового ММХ *5-nc-3*, синтезованого в ДМФА за участі хлорида кобальту (II) (рис.5.4, спектр 2). Отримані дані для зразків ПС-Zn та ПС-Cu підтверджують правильність висновків про будову зразка *5-nc-3*, що зображена на рис. 5.5.

Отже, π -дативну взаємодію солей перехідних металів з ПС матрицею можна виявити за допомогою ІЧ-спектроскопії. Якщо кількість металу є значною, спостерігається зменшення інтенсивності всіх смуг валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язків кільця та смуги деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ (757 см^{-1}). Остання є особливо чуттєвою: навіть при наявності невеликої кількості π -комплексів, її інтенсивність помітно зменшується порівняно зі смугою деформаційних коливань ароматичного цикла (699 см^{-1}).

Незважаючи на те, що доволі значна кількість металу може бути пов'язана з матрицею π -зв'язками, цей вид зв'язування є на порядок слабшим за ковалентний зв'язок [266] та може легко розриватися під дією, наприклад, розчинника, або механічної дії, що призводить до поступової втрати металу в процесі експлуатації такого матеріалу. В ММХ β -дикетонатного типу атоми металу зв'язані з матрицею міцними ковалентними зв'язками, що обумовлює перевагу таких МВП над π -дативними комплексами.

5.4. Модифікація полістиролів моно- та гетерометальними β -дикетонатами перехідних металів, реакцією комплексоутворення на основі макроліганду, синтезованого компенсаційним способом

Як було визначено в розд.5.3, на прикладі сполук кобальту, найбільш ефективно утворення ММХ β -дикетонатного типу відбувається у разі одержання ММЛ на основі МГД компенсаційним способом кополімеризації його зі стиролом, при цьому об'ємне співвідношення комономерів складає 1:30. В наступному розділі всі полімерні металокомплекси були синтезовані комплексоутворенням

вищезазначеного ММЛ – ***K-1:30*** (у вигляді 1 % розчину в 1,4-діоксані) з водними розчинами ацетатів перехідних металів.

При цьому особливий інтерес викликає синтез гетерометалічних полістиролів, як матеріалів, що можуть мати унікальні властивості, завдяки одночасному знаходженню в макромолекулі декількох різних за природою металів.

5.4.1. Синтез моно- та біметалевих макрохелатів β -дикетонатного типу.

Перед тим, як отримати гетерометалічні макрохелати, необхідно було вивчити особливості комплексоутворення індивідуальних іонів металів (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+}) з отриманим полімерним лігандом. Дані по синтезу занесені до табл. 5.31.

Таблиця 5.31.

Умови синтезу та деякі характеристики макромолекулярних хелатів β -дикетонатного типу. Розчинник – 1,4-діоксан. ММЛ- ***K-1:30***. $C_{\text{ММЛ}} = 1\%$.

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

Познач. ММХ	$*m_{\text{ацетату}} \cdot 10^3$, (в 1мл H_2O)	Вихід, %	ω_{Mt} , %	$[\eta]$, дл/г	$m_{\text{Mt}}^{\circ} \cdot 10^3$, г	$m_{\text{Mt}}^{\text{ММХ}} \cdot 10^3$, г	$\frac{m_{\text{Mt}}^{\text{ММХ}}}{m_{\text{Mt}}^{\circ}}$, %
<i>K-Mn-1</i>	35,5	98	1,00	0,16	7,72	1,96	25,4
<i>K-Mn-2</i>	1,64	95	0,91	0,18	3,57	1,73	48,5
<i>K-Mn-3</i>	8,4	95	0,72	0,17	1,83	1,37	74,9
<i>K-Cu-1</i>	25,0	85	2,50	0,53	7,69	2,92	38,0
<i>K-Cu-2</i>	12,5	85	2,00	1,20	3,85	3,40	88,3
<i>K-Cu-3</i>	6,3	85	0,83	0,20	1,93	1,41	73,1
<i>K-Zn-1</i>	25,0	95	0,97	0,17	7,16	1,84	25,7
<i>K-Zn-2</i>	12,5	70	0,82	0,17	3,58	1,15	32,1
<i>K-Zn-3</i>	6,3	70	0,70	0,18	1,80	0,98	54,4
<i>K-Co-1</i>	31,1	98	1,85	0,12	7,37	3,93	49,3
<i>K-Co-2</i>	15,6	98	1,39	0,25	3,70	2,72	73,3
<i>K-Co-3</i>	7,8	95	0,71	0,20	1,85	1,35	73,0
**<i>K-Ag-1</i>	63,0	90	0,32	0,32	40,10	0,58	1,4
<i>K-Ag-2</i>	21,0	85	1,03	0,32	13,35	1,75	13,1
<i>K-Ag-3</i>	10,5	85	0,71	0,32	16,68	1,21	18,1

m_{Mt}° , $m_{\text{Mt}}^{\text{ММХ}}$ - вага металу у вихідному розчині та макрохелаті, відповідно.

* $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

** AgNO_3 .

Як видно з даних, наведених в табл. 5.31 серед двовалентних найбільш ефективно утворення металокомплексів відбувається з іонами купруму та кобальту. ММХ цих хелатів містять найбільшу кількість металу. За ними слідує манган та цинк. Відносно невелика кількість іонів аргентуму зв'язуються із дослідженим макролігандом, хоча загалом вміст металу в полімері є співставним з кількістю інших металів. Це може бути пов'язано з меншим координаційним числом іона Ag^+ , яке в координаційних сполуках дорівнює 2. Таким чином, макрохелати аргентуму мають будову координаційного вузла, зображену на рис. 5.23.

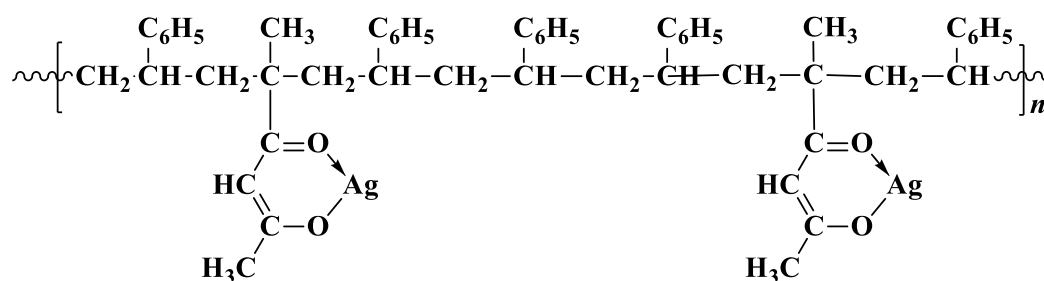


Рис. 5.23 – Схематичне зображення будови макрохелатів аргентуму.

На таку будову макромолекули вказують і значення характеристичної в'язкості, яке дорівнює 0,32 дл/г і майже не відрізняється від аналогічної величини для вихідного ММЛ ($[\eta] = 0,35$ дл/г). Зв'язуючись з макромолекулою подібним чином, іон аргентуму не має вільних координаційних місць для утворення π -комплексів з матрицею, як решта двовалентних іонів, у яких координаційні числа значно більші (4 або 6).

Для більшості виділених макрохелатів значення $[\eta]$ є нижчими за $[\eta]$ відповідного ММЛ, що вказує на внутрішньомолекулярну координацію хелатоутворюючих груп, подібно до структур мідних комплексів, зображених на рис. 5.16. Виключення становлять ММХ купруму ***K-Cu-1*** та ***K-Cu-2***, для яких значення характеристичної в'язкості значно перевищує аналогічну величину для ММЛ.

Слід враховувати, що при надлишку солі в системі полістирольна матриця сама може зв'язуватись з солями металів π -зв'язками, як було показано в розд. 5.3.1.

Це призводитиме до збільшення вмісту в полімері, хоча він не буде зв'язаний в хелатний цикл. Найбільш вірогідно, що подібна взаємодія буде відбуватися за великих концентрацій солі у вихідній системі. Таку взаємодію можна визначити за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. На рис. 5.24 зображені ІЧ-спектри ММХ купруму, цинку та мангану (*K-Cu-1*, *K-Zn-1*, *K-Mn-1*), які синтезували за найбільших кількостей вихідних солей.

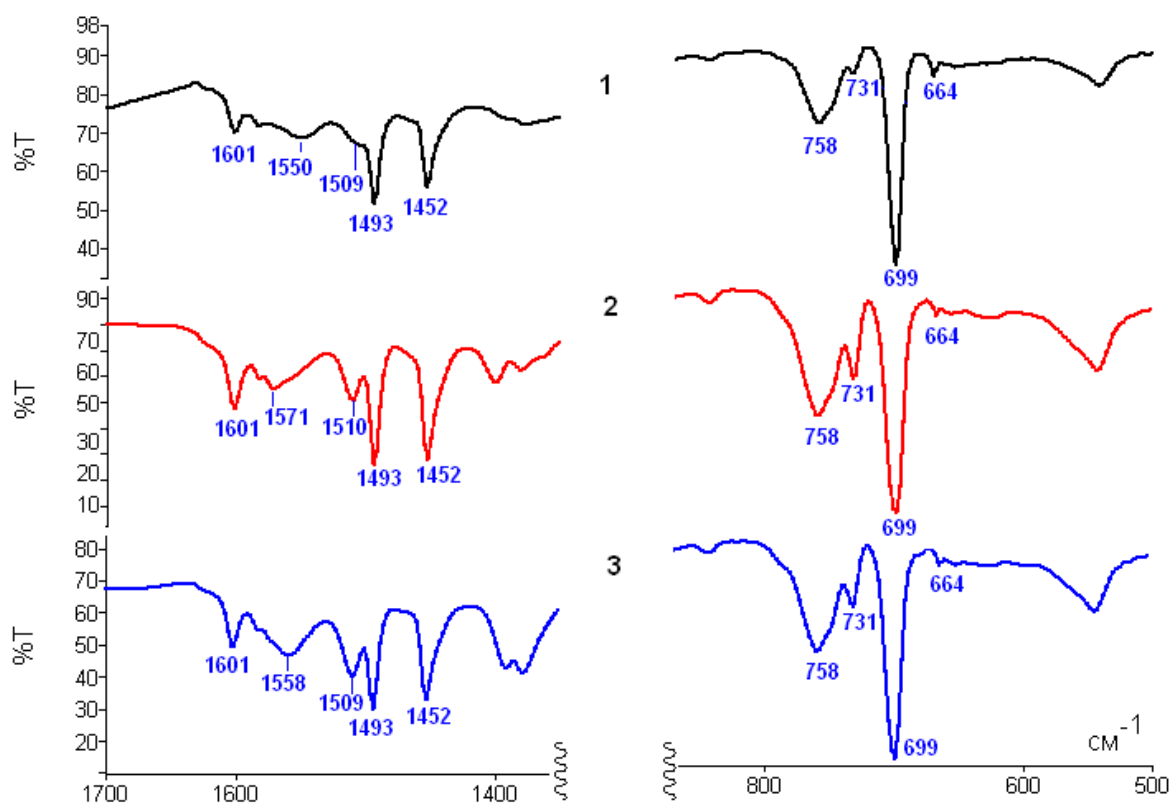


Рис. 5.24. Фрагменти ІЧ-спектрів ММХ: 1- *K-Mn-1*; 2- *K-Cu-1*; 3- *K-Zn-1*.

Дійсно, окрім наявності смуг валентних коливань хелатного цикла 1550, 1509 cm^{-1} для Мп-макрохелата, 1571, 1510 cm^{-1} та 1558, 1509 cm^{-1} для Cu- та Zn-, відповідно, спостерігаються ознаки π -зв'язування, знайдені нами в розд. 5.3.1: зниження інтенсивності смуги 758 cm^{-1} , порівняно зі смугою 699 cm^{-1} та її розщеплення. Як можна бачити з рис. 5.24, найбільша різниця в інтенсивності спостерігається для Мп-вмісного зразка. Отже, наявність великої кількості металу в макрохелатах мангану не означає, його більшу хелатуючу дію, порівняно з іоном цинку.

Дослідивши особливості комплексоутворення полімерного ліганду з окремими металами, ми приступили до отримання біметалевих полімерних металокомплексів, що містять комбінації цих металів [267, 268].

При цьому ми використовували три підходи. Перший полягав в одночасному додаванні водного розчину двох солей ($Mt_1 + Mt_2$) до розчину полімеру. Ці продукти мають позначення ***K-(Mt₁+Mt₂)***. Другий підхід - спочатку додаємо сіль одного металу (Mt_1), перемішуємо отриманий розчин протягом 30 хв, потім по краплях додають розчин солі другого металу (Mt_2). Знову перемішуємо протягом 30 хв, висаджуємо отриманий макрохелат в етанол. Ці продукти мають позначення ***K-(Mt₁→Mt₂)***. Третій підхід аналогічний другому, лише порядок додавання солей міняли місцями: спочатку Mt_2 , потім Mt_1 (позначення, відповідно ***K-(Mt₂→Mt₁)***). Кількість солей металів підбиралась таким чином, аби вони були в еквімолярних концентраціях.

В табл. 5.32 наведені умови синтезу, вміст металів та значення характеристичної в'язкості отриманих біметалевих ММХ.

Таблиця 5.32.

Умови синтезу та деякі характеристики біметалевих макромолекулярних хелатів β -дикетонатного типу. Розчинник – 1,4-діоксан. ММЛ- ***K-1:30***.

$C_{\text{ММЛ}} = 1 \%$. Температура – 25°C. Час реакції – 30 хв.

Познач.ММХ	$m_{\text{соли}}M_{t2} \cdot 10^2, \text{ г}$	Вихід,%	$\omega_{M_{t1}}, \%$	$\omega_{M_{t2}}, \%$	$[\eta], \text{ дл/г}$
<i>$M_{t1} = Mn^{2+}; m_{(CH_3COO)_2 Mn \cdot 4H_2O} = 3,55 \cdot 10^2 \text{ г}$</i>					
<i>*K-Mn+Zn)</i>	2,55	68	0,49	0,74	0,11
<i>**K-(Mn→Zn)</i>		50	0,72	0,79	0,19
<i>**K-(Zn→Mn)</i>		85	0,46	0,94	-
<i>*K-(Mn+Cu)</i>	2,55	66	0,08	1,38	-
<i>**K-(Mn→Cu)</i>		42	0,06	1,55	
<i>**K-(Cu→Mn)</i>		51	0,05	1,65	
<i>*K-(Mn+Co)</i>	3,11	80	0,29	1,70	0,18
<i>**K-(Mn→Co)</i>		90	0,31	1,53	0,31
<i>**K-(Co→Mn)</i>		85	0,25	1,67	0,11
<i>$M_{t1} = Cu^{2+}; m_{(CH_3COO)_2 Cu \cdot H_2O} = 2,50 \cdot 10^2 \text{ г}$</i>					
<i>*K-(Cu+Zn)</i>	2,55	80%	3,00	0,8	0,61
<i>**K-(Cu→Zn)</i>		95%	2,50	0,7	0,40
<i>**K-(Zn→Cu)</i>		90%	2,50	0,8	0,51
<i>*K-(Cu+Ag)</i>	2,10	80%	0,25	0,03	0,34
<i>**K-(Cu→Ag)</i>		80%	0,39	0,04	0,39
<i>**K-(Ag→Cu)</i>		85%	0,36	0,04	0,25

*для синтезу зразків готували розчини солей Mt_1 і Mt_2 в одній ємності $V_{(H_2O)} = 1$ мл;

**для синтезу зразків готували розчини солей Mt_1 і Mt_2 в різних ємностях $V_{(H_2O)} = 0,5$ мл в кожній.

Як видно з даних табл. 5.32, при додавання суміші солей для всіх пар $Mn^{2+}+Mt_2$ (конкурентне комплексоутворення) манган поступається в активності будь-якому металу Mt_2 . Різниця між вмістом в полімері мангану та іншого металу становить: для цинку $\sim 1,5$ рази; для кобальту $\sim$ в 6 разів, і особливо велика ця цифра для купруму $\sim$ в 17 разів. Аналогічна картина спостерігається при використанні послідовного додавання солей - спочатку сіль металу Mt_2 , потім сіль мангану ($Mt_2 \rightarrow Mn$). Вміст другого металу в цьому випадку ще більш значно перевищує кількість Mn (Zn $\sim$ в 2 рази; Co- $\sim$ в 7 разів; Cu $\sim$ в 33 рази). Ці дані дозволяють стверджувати, що іон мангану є найбільш слабким комплексоутворювачем серед чотирьох інших двовалентних металів.

Слід зауважити, що процес комплексоутворення Mn^{2+} за відсутності іонів інших металів в цих же умовах приводить до отримання металополімеру з вмістом мангану 1,0 % (див. табл. 5.30). При синтезах, в яких додавали спочатку сіль Mn, а потім сіль другого металу ($Mn \rightarrow Mt_2$), кількість мангану, є набагато меншим: (з Cu - 0,06 %; з Co - 0,31 %; з Zn - 0,72 %). Це означає, що іон іншого металу частково (у разі Co і Zn) або практично повністю (у разі Cu) витискує іон мангану зі вже утвореного дикетонатного циклу. При цьому вміст Mn^{2+} в металополімері буде тим менший, чим більша комплексоутворююча здатність другого металу.

Для Mn-Co-вмістних полімерів були виміряні значення характеристичної в'язкості. Для зразків $K-(Mn+Co)$ та $K-(Co \rightarrow Mn)$ вони склали 0,18 і 0,11 дл/г, відповідно, що значно менше, ніж у вихідного безметального макроліганда. Це говорить про те, що при утворенні біметалевих комплексів (як і в разі їх монометалевих аналогів) спостерігається взаємодія двох β -дикетонатних фрагментів одного й того ж полімерного ланцюга (внутрішньомолекулярна взаємодія). Виняток становить зразок $K-(Mn \rightarrow Co)$, значення в'язкості ($[\eta] = 0,31$ дл/г) якого є близьким до в'язкості ММЛ ($[\eta] = 0,35$ дл/г), що має лінійну форму молекули. Це можна пояснити наступним чином. Послідовність додавання розчинів для цього зразка приводить до утворення спочатку макрохелатів Mn (структура зразка подібна до зображеної на рис.5.16 для хелатів купруму), після

додавання солі кобальту, іон Co^{2+} витискує іон Mn^{2+} з полімерної молекули, проте стеричні перешкоди не дозволяють кобальту зкоординувати два β -дикетонатних фрагменти. Вірогідно, при цьому утворюється змішано-лігандний хелатний вузол, що складається з однієї β -дикетонатної і однієї ацетатної групи (подібна будова зображена на стор. 238, для кобальтових сполук), молекула стає більш лінійною і її в'язкість збільшується. Таким чином, дані по дослідженню в'язкості також підтверджують факт витискування мангану більш сильним металом-комплексоутворювачем.

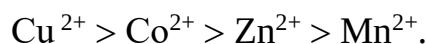
В табл. 5.32 також наведені дані для біметалевих зразків, в яких як Mt_1 використано купрум, а Mt_2 – аргентум та цинк. Як видно з цих даних, незалежно від способу додавання солей, зразки є близькими за кількістю обох металів. Вміст купруму значно ($\sim$ в 4 рази) перевищує вміст цинку. Такі результати узгоджуються з даними по синтезу монометальних зразків. Іони Cu^{2+} , маючи найбільші значення константи стійкості з β -дикетонами (як з полімерними та і в мономерному стані) [46], заповнює більшу частину координаційних місць, навіть, якщо вводити їх в систему після цинку. Крім цього, всі макрохелати, які містять ці два метали мають значення $[\eta]$, що вказують на взаємодію декількох макромолекул, при чому вищезазначена взаємодія відрізняється від тієї, що притаманна монометальним зразкам з Cu . При близьких значеннях $[\eta]$ моно- та біметалевих зразків, останні розчиняються в бензені набагато повільніше. Так, зразки Cu-Zn -вмісних мають значення $[\eta]$: 0,61, 0,40, 0,51 дл/г, які є близькими до значення монометального зразку ***K-Cu-1*** ($[\eta]=0,53$ дл/г, див. табл. 5.31), проте, якщо зразок ***K-Cu-1*** розчинявся в бензені протягом декількох годин, то біметалічні розчинились після доби перебування у розчині. Під час проведення експерименту було помічено, що після додавання розчину солі Mt_1 система залишалася однорідною, додавання ж солі другого металу Mt_2 призводило до поступової гетерогенності, тобто міжмолекулярна взаємодія здійснювалася за участю другого металу. Найбільш ймовірно, що це структурування відбувалося за рахунок π -зв'язування ацетату Mt_2 з полістиролом. Саме наявність молекул ацетату купруму

або цинку в полімерах сприяє зниженню розчинності цих сполук в органічних розчинниках.

Цікаві факти були виявлені при синтезі гетерометалічних комплексів, що містять Cu і Ag. Виявилося, що так само як і для Cu-Zn зразків, вміст металів в полімерах не залежить від способу додавання солей. Але більш цікавим і несподіваним було те, що вміст металів в цих зразках був набагато меншим, ніж для відповідних монометальних аналогів. Для купруму він знизився в середньому у 10 разів, а для аргентуму - у 20 разів. Іншими словами, ці полімери практично не містили металу. І навіть комплекси купруму(II) утворювалися в полімері лише в невеликій кількості, що є аномальним, тому що вже було зазначено, що саме іони купруму(II) утворюють з β -дикетонами найбільш міцні комплекси.

Для пояснення цього явища потрібні додаткові експерименти. На даному етапі можна лише припустити, що солі купруму і аргентуму взаємодіють не з полімерною молекулою, а між собою. При цьому утворюються певні сполуки, що розчиняються в спирті, оскільки після комплексоутворення полімерні металохелати виділяють осадженням в етанол.

Отже, вищенаведеним дослідженням показана можливість утворення біметалічних полімерних хелатів β -дикетонатного типу. За реакційною здатністю іони двовалентних перехідних металів можна розташувати в ряд, близький до ряду Вільямса-Ірвінга:



Враховуючи вибіркочу дію в процесі хелатування іонів декількох металів, β -дикетони, іммобілізовані на більш дешевих полімерних матрицях, можуть мати перспективу для сорбційного розділення металів. Такі сорбенти є багаторазовими, їх легко регенерувати, обробивши слабким розчином кислоти.

Разом з тим, вміст того чи іншого металу в біметалевих полімерних β -дикетонатах залежить від констант стійкості утворених металокомплексів, тому складно піддається регулюванню. Окрім того, солі металів також можуть входити до складу таких МВП, обмежуючи їх розчинність. Перелічені фактори відносяться до основних недоліків цього методу синтезу β -дикетонатвмісних полімерів.

5.4.2. Біметалічні полімерні хелати кобальту та мангану, отримані різними методами, як макроініціатори для синтезу розгалуженого полістиролу.

В розділі 4. було показано, що полімерні моно- та біметалічні β -дикетонати кобальту та мангану, синтезовані кополімеризацією ненасичених металокомплексів з вініловими мономерами, можуть застосовуватися як макроініціатори для прищеплення матричного або іншого мономеру. У першому випадку утворюються гомополімери з розгалуженою будовою; у другому – прищеплені блок-кополімери. Цікаво було дослідити можливість використання хелатів цих самих металів, іммобілізованих на полістирольній матриці, що були отримані в попередніх розділах, як макроініціатори радикальної полімеризації стиролу та порівняти їх дію з аналогами, синтезованими іншим методом.

В табл. 5.33 представлені кінетичні параметри прищепленої полімеризації стиролу на кобальт- та манганвмісні β -дикетонатні МІ, які синтезовані на основі ММІ - *K-1:30*.

Таблиця 5.33.

Кінетичні параметри прищепленої полімеризації стиролу на кобальт- та манганвмісні β -дикетонатні МІ, що синтезовані методом комплексоутворення.

$$C_{MI} = 0,1 \%. T=85^{\circ}C.$$

Параметри МІ				$V_0 \cdot 10^5$ <u>МОЛЬ</u> (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ <u>МОЛЬ</u> (л·с)	$S_{\text{д}}$, %	$S_{\text{г}}$, %	$\tau_{\text{інд}}$, хв	$[\eta]_{\text{РПС}}$, дл/г	$[\eta]_{\text{РПС}}$ $[\eta]_{\text{МІ}}$
МІ	$\omega_{\text{Мт}}$, %		$[\eta]_{\text{МІ}}$, дл/г							
	Со	Мп								
<i>K-Co-1</i>	1,89		0,12	10,6	9,7	9,8	8,5	-	1,01	8
<i>K-Co-2</i>	1,39		0,25	38,0	17,2	9,8	7,5	-	0,50	2
<i>K-Co-3</i>	0,71		0,20	22,6	9,5	9,8	7,7	-	1,31	7
<i>K-Mn-1</i>		1,00	0,16	9,0	6,5	9,8	8,7	15	2,29	14
<i>K-Mn-2</i>		0,91	0,18	8,1	6,3	9,8	9,0	5	0,91	5
<i>K-Mn-3</i>		0,72	0,17	9,0	8,3	9,8	9,0	18	1,60	9
<i>K-(Mn+Co)</i>	1,70	0,29	0,18	9,7	7,4	9,8	9,6	15	0,80	4
<i>K-(Mn→Co)</i>	1,67	0,25	0,11	7,4	5,8	9,8	7,9	24	1,52	6
<i>K-(Co→Mn)</i>	1,53	0,31	0,31	11,3	6,3	9,8	8,9	38	1,36	4

З даних табл. 5.33 видно, що найбільші швидкості прищепленої полімеризації забезпечують монометалічні кобальтові макрокомплекси, що є

очевидним, враховуючи наявність в них найбільшого вмісту металу. Разом з тим і ефект інгібування для них виражений найбільш сильно. Це узгоджується з даними для кобальтвмісних МІ, отриманих методом радикальної кополімерізації.

Низька здатність іонів Mn^{2+} порівнянно з кобальтом до утворення β -дикетонатних хелатних фрагментів буде призводити до того, що частина манган(II) ацетату у буде утворювати nV -комплекси з дикетонною формою МГД (рис. 5.25) або з π -комплекси з ПС (рис. 5.17). Крім того, слід враховувати можливість утворення змішанолігандних металовузлів (див. рис. на стор. 238 на прикладі Со). Утворення таких комплексів приводить до наявності в полімері значної кількості металу, однак він знаходиться в такій формі, коли його функція як ініціатора є неактивною, при цьому функція інгібування буде мати місце: призводити до обриву зростаючих радикалів. Цей факт проявляється у зниженні швидкостей полімеризації і наявності індукційних періодів, що спостерігаються у разі застосування ММХ мангану.

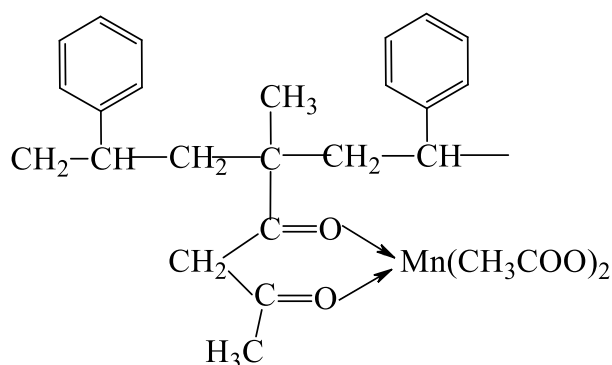


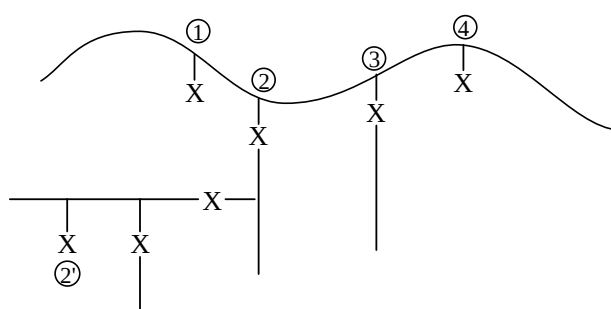
Рис. 5.25. Схематичне зображення nV -зв'язування ацетату мангану з дикетонною формою МГД, іммобілізованого на ПС матриці.

Для гетерометалічних полімерних хелатів ймовірність утворення таких комплексів буде ще вищою, враховуючи велику сумарну концентрацію металів, що додаються в систему. Тому для цих зразків також спостерігаються значні індукційні періоди.

З результатів, наведених в табл. 5.33 випливає, що прищеплення на МІ відбувається досить активно, про що говорить збільшення характеристичної в'язкості отриманих полімерів в 4-14 разів порівняно з МІ. Однак слід

підкреслити, що не простежується чіткої залежності між вмістом металу в МІ і значеннями в'язкості РПС. Цей факт підтверджує складність кінетичної картини при ініціюванні подібними об'єктами, яка пов'язана з наявністю комплексів різної будови. Здійснювати контроль за утворенням комплексів того чи іншого складу в цьому методі є доволі складною задачею.

Полімерні гетерометалічні металокомплекси, отримані методом кополімеризації, мають в своєму складі менше металу, ніж аналогі, синтезовані комплексоутворенням. Це пов'язано з певними концентраційними обмеженнями і неможливістю використовувати великі концентрації β -дикетонатів в ході синтезу через сильне інгібування. Такі полімерні хелати від початку мають великі М.М., тому що β -дикетонатні групи, що увійшли в полімер при кополімеризації одразу братимуть участь в утворенні бічних ланцюгів. Схематично це можна представити так:



В структурі полімеру мають місце одночасно декілька таких хелатних груп та бокових ланцюгів: 1 і 4 хелатні групи, що не прийняли участі в утворенні бічних ланцюгів; 2 - хелатна група утворила бічний ланцюг, до якого увійшли ще дві хелатні групи, тобто тут утворюються розгалуження в бічних ланцюгах; 3 - хелатна група, що утворила один бічний ланцюг. Таким чином, отриманий МІ буде містити як активні (1, 4, 2') металохелатні групи, так і неактивні центри (2, 3). Швидкість прищеплення буде визначатися природою металу.

У табл. 5.34 наведені дані по аналізу на вміст металу та характеристичні в'язкості полімерних β -дикетонатних МІ, синтезованих різними методами, і отриманих на їх основі РПС. З наведених даних можна побачити, що ММХ, синтезовані комплексоутворенням, мають більший вміст металу, невелику в'язкість і, як наслідок, вони забезпечують хороші швидкості та приріст М.М.

Проте, їх недоліком є те, що синтезуючи цим методом гетерометалічні сполуки, досить складно регулювати співвідношення різних металів в полімері. Це пов'язано з різною активністю іонів металів з іммобілізованими β -дикетонами, а також з можливістю утворювати не один, а декілька видів металокомплексів різної природи, кожен з яких обумовлює свій внесок в ініціюючу та інгібуючу складову.

Таблиця 5.34.

Порівняльна характеристика характеристичних в'язкостей моно- та біметалічних ММХ, що містять β -дикетонати кобальту і мангану, синтезованих різними методами, та РПС, отриманих на їх основі.

Параметри МІ				[η] _{РПС} , дл/г	$\frac{[\eta]_{\text{РПС}}}{[\eta]_{\text{МІ}}}$
Позначення ММХ	ω _{МІ} , %		[η] _{МІ} , дл/г		
	Со	Мп			
МЕТОД КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ					
1-Со	0,32	-	1,89	3,54	2
2-Со	0,23	-	1,82	3,78	2
3-Со	0,10	-	1,24	4,03	3
4-Со	0,05	-	0,85	2,04	3
5-Со	0,02	-	1,67	2,80	2
1-Mn	-	0,46	0,95	2,47	3
2-Mn		0,20	1,10	2,16	2
3-Mn	-	0,15	0,97	2,23	2
4-Mn	-	0,04	0,55	1,89	3
3.1-nc	0,40	0,32	1,72	3,95	2
3.2-nc	0,27	0,25	1,64	2,30	2
3.3-nc	0,18	0,01	2,03	3,43	2
3.4-nc	0,10	0,12	0,86	5,03	6
3.5-nc	0,04	0,10	0,95	2,18	2
МЕТОД КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ					
K-Со-1	1,89	-	0,12	1,01	8
K-Со-2	1,39	-	0,25	0,50	2
K-Со-3	0,71	-	0,20	1,31	2
K-Mn-1	-	1,00	0,16	2,29	14
K-Mn-2	-	0,91	0,18	0,91	5
K-Mn-3	-	0,72	0,17	1,60	9
K-Со+Mn	1,70	0,29	0,18	0,80	4
K-Со→Mn	1,67	0,25	0,11	1,52	6
K-Mn→Со	1,53	0,31	0,31	1,36	4

Не дивлячись на те, що метод кополімеризації обмежує кількісний фактор вмісту металу в полімері, тим не менш він відкриває більше можливостей для регулювання співвідношення металів у кінцевому продукті за рахунок варіювання концентрацій β -дикетонатів в вихідній системі, що кополімеризується. Якщо при кополімеризації еквівалентні кількості металів у вихідній суміші приводять до їх еквівалентному вмісту в полімері, то при комплексоутворенні переважатиме той метал, який є більш схильним до утворення хелатів в даних умовах.

Слід зауважити, що кількісно порівнювати ініціюючу активність МІ обох типів досить складно, оскільки вони сильно відрізняються за вмістом металу та М.М. Цей факт відбивається на умовах (в першу чергу на концентрації МІ), в яких здійснюють процеси прищеплення. Для ММХ, що синтезували кополімеризацією, М.М. є значно більшими, тому дифузійний фактор при утворенні комплексу мономеру з ініціюючим фрагментом буде відігравати важливу роль. Металохелатні центри в МІ, що отримали комплексоутворенням, стерично є більш доступними для атаки мономером, проте і інгібування з тієї ж причини є більшим. Це приводить до того, що не весь метал, що ввійшов до складу МІ потрапляє в прищеплений полімер.

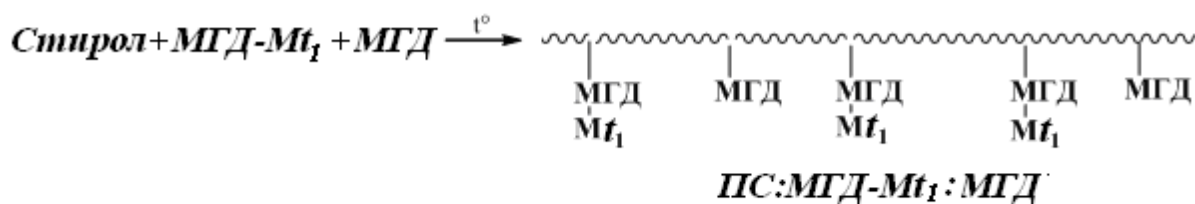
5.5. Комбінація реакцій радикальної кополімеризації та комплексоутворення – новий спосіб отримання гетерометалічних полімерних β -дикетонатів

Нами запропоновано новий спосіб синтезу гетерометалічних ММХ β -дикетонатного типу, що дозволяє отримувати полімери з підвищеним вмістом одного з металів. Метод полягає в комбінуванні вище досліджених методів: кополімеризації та комплексоутворення.

На першій стадії проводять потрібну кополімеризацію стиролу, МГД та МГД- Mt_1 . При цьому отримаємо полімери, які одночасно міститимуть в ланцюгу як β -дикетонат з відомою будовою хелатного вузла, так і β -дикетоні групи, здатні до утворення хелатів з іншим металом (позначення *ПС:МГД- Mt_1 :МГД*). На II

стадії проводимо комплексоутворення з сіллю Mt_2 та отримуємо кінцевий продукт (позначення $ПС:МГД-Mt_1:МГД-Mt_2$), в якому можливі два варіанти зв'язування в хелатний цикл: міжмолекулярне, внутрішньомолекулярне, а також утворення змішанолігандних та π -комплексів. Схематично процес представлений на рис. 5.26.

І стадія



ІІ стадія

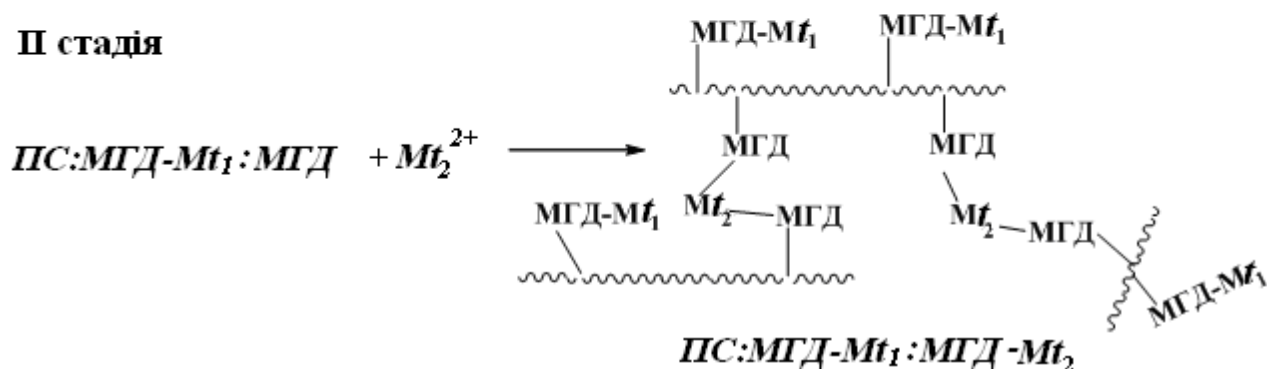


Рис. 5.26. Схематичне зображення комбінаційного методу синтезу біметалічних ММХ β -дикетонатного типу.

Як було показано в розд 3.1.1 радикальна кополімеризація стиrolу з МГД-Си відбувається із зупинкою, внаслідок сильного інгібування, а МГД-Zn взагалі практично не ініціює полімеризацію стиrolу при 85°C. В розд. 3.1.2 для інтенсифікації процесу кополімеризації було запропоновано використання донорного розчинника та (або) додаткового ініціатора. Тому для здійснення першої стадії за участю хелатів МГД-Си та МГД-Zn для покращення швидкості процесу та підвищення розчинності хелатів кополімеризацію проводили в ДМФА з використанням ініціатора – ПБ. Реакцію з хелатами Со та Мп – в блоці, але ПБ також додавали. Кінетичні параметри здійснення І стадії комбінаційного методу представлені в табл. 5.35 та на рис. 5.27 для хелатів МГД-Си та МГД-Zn, на рис. 5.28 – для МГД-Со та МГД-Mn.

Таблиця 5.35.

Кінетичні параметри потрійної кополімеризації стиролу, МГД и МГД-Mt₁ та деякі характеристики продуктів **ПС:МГД-Mt₁:МГД**. C_{СТ}=4,3 моль/л; C_{МГД}=0,13 моль/л;

$$C_{\text{МГД-Mt1}}=3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } C_{\text{ПБ}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } T=85^{\circ}\text{C.}$$

Mt ₁	V ₀ ·10 ⁵ , моль/(л·с)	V _{ср} ·10 ⁵ , моль/(л·с)	τ _{пол} , хв	S _д , %	S _г , %	ω _{Mt1} , %	[η], дл/г
*Cu	16,8	5,0	292	6,9	4,8	2,75	0,30
*Zn	18,1	7,0	292	15,2	13,3	0,50	0,50
Co	130,4	10,4	116	10,0	8,9	2,41	0,42
Mn	24,0	11,3	120	10,1	9,6	0,62	0,36

* - полімеризацію проводили у розчині ДМФА (V_{ДМФА}=V_{СТ}); C_{ПБ} = 1·10⁻² моль/л.

Виходячи з графіку, наведеного на рис.5.27 і даних табл. 5.35 бачимо, що при полімеризації за присутності МГД-Cu процес проходить тільки до конверсії ~7%. Потім спостерігається зупинка полімеризації. Як вже було показано у розділі 3.1.1, це вказує на наявність сильного інгібування мідним металокомплексом і його дезактивації внаслідок утворення міцних комплексів зі зростаючими радикалами.

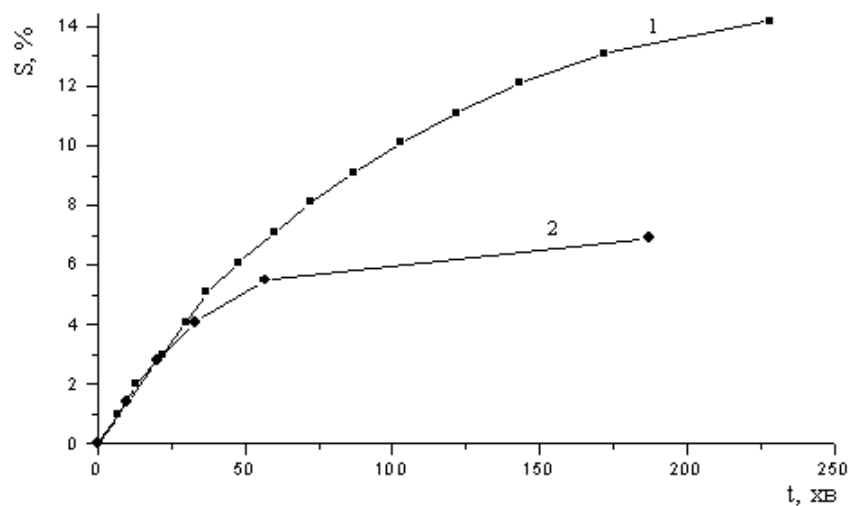


Рисунок 5.27. Залежність конверсії від часу при потрійній кополімеризації стирол : МГД : МГД-Mt₁: 1- Mt₁-Zn; 2- Mt₁-Cu. T=85°C. C_{ПБ} = 1·10⁻² моль/л.

Розчинник – ДМФА. V_{ДМФА}=V_{СТ}.

Слід зауважити, що процес полімеризації стиролу в блоці за присутності МГД-Cu з концентрацією 3·10⁻² моль/л, за цієї же температури через сильне інгібування проходить зі швидкістю 1,4·10⁻⁵ моль/(л·сек) і зупиняється вже на

глибині 1,1 % (див табл. 3.4, рис.3.5). Наявність в нашій системі додаткового ініціатора (ПБ), а також розчинника ДМФА, який є донорною добавкою, дозволяє істотно збільшити початкову (в 15 разів) і середню (в 10 разів) швидкості полімеризації і зменшити глибину зупинки процесу до 7 %. Це узгоджується з даними наших попередніх досліджень, в яких ці способи, а також збільшення температури, запропоновані для послаблення інгібуючої дії вініл- β -дикетонатів при радикальних процесах. Кількість купруму в отриманому полімері також помітно зросла від 1,1 % в блоці (див. табл. 3.4) до 2,75 % в ДМФА (табл. 5.35), що також підтверджує зроблений раніше висновок про те, що умови зниженої інгібуючої дії дозволяють збільшити функцію МГД-Сн як мономера.

Для цинкового хелату інгібуюча дія виражена значно менше, ніж для хелату купруму. Це проявляється в тому, що процес кополімеризації, хоч також сповільнюється з часом, однак повної зупинки не спостерігається. Необхідно також відзначити, що в розд. 3.1.1 було показано, що МГД- Zn практично не ініціює радикальну полімеризацію і забезпечує швидкості близькі до термopolімеризації, проте він все одно виявляє інгібуючу дію. Аби пришвидшити процес, ми використовували в якості ініціатора ПБ, а щоб зменшити інгібування - донорний розчинник ДМФА. При цьому V_0 зросла $\sim$ в 6 разів, а $V_{cp} \sim$ в 2 рази (порівняно з полімеризацією в блоці, див. табл. 3.23, розд.3.1.2). Це означає, що МГД- Zn прискорює розклад ПБ в ДМФА, утворюючи з ним комплекси, як це було показано роботі [217] для багатьох β -дикетонатів перехідних металів.

Залежність конверсії від часу при використанні для синтезу полімерних лігандов *ПС:МГД- Mt_1 :МГД* хелатів Co і Mn представлена на рис. 5.28, а кінетичні параметри цього процесу в табл. 5.35. З представлених даних видно, що ПБ, присутній в системі як додатковий ініціатор, забезпечує більшу початкову швидкість кополімеризації: для хелату Co вона в 5 разів перевищує аналогічну величину для МГД- Mn . При цьому вже на глибині $\sim$ 6 % процес різко сповільнюється і далі проходить вже з відносно невисокою швидкістю.

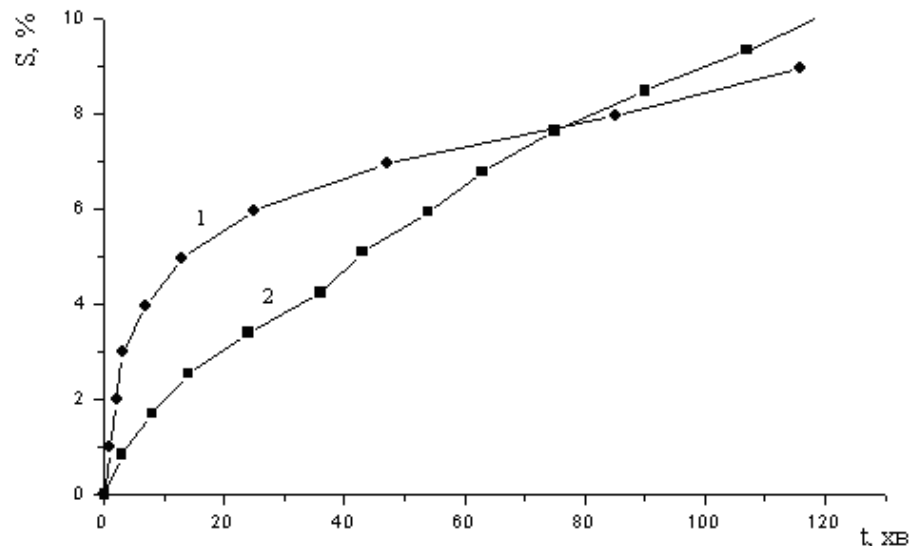


Рисунок 5.28. Залежність конверсії від часу при потрійній кополімеризації стирол : МГД : МГД-Мт₁: 1- Мт₁-Co; 2- Мт₁-Mn. T=85°C. C_{ПБ} = 2·10⁻² моль/л.

Для МГД-Mn ефект інгібування також має місце, однак різниця між V_0 і V_{cp} не така значна. Ці дані добре узгоджуються зі зробленими раніше висновками про кращу комплексоутворюючу здатність кобальту, який вочевидь, активніше утворює комплекси з ПБ, прискорюючи його розклад, що приводить до значного збільшення V_0 кополімеризації порівняно з МГД-Mn. Однак ця ж краща схильність до комплексоутворення призводить і до посилення інгібіруючого ефекту (порівняно з манганом), який пов'язаний з утворенням комплексів між зростаючими радикалами і атомом металу.

Таблиця 5.36.

Порівняння кінетичних параметрів полімеризації стиролу, яку ініціювали МГД-Мт₁ (без та за присутності ПБ) і деяких характеристик отриманих продуктів. Мт₁= Mn, Co. T=85°C.

Ініціатори C _{ін} ·10 ² , моль/л			V ₀ ·10 ⁵ моль/(л·с)	V _{ср} ·10 ⁵ моль/(л·с)	S _д , %	S _г , %	w _{Мт} , %	[η] дл/г
МГД- Mn	МГД- Co	ПБ						
3,0	-	-	16,9	9,7	9,9	8,0	0,42	0,98
*3,0	-	2,0	24,0	11,3	10,1	9,6	0,62	0,36
-	2,0	-	6,3	3,1	11,9	8,9	0,53	зшитий
-	*3,0	2,0	130,4	10,4	10,0	8,9	2,41	0,42
-	-	2,0	50,2	48,2	10,3	10,2	-	0,72

*- полімеризацію проводили за присутності 0,13 моль МГД.

Порівняння даних по кополімеризації стиролу з МГД-Mn і МГД-Co за присутності ПБ (табл. 5.36) і без нього (які здійснювали у розд.3.1.1), дозволяє дійти деяких цікавих висновків. Слід також зазначити, що при кополімеризації в присутності ПБ в системі також присутній ще й МГД. Проте з огляду на його малу кількість, а також те, що він присутній в обох випадках (як для МГД-Co, так і для МГД-Mn) в наступних міркуваннях його участь можна не враховувати.

Дані табл. 5.36 свідчать про те, що система МГД-Mt + ПБ є значно ефективнішою у випадку кобальтового комплексу. V_0 для МГД-Co зросла за присутності ПБ ~ у 20 разів, тоді як для системи з МГД-Mn – лише в 1,5 рази. При цьому слід враховувати, що концентрація МГД-Co $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л була максимально можливою при розчиненні в стиролі і, як видно з даних табл. 3.3 (див. розд. 3.1.1) знаходилась на тій ділянці кривої $V_0 - \sqrt{C_{\text{хел}}}$, де інгібування переважає над ініціюванням. Цікаво, що додавання ПБ дозволило не лише пришвидшити кополімеризацію, а й збільшити розчинність МГД-Co в стиролі до концентрації $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вочевидь, цьому сприяє утворення комплексів між компонентами системи, що було багаторазово показано на прикладі інших β -дикетонатів металів [216-219].

Аналіз вмісту металу в полімерах, отриманих за присутності ПБ показав, що ця величина набагато перевищує аналогічну для продуктів отриманих за його відсутності. Причому, якщо для МГД-Mn ця різниця не така велика (0,42 % за відсутності ПБ і 0,60 % за присутності ПБ), то для хелату Co вдалося підвищити вміст металу в полімері майже у 5 разів.

Це також підтверджує висновок, зроблений при вивченні аналогічного процесу для МГД-Cu, про те що зниження інгібуючої функції приводить до посилення дії вініл- β -дикетонату як мономера. Чим більше пригнічується інгібування, тим більше металокомплексу входить до кополімеру в якості комономера. Кополімеризація за присутності ПБ дозволяє отримувати продукти з великим вмістом вініл- β -дикетонату, які при цьому залишаються розчинними, що надалі дозволяє їх використовувати в процесах, що вимагають гомогенізації їх розчинів. Відсутність додаткового ініціатора при концентрації МГД-Co $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л приводить до утворення зшитих полімерів, що містять в своєму складі

всього лише 0,53 % кобальту. Такі продукти утворюються, вочевидь, внаслідок обриву декількох полімерних молекул з великою молекулярною масою (з огляду на менші швидкості процесу).

На другій стадії комбінаційного методу синтезу біметалічних полімерних β -дикетонатів (див. рис. 5.26) отримані на першій стадії кополімери **ПС:МГД- Mt_1 :МГД**, розчиняли в 1,4-діоксані і додавали водний розчин ацетату металу Mt_2 . При цьому отримували відповідні біметалічні полімерні металокомплекси. Результати експерименту представлені в табл. 5.37, з яких можна бачити, що після процесу комплексоутворення кількість Mt_1 в кінцевому продукті знижується приблизно на ту ж величину, на яку зростає в'язкість розчину. Для зразка **ПС:МГД-Cu-МГД-Zn** вміст купруму зменшився у 2,4 рази, в'язкість розчину збільшилася у 2,8 разів. Для **ПС:МГД-Mn-МГД-Co** вміст Mn знизився у 1,5 рази, у стільки ж зросла в'язкість.

Таблиця 5.37.

Умови синтезу та деякі характеристики біметалічних полімерних β -дикетонатів **ПС:МГД- Mt_1 -МГД- Mt_2** , синтезованих комбінаційним методом. Розчинник – 1,4-діоксан. $C_{\text{ММЛ}} = 1\%$. $m_{\text{ММЛ}} = 0,2$ г; $m_{\text{соли } Mt_2} = 0,07$ г (в 1 мл H_2O).

ММЛ ПС:МГД-Mt_1-МГД			Mt_2	Біметалічний полімерний хелат ПС:МГД-Mt_1-МГД-Mt_2			
Позначення	$\omega_{Mt_1}, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$		Вихід, %	$\omega_{Mt_1}, \%$	$\omega_{Mt_2}, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$
ПС:МГД-Cu-МГД	2,75	0,30	Zn	90	1,20	0,30	0,85
			Ag	85	0,09	7,38	-
ПС:МГД-Zn-МГД	0,50	0,50	Cu	75	0,30	5,50	*ч.р.
ПС:МГД-Co-МГД	2,41	0,42	Mn	90	1,63	1,72	-
ПС:МГД-Mn-МГД	0,62	0,36	Co	90	0,38	2,33	0,53

*ч.р – частково розчинний, містить гель-фракцію.

Ці результати дозволяють зробити висновок про те, що утворення комплексів з Mt_2 відбувається внаслідок міжмолекулярної взаємодії МГД групи однієї макромолекули, що містить метал Mt_1 і другої МГД групи, що знаходиться в іншій макромолекулі, яка цей метал не містить. Отже, можна припустити, що при кополімеризації стиролу з МГД у присутності систем вініл- β -дикетонат + ПБ

процес кополімеризації відбувається за участю двох різних зростаючих радикалів, що приводить до утворення полімеру з двох фракцій, одна з яких не містить метал.

Експериментальні дані показують, що застосування комбінаційного методу надає більше можливостей для регулювання вмісту того чи іншого металу в гетерометалічних сполуках. За виключенням мідних комплексів (у парі з Zn), біметалеві MMX будуть містити Mt_1 значно менше, ніж Mt_2 . На прикладі Co-Mn сполук, видно, що вдалося отримати полімер майже з еквівалентною кількістю обох металів, при цьому їх вміст на відміну від методу кополімеризації (де це також можливо), підвищився на порядок.

Порівняльний аналіз запропонованих методів синтезу гетерометалічних полімерних комплексів β -дикетонатного типу дозволяє встановити переваги та недоліки кожного методу.

Метод кополімеризації зручний тим, що дозволяє отримувати цільові продукти в одну стадію. Однак вихідні MBM отримують в дві стадії: синтез мономерних β -дикетонів та отримання з них вініл- β -дикетонатів відповідних металів. Головна перевага методу - незмінність металохелатного вузла в процесі синтезу. Метод може бути легко модифікований за рахунок застосування збільшених температур, донорних розчинників, додаткового ініціатора і різних кількостей вініл- β -дикетонатних комономерів. Застосування високих концентрацій MBM неможливо, зважаючи на їх інгібуючу дію на процес кополімеризації, тому продукти містять в макромолекулі менше 1 % металу. Крім того, за даним методом утворюються кополімери з нерівномірним розподілом в ланцюзі β -дикетонатних фрагментів, що очевидно пов'язано з великою різницею констант кополімеризації β -дикетонатного комономеру та стиролу. Слід також зазначити, що β -дикетонатні фрагменти, що ввійшли в макромолекулу в ході кополімеризації, можуть прищеплювати бічні ланцюги і, чим більша величина конверсії, тим більше бічних ланцюгів мають такі MBП.

Метод комплексоутворення здійснюють у дві стадії. Спочатку отримують кополімерний ліганд. У цьому випадку кількість ненасиченого β -дикетону по

відношенню до стиролу може варіюватися в широких межах. Для більш рівномірного розподілу хелатоутворюючих груп в макромолекулі використовують компенсаційний спосіб додавання вініл- β -дикетону в систему, що реагує. Різні умови проведення комплексоутворення на другій стадії дозволяють проводити модифікацію. Основним недоліком методу є неоднозначність хелатного вузла, тому що можливо як внутрішньо- та міжмолекулярне комплексоутворення не тільки з β -дикетонатними групами, а й поява π -комплексів з іншими електронодонними центрами макромолекули. Метод дозволяє отримувати гетерометалічні макрокомплекси з вмістом металів у декілька відсотків.

Комбінований метод також здійснюють в дві стадії. Спочатку проводять потрібну кополімеризацію стиролу з вініл- β -дикетоном і вініл- β -дикетонатом першого металу. На другій стадії відбувається комплексоутворення між кополімером, що має вільні лігандні групи, з сіллю другого металу. В результаті один метал вводиться в полімер на першій стадії, а інший - на другій. Порядок введення металів дозволяє регулювати їх вміст в макромолекулі і структури металоцентрів. Метод має недоліки, властиві попереднім двом методам. Після першої стадії структура хелатного вузла відома, а після другої стадії є неоднозначною.

Слід особливо підкреслити, що гетерометалічні полімерні комплекси, отримані будь-яким з трьох методів, будуть істотно відрізнятися (навіть при при одному і тому ж вмісті обох металів) своєю будовою а, отже, мати різні властивості і можливості застосування.

5.6. Висновки до п'ятого розділу

В цьому розділі проведений синтез ММХ β -дикетонатного типу шляхом реакції комплексоутворення β -дикетонів, попередньо іммобілізованих на ПС або ПММА матрицях з солями перехідних металів.

Вперше досліджені особливості реакції в різних розчинниках (ДМФА, ацетон, 1,4-діоксан) з використанням хлориду та ацетату як ацидолігандів. Методом ІЧ-спектроскопії виявлено наявність сильної сольватації енольних груп розчинником ДМФА, що приводить до фракціонування ММХ під час синтезу. Показано, що лише високомолекулярна фракція з тетраедричною будовою хелатних вузлів здатна до МІ. Низькомолекулярна фракція, яка утворює комплекси з октаедричною будовою, не ініціює пришеплену полімеризацію. Комплексоутворення в ацетоні та 1,4-діоксані приводить до отримання більш однорідних продуктів, які також мають МІ властивості. При реакції комплексоутворення одного й того ж ММЛ, на вміст металу в полімері та молекулярно-вагові показники, які зрештою відбиваються на активності МІ, впливають наступні фактори: концентрація полімерного ліганду та ацидосолі, порядок змішування реагентів та додаткове очищення продуктів. На підставі системних досліджень впливу розчинника та ацидосолі знайдено оптимальну систему для синтезу ММХ β -дикетонатного типу, якою виявилась система: 1,4-діоксан + ацетат Мт (II).

На прикладі МГД, показано, що застосування для синтезу ММЛ кон'югованих β -дикетонів при значних співвідношеннях $\beta d : BM$ (1:5) призводить до збагачення полімеру β -дикетонними групами, що викликає «ефект сусіди». Це проявляється в переважному утворенні ММХ за міжмолекулярним типом та приводить до значної кількості змішанолігандних вузлів, а також взаємодій солі з матрицею нехелатного характеру. Внаслідок цього при використанні таких сполук як МІ не всі металовмісні фрагменти є осередками ініціювання і, на відміну, від МІ, отриманих кополімеризацією, вміст металу в прищеплених кополімерах не відповідає їх вмісту в МІ, що ускладнює розрахунок кількості розгалужень.

При використанні як комономерів алільних β -дикетонів, кількість хелатоутворюючих груп в полімері є невеликою, що потребує застосування їх у більшій кількості при синтезі ММЛ. На прикладі ФГД показано, що навіть при співвідношенні $\beta d : BM$ (1:2), утворюються внутрішньомолекулярні комплекси,

що вказує на значну відстань між β -дикетонатними групами та відсутність «ефекту сусіди».

Для запобігання негативного впливу вищезазначеного ефекту вперше запропоновано оптимізацію методу комплексоутворення, яка включає зменшення співвідношення вініл- β d : ВМ до 1:30, а також використання компенсаційного способу додавання β d-дикетонатного комономеру при синтезі ММЛ. Такий прийом дозволив значно збільшити вміст сутто хелатних фрагментів та збільшити швидкість утворення блок-кополімерів.

Вперше розроблено методику синтезу макромолекулярних β -дикетонатів перехідних металів з комплексоутворенням ММЛ з іонами тривалентних металів, що є принципово неможливим при одержанні мономерних β -дикетонатних металокомплексів. На прикладі сполук кобальту, показано, що при реакції з іонами Mt^{3+} хелати утворюються за міжмолекулярним типом з'єднання, що у випадку додавання значної кількості ацидосоли може призводити до утворення металополімерів з сітчастою будовою.

На основі вивчення молекулярно-вагових та реологічних параметрів, а також фізико-хімічних методів (МКРРП та ДСК) вперше досліджено будову β -дикетонатвмісних полімерів, синтезованих різними способами. Показано, що в будові металополімерів, отриманих (ко)полімеризацією та комплексоутворенням з Mt^{3+} мають місце розгалуження, а комплексоутворення з Mt^{2+} приводить до утворення полімерів з більш компактною будовою, що містять петлі невеликих розмірів. Порівняно з лінійним ПС, отриманим за допомогою класичного радикального ініціатора – ПБ, всі зразки що містять β -дикетонати, мають вищі значення $T_{скл}$.

Вперше методом комплексоутворення синтезовано полімери, що, містять β -дикетонати двох різних металів. Полімери, отримані за цим методом, містять більшу кількість металів, ніж синтезовані кополімеризацією. Показано, що в умовах конкурентного комплексоутворення кількість того чи іншого металу обумовлена стійкістю хелатних фрагментів, яка залежить від природи металу і є

близькою до відомого ряду Вільямса-Ірвінга: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, що вподальшому може бути використано для отримання селективних полімерних сорбентів для розділення цих металів. Показано, що гетерометальні ММХ з Со та Мп є ефективними МІ, швидкість прищепленої полімеризації у цьому випадку збільшується з вмістом кобальту, який утворює більше комплексів хелатного типу.

Для більш ефективного керування властивостями полімерів, модифікованих фрагментами β -дикетонатів різних металів, шляхом здійснення контролю за вмістом того чи іншого металу, вперше розроблений новий спосіб отримання гетерометальних β -дикетонатвмісних полімерів, який представляє собою комбінацію обох найбільш поширених методів: (ко)полімеризації та комплексоутворення. Комбінований метод дозволяє регулювати кількість того чи іншого металу, використовуючи певний потрібний метал на кожній окремій стадії. Металу, який входить до складу мономерного β -дикетонату, використаного на стадії кополімеризації, буде в полімері набагато менше, ніж металу, який вводиться на стадії комплексоутворення. Таким чином, новий метод дозволяє усунути деякі недоліки, що притаманні попереднім, більш відомим способам синтезу металополімерів β -дикетонатного типу.

РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ β-ДИКЕТОНАТВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЩО МАЮТЬ ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ

6.1. Люмінесцентні властивості кополімерних β-дикетонатів лантанідів

Комплекси Ln^{3+} з β-дикетонами, в тому числі і полімерними, використовуються при створенні лазерних систем, волоконно-оптичних ліній зв'язку, органічних світо діодів тощо [269-272]. Серед сполук лантанідів, що виявляють люмінесценцію, найбільш вивчені вони для іонів Eu^{3+} і Tb^{3+} , які виявляють, відповідно структурі їх енергетичних рівнів, високоінтенсивне випромінювання у видимій області спектру. Комплексні сполуки інших Ln^{3+} виявляють люмінесценцію як в ближній ІЧ-області (Yb^{3+} , Nd^{3+} і Er^{3+}), так і в червоній (Sm^{3+}), жовтій (Dy^{3+}), блакитній (Tm^{3+}) та ближній УФ-області (Ce^{3+} і Gd^{3+}). Ці сполуки перспективні для використання в якості маркерів в цитології та імунології, люмінесцентних біомаркерів [273-275]. Вони знаходять застосування також в якості активних компонентів люмінесцентних сонячних концентраторів [276]. В літературному огляді [157-168] проаналізовано найбільш цікаві, на наш погляд, роботи, стосовно синтезу та застосування полімерних β-дикетонатів як люмінофорних матеріалів.

Використання кополімерів, в яких іони Ln^{3+} жорстко закріплені в їх структурі за рахунок координації з атомами кисню β-дикетонів, в значній мірі забезпечує зниження безвипромінювального перенесення енергії, за рахунок усунення міжмолекулярних зіткнень між молекулами хелату, що в свою чергу, приводить до суттєвого зростання інтенсивності і часу життя люмінесценції іонів Ln^{3+} . В роботі [159] було показано, що інтенсивність люмінесценції сполук Eu^{3+} з кополімерами, які містили ненасичені β-дикетони на 1-2 порядки більша за відповідні мономерні хелати. У зв'язку з цим цікаво було дослідити здатність до люмінесценції іонів Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} з кополімерними β-дикетонами різної природи, синтез яких описаний в нашій роботі [240] та оцінити вплив різних факторів (природи Ln^{3+} , матриці та ненасиченого β-дикетона) на інтенсивність люмінесценції.

Дослідження, що описані в даному розділі, опубліковані в роботах [277-279].

6.1.1. Дослідження інтенсивності люмінесценції β -дикетонатних комплексів, іммобілізованих на полістирольній матриці.

Люмінесценція іона Ln^{3+} в комплексі обумовлена переносом енергії до нього від ліганда в збудженому стані. Тому важливо, щоб енергія триплетного рівня ліганду (E_{T1}) була вищою енергії випромінювального рівня лантаніда. Тому попередньо були визначені енергії триплетного рівня кополімерів ненасичених β -дикетонів зі стирилом та гомополімерів ПМГД та ПС, які представлені у додатку. В (див. табл. 1). Знайдені високі значення енергій триплетних рівнів свідчать про можливість ефективного внутрішньомолекулярного переносу енергії від них до іонів Tb^{3+} , Dy^{3+} і Tm^{3+} .

Спочатку, як об'єкт досліджень були обрані кополімери МГД, оскільки цей β -дикетон є найбільш здатними до кополімеризації, як вініловий мономер. Для оцінки впливу полімерної матриці в аналогічних умовах були отримані гомополімер стиrolу (ПС), який не містить β -дикетонових груп, а для оцінки стеричного фактора - гомополімер 5-метил-5-гексен-2,4-діону (ПМГД), що має β -дикетоновий фрагмент в кожній ланці макроланцюга.

На прикладі ПМГД був визначений оптимальний рН розчину, при якому спостерігалася максимальна інтенсивність люмінесценції. Вимірювання $I_{\text{люм}}$ проводили для двох концентрацій іонів Ln^{3+} : $1 \cdot 10^{-6}$ М та $1 \cdot 10^{-4}$ М. Оптимальне значення рН у першому випадку складало 8 (див. рис. 6.1), а у другому - 8,5 (див. табл. 6.1).

Таблиця 6.1.

Дослідження впливу рН на інтенсивність випромінювання люмінесценції комплексів Tb^{3+} , Dy^{3+} і Tm^{3+} з ПМГД. $C_{\text{Ln}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ПМГД}} = 0,3$ мг/мл.

рН	6	7	8	8.5	9
Tb^{3+}	810	960	1050	1120	1035
Dy^{3+}	12	28	41	44	21
Tm^{3+}	0,2	0,5	0,85	0,9	0,7

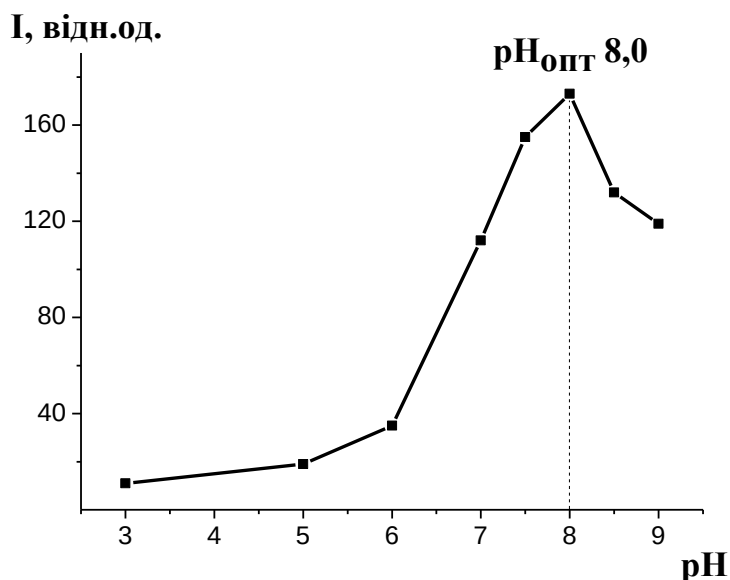


Рис. 6.1. Інтенсивність випромінювання люмінесценції комплексу Tb^{3+} з ПМГД залежно від pH розчину. $C_{Tb}=1 \cdot 10^{-6} M$, $C_{ПМГД}=1 \cdot 10^{-5} M$.

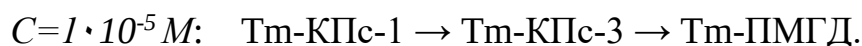
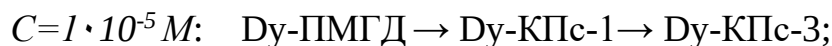
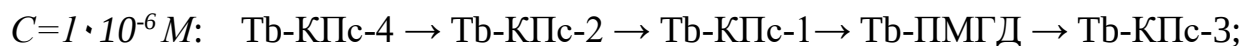
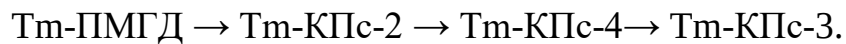
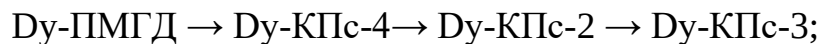
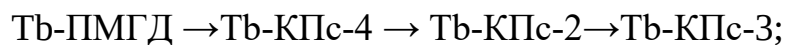
Подальші дослідження полягали у визначенні співвідношення лантанід:кополімер, при якому спостерігається максимальна інтенсивність люмінесценції. Для цього використали зразки кополімерів, які були синтезовані при різному вихідному співвідношенні МГД : стирол, які умовно позначили наступним чином:

Позначення зразку	Співвідношення МГД:Стирол	Умови синтезу
ПС	0:1	Ініціатор – ПБ, $C_{ін}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t=80^{\circ}C$.
ПМГД	1:0	
КПс-1	1:1	
КПс-2	1:5	
КПс-3	1:10	
КПс-4	1:30	див. табл. 5.24, зразок K-1:30

Результати експерименту відображені в табл. 6.2 для $C(Ln^{3+})=1 \cdot 10^{-4} M$ а також на рис. 1–3 у додатку **B** $C(Ln^{3+})$: $Tb^{3+}=1 \cdot 10^{-6} M$, Dy^{3+} , $Tm^{3+}=1 \cdot 10^{-5} M$, на яких наведені спектри збудження і люмінесценції комплексів Tb^{3+} , Dy^{3+} і Tm^{3+} з ПМГД і його кополімерами. У порівнянні з Dy^{3+} і, тим більше Tb^{3+} , іони Tm^{3+} в комплексах з тими ж лігандами проявляють слабку люмінесценцію.

При зіставленні для цих лантанідів значення $I_{\text{люм.}}$ видно, що вона зростає в рядах:

$$C(\text{Ln}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M:}$$



Відсутність суворої послідовності зміни $I_{\text{люм.}}$ для різних Ln^{3+} , а також для різних концентрацій іонів може бути обумовлена як різною стійкістю утворених сполук, яка періодично змінюється в ряду Ln^{3+} [196], так і, можливо, індивідуальним збудженням люмінесценції випромінювання з різними довжинами хвиль для кожного Ln^{3+} . При цьому, якщо для комплексів йонів Tb^{3+} і Dy^{3+} ще можна провести залежність у зміні люмінесценції, то з сполуками Tm^{3+} спостерігається абсолютно протилежна картина. Отже, за ефективністю до люмінесценції лантанідів досліджені метали розташовуються в наступний ряд: $\text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Tm}^{3+}$.

Результати, наведені в табл. 6.2 та *рис. 1-3 додатку В* свідчать про те, що зі збільшенням вмісту МГД, що вводиться в кополімерну суміш, зменшується концентрація КП в розчині, необхідна для спостереження максимальної $I_{\text{люм.}}$ сполук Ln^{3+} з ними. Це може бути обумовлено тим, що при великій щільності розташування β -дикетонатних груп в ланцюзі КП, виключається можливість утворення не тільки трис-хелата Ln^{3+} , але і координація його з двома фрагментами МГД, які віддають центральному іону енергію збудження. Цей факт підтверджується ще й тим, комплекси з ПМГД мають значно нижчі значення $I_{\text{люм.}}$, ніж кополімерні ліганди. ПС матриця, що не містить β -дикетонних груп, за однакових умов, майже не виявляє люмінесцентних властивостей з

досліджуваними іонами лантанідів, що підтверджує ключову роль саме β -дикетонних ланок для забезпечення люмінесценції.

Таблиця 6.2.

Зміна інтенсивності люмінесценції ($I_{\text{люм.}}$) іонів Ln^{3+} при комплексоутворенні з кополімерними лігандами на основі МГД та стиrolу. $C(\text{Ln}^{3+})=1 \cdot 10^{-4}$ М.

Лантанід	Макроліганд	$I_{\text{люм.}}$, відн.од. при $C_{\text{КП}}$, мг/мл					
		0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Tb^{3+}	ПС	-	5	5,5	8	11	9,5
	ПМГД	95	130	140	210	-	185
	КПс-2	310	630	890	680	-	585
	КПс-3	725	1300	1090	1000	-	400
	КПс-4	-	85	130	270	760	1420
Dy^{3+}	ПМГД	-	40	44	39	38	28
	КПс-2	-	52	80	100	85	72
	КПс-3	-	90	139	136	105	70
	КПс-4	-	44	52	58	42	50
Tm^{3+}	ПМГД	0,37	0,46	0,37	0,33	-	0,25
	КПс-2	0,5	0,83	0,67	0,5	-	0,5
	КПс-3	0,67	1,25	1,67	1,5	-	1,33
	КПс-4	-	0,18	0,58	1,37	2,1	1,81

Незалежно від природи металу найбільш ефективну люмінесценцію забезпечує КПс-3, що був синтезований за вихідного співвідношення мономерів 1:10. Вочевидь, просторове розташування хелатоутворюючих груп в цьому випадку максимально сприятливе для утворення стійких комплексів з Ln^{3+} . В КПс-1, КПс-2 та, тим паче ПМГД, «ефект сусіди» заважає комплексоутворенню, а у зразку КПс-4, загальна кількість β -дикетонних груп, вочевидь, є замалою, тому в цьому випадку «концентраційний ефект» не сприяє комплексоутворенню. Цікаво, що для утворення комплексів з перехідними двовалентними металами, як було показано в розд.5.3, цей макроліганд був дуже ефективним.

Введення нейтрального (другого) ліганду в молекулу β -дикетонату Ln^{3+} сприяє витісненню з внутрішньої координаційної сфери комплексу молекул води, які значно гасять люмінесценцію, і, як наслідок, сприяють помітному зростанню інтенсивності люмінесценції ($I_{\text{люм.}}$). При цьому деякі апротонні донорні

розчинники також можуть виступати в ролі таких лігандів, змінюючи ефективність люмінесценції β -дикетонатних металокомплексів.

Враховуючи вищевказане, представляло інтерес дослідити вплив донорних розчинників, таких як ДМСО, ДМФА та метанол на $I_{\text{люм}}$ комплексів кополімерних β -дикетонів. В якості об'єктів дослідження було взято ПМГД та КПс-1. Результати досліджень наведені в табл. 6.3.

Таблиця 6.3.

Вплив органічних розчинників на люмінесценцію іонів Tb^{3+} , Dy^{3+} і Tm^{3+} у хелатах з макролігандами ПМГД та КПс-1. $C_{\text{Tb}}=1 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{ПМГД}}=1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{КПс-1}}=0,005$ мг/мл, $C_{\text{Dy, Tm}}=1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{КПс-1}}=0,05$ мг/мл.

S	[S], % (об.)	$I_{\text{люм}}$, відн.од.					
		Tb ПМГД	Tb КПс-1	Dy ПМГД	Dy КПс-1	Tm ПМГД	Tm КПс-1
Відсут.	0	30	95	15	37	5	5
ДМСО	10	44	124	28	60	14	15
	30	50	118	41	79	20	23
	50	46	90	49	95	26	29
ДМФА	10	37	101	21	46	7	6
	30	41	104	28	62	8	13
	50	46	85	32	71	5	13
CH_3OH	10	29	100	17	39	4	3
	30	31	101	18	44	6	5
	50	30	90	17,5	48	6	9

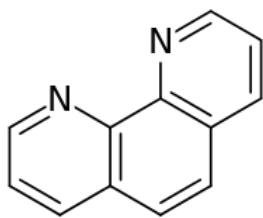
Як видно з даних таблиці 6.3 у разі використання ДМСО, який є кращим донором серед використаних розчинників, для комплексів Tb великий вміст (50%) призводить до зменшення люмінесценції. Це може бути пов'язано з тим, що він конкурує з хелатними групами за координаційне місце. В той же час невеликі кількості цього розчинника (10 %), додані в основну систему, призводять до збільшення $I_{\text{люм}}$ на 25 %. Аналогічна картина спостерігається і для інших розчинників.

Для сполук Dy та Tm спостерігається інша картина. Додаток ДМСО та ДМФА в 5 і більше разів збільшує люмінесценцію комплексів, при цьому $I_{\text{люм}}$ зростає прямопропорційно кількості цих розчинників. Метанол практично не

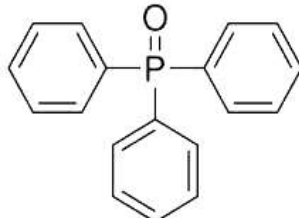
виявляє впливу, вірогідно, тому що має найменшу донорну здатність. До того ж додавання значної кількості метанолу призводить до часткового осадження полімеру, при цьому може утворюватися суспензія.

Таким, чином, на відміну від сполук Tb^{3+} , інтенсивність люмінесценції аналогічних сполук Dy^{3+} і Tm^{3+} безперервно зростає з підвищенням концентрації розчинників. Це може бути обумовлено різною стійкістю комплексів, яка, як відомо [196], періодично змінюється у ряду Ln^{3+} з переходом від La^{3+} до Lu^{3+} .

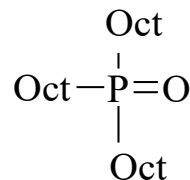
Крім органічних розчинників для збільшення $I_{\text{люм}}$ лантанідів використовують введення інших додаткових лігандів, які не тільки витісняють воду з внутрішньої координаційної сфери комплексу, але й можуть бути додатковими донорами енергії збудження. Особливо якщо в структурі наявні цикли («фотоантени»), як у випадку 1,10-фенантроліну (Phen) та трифенілфосфіноксиду (ТФФО). Саме ці сполуки були використані нами в подальшому експерименті. Крім цього також застосували триоктилфосфіноксид (ТОФО).



1,10-фенантролін
(Phen)



трифенілфосфіноксид
(ТФФО)



триоктилфосфіноксид
(ТОФО)

В якості об'єктів дослідження використали ПМГД, КПс-1 та КПс-2. Результати дослідження впливу на люмінесценцію сполук Tb^{3+} з МГД і кополімерами наведені у табл. 6.4. Додаткові ліганди додавали у різних концентраціях, щоб визначити кількість молекул, які приєднуються.

Як видно з даних табл. 6.4 до комплексів Tb^{3+} з ПМГД і його кополімерами ТФФО приєднується по одній молекулі, а ТОФО – по дві у зв'язку з меншими стеричними перешкодами для координації. Одна молекула Phen приєднується тільки до комплексу Tb-ПМГД і половина молекули – до сполук з кополімерами. У випадку приєднання ТОФО збільшення $I_{\text{люм}}$ комплексів Tb складає 1,2-2,4 рази.

В інших випадках – 1,1-1,3-рази, що нижче, ніж для комплексів з насиченими β -дикетонами, коли відсутні стеричні перешкоди для координації.

Таблиця 6.4.

Вплив додаткових лігандів (L_2) на люмінесценцію іонів Tb^{3+} у хелатах ПМГД та його кополімерах зі стиролом. $C_{Tb}=1 \times 10^{-6}$ М, $C_{ПМГД}=1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{КП-1}=0,005$ мг/мл, $C_{КП-2}=0,02$ мг/мл, $C_{КП-3}=0,03$ мг/мл, $C_{КП-4}=0,02$ мг/мл.

L_2	$C(L_2) \cdot 10^6$, М	$I_{\text{люм}}$, відн.од. за присутності L_2				
		Тб-ПМГД	Тб-КПс-1	Тб-КПс-2	Тб-КПс-3	Тб-КПс-4
Phen	0	46	93	108	68	56
	0,5	52	97/-	113/1,1	107/1,6	59/-
	1,0	55/1,2	85	104	100	51
	2,0	43	80	88	84	45
	5,0	38	74	78	82	
ТФФО	0	46	77	69	-	49
	0,5	53	82	72	-	54
	1,0	60/1,3	83/1,1	73/1,1	-	56/1,1
	2,0	42	76	62	-	45
	5,0	38	74	59	-	40
ТОФО	0	46	34	-	61	42
	0,5	49	49	-	64	49
	1,0	53	65	-	67	57
	2,0	59/1,5	80/2,4	-	72/1,2	65/1,5
	5,0	53	72	-	63	61

Нами були синтезовані також кополімери алільних β -дикетонів [240], з різною будовою, що обумовлює різну довжину вуглецевого ланцюга, яким хелатуючий фрагмент приєднаний до полістирольної матриці. Крім того, до складу цих сполук також входять різні групи: - C_6H_5 , - CF_3 , - CH_3 , що також відбивається на стійкості комплексів з іонами металів. Тому представляло інтерес дослідити здатність до люмінесценції іонів Tb^{3+} з цими об'єктами. Результати експерименту представлені в табл. 6.5, з яких видно, що дані кополімери за однакових умов, проявляють меншу $I_{\text{люм}}$, порівняно з КП на основі МГД (див. табл. 6.2). Цей факт узгоджується з невеликою кількістю β -дикетонних груп в макромолекулах, виходячи з загальних уявлень про ці сполуки як алільні мономері. В розд. 5, на прикладі кополімеру

ФГД з ПС також були знайдені ознаки невеликого вмісту β -дикетонатних груп, порівняно з кон'югованим вініл- β d – МГД.

Таблиця 6.5.

Залежність інтенсивності люмінесценції комплексів іонів Tb^{3+} від кількості
*кополімерів стиролу з аліл- β -дикетонами різної будови.

$$C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}, \lambda_{збудж.} = 365 \text{ нм}, \lambda_{люм.} = 545 \text{ нм}.$$

Характеристики ММЛ				$I_{\text{люм.}}$, відн. од. при $C_{\text{КП}}$, мг/мл					
№ п/п	βd	Співвідношення $\beta d : C_T$	M_w/M_N	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
КП з βd лінійною будовою: R= –CH ₃ (ОД); –CF ₃ (ТОД); –C ₆ H ₅ (ФГД)									
1	ОД	1:2	2,14	151	46	112	158	181	169
2		1:5	-	16	28	62	45	-	-
3		1:10	2,27	21	19	46	236	133	29
4	ТОД	1:1	-	8,6	11,4	20	23,8	25,7	30
5		1:2	2,16	8,6	10,5	13,3	14,8	16,2	17,1
6		1:5	-	7,1	11,4	16,2	31,4	19,6	26,2
7		1:10	2,17	4,4	5,2	5,6	10,9	11,6	13,8
8	ФГД	1:2	2,26	5,0	7,3	7,6	10,2	8,5	6,5
9		1:5	-	5,3	6,2	11,1	10,0	8,8	7,6
10		1:10	2,40	6,4	5,7	8,4	10,2	8,8	5,1
КП з βd з розгалуженою будовою: R= –CH ₃ (АПД); –CF ₃ (АТПД); C ₆ H ₅ (АФБД)									
11	АПД	1:1	2,79	29	58	154	179	190	95
12		1:5	-	5,2	37	53	21,5	20	-
13		1:10	2,15	13	29	49	24	16	15
14	АТПД	1:1	2,45	84	185	410	503	594	632
15		1:2	-	15	36	89	128	172	94
16		1:5	-	8	15	33	37	39	60
17		1:10	2,22	61	84	172	100	61	116
18	АФБД	1:2	2,10	5,1	5,7	7,1	7,3	8,4	6,4
19		1:5	-	38	75	122	150	125	91
20		1:10	2,14	7,1	7,7	7,7	9,5	11,1	8,2
21	-	ПС		0,5	0,6	0,8	1,15	1,1	0,95

*Умови отримання КП: ініціатор – ПБ, $C_{ін}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t=80^\circ\text{C}$.

Порівнюючи КП між собою, можна констатувати, що β -дикетони з алільним фрагментом в γ -положенні, мають кращі показники люмінесценції і є більш ефективними. Це пояснюється більшим інгібіруючим впливом γ -заміщених сполук на кополімеризацію зі стиолом (див. значення M_w/M_n), внаслідок чого утворюється значна частка кополімерів з відносно невеликими М.М., що стерично полегшує утворення комплексів. За однакових умов (вміст βd та C_{MML}) прослідковується чітка тенденція в залежності інтенсивності люмінесценції від природи замісника $-R$, що входить до складу ліганда: $-CH_3 > -CF_3 > -C_6H_5$. Алільні β -дикетони, з фенільним замісником, які іммобілізовані на ПС матриці, забезпечують найслабшу люмінесценцію.

Загальновідомо, що природа полімерної матриці може досить відчутно впливати на здатність хелатуючих груп до люмінесценції, тому на наступному етапі дослідили КП на основі ПММА.

6.1.2. Дослідження інтенсивності люмінесценції β -дикетонатів лантанідів, іммобілізованих на поліметилметакрилатній матриці.

Як і в попередніх дослідженнях на початку роботи визначались енергії триплетних рівнів кополімерів, що досліджували, вони представлені в *табл. 2. додатку В*. З отриманих даних видно, що досліджувані КП вініл- βd з ММА поглинають світло УФ-діапазону 280-380 нм, випромінюючи в ближній видимій області спектра.

Для роботи використали кополімерні ліганди на основі МГД та ММА, представлені в таблиці, що наведена нижче, а також для оцінки їх ефективності як об'єкти для порівняння були взяті гомополімери ПМГД, що містить хелатуючу групу в кожній ланці, та ПММА, який взагалі не містив β -дикетонових фрагментів.

Позначення зразку	Співвідношення МГД : ММА	Умови синтезу	
ПММА	0:1	Полімеризація в блоці, ініціатор –ПБ, $C(ПБ) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л,	70°C
ПМГД	1:0		80°C
КПм-1	1:5		
КПм-2	1:10		

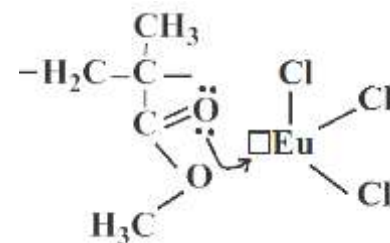
Було досліджено інтенсивність люмінесценції вищевказаних полімерних лігандів з іонами Eu^{3+} та Tb^{3+} . Результати експерименту представлені в табл.6.6.

Таблиця 6.6.

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.

Макроліганд	$I_{\text{люм.}}$, відн.од. при $C_{\text{КП}}$, 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.									
ПММА	-	-	-	4	7	10	13	17	10
КПМ-1	67	120	133	184	214	-	209	-	-
КПМ-2	64	100	137	180	221	-	210	-	-
$\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ $\lambda_{\text{збудж.}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{люм.}} = 545$ нм.									
ПМГД	-	-	-	26	28	42	40	37	-
ПММА	-	-	-	25	30	40	55	135	-
КПМ-1	-	-	-	136	155	141	134	127	-
КПМ-2	-	-	-	160	225	223	220	210	-

З даних табл. 6.6. видно, що ПММА матриця виявляє у випадку іонів Tb^{3+} у 5-8 разів нижчу $I_{\text{люм.}}$, ніж КП, при тому, що її концентрація є вищою в 5 разів. Для іонів Eu^{3+} різниця в інтенсивності КП більша на порядок. Це говорить про те, що ПММА, який немає β -дикетонів у своїй структурі, значно гірше утворює комплекси з іонами Ln^{3+} , ніж КП. Цей факт пояснюється тим, що полімерні β -дикетони утворюють міцні ковалентні комплекси хелатного типу з іонами лантанідів. Тоді як ПММА здатен утворювати лише nV -комплекс донорно-акцепторного типу за рахунок взаємодії вакантної орбіталі лантаніду, який виступає акцептором неподіленої електронної пари кисню в мономерній ланці ПММА, який є донором (див. рис.) [169].



Кополімери утворюють міцні хелатні комплекси, тоді як комплекси з ПММА - донорно-акцепторного типу, менш стійкі в порівнянні з хелатними

структурами. Це обумовлено також можливістю додаткового перенесення енергії збудження від ПММА ($E_{T1} = 25650 \text{ см}^{-1}$) до іонів Ln^{3+} з більш низькими значеннями енергії випромінюючих рівнів.

Гомополімер ПМГД також є не ефективним, бо комплексоутворюючі групи знаходяться в кожній ланці полімеру, що стерично ускладнює утворення полімерних комплексів («ефект сусіди»). Саме тому кращі результати дають кополімерні β -дикетони, в яких хелатоутворюючі групи розділені певною кількістю ланок основного мономеру. Найбільш ефективним виявився, як і у випадку з полістирольними зразками, кополімер, що отримували при вихідному співвідношенні кономерів 1:10. В КПм-1 β -дикетонових фрагментів більше, і вони розташовані у полімерному ланцюгу щільніше, що стерично заважає утворенню полімерних трис-хелатів. В цьому випадку існує велика вірогідність утворення змішанолігандних комплексів (моно- та біс-хелатів), які проявлятимуть меншу $I_{\text{люм}}$. Отже оптимальним для використання можна вважати зразок КПм-2.

Порівняння значень $I_{\text{люм}}$ обох лантанідів показує, що за абсолютними величинами вона приблизно однакова, але визначення іонів Eu^{3+} може відбуватися і при більш низьких концентраціях макролігандів. Хоча концентраційний максимум люмінесценції для обох металів однаковий і складає 0,1 мг/мл.

Для з'ясування впливу природи матриці, аналогічно полістирольним зразкам, дослідили також кополімери ПММА з некон'югованими β -дикетонами з лінійною та розгалуженою будовою, що містять функціональні групи $-\text{CF}_3$ (ТОД, АТПД) та $-\text{C}_6\text{H}_5$ (ФГД, АФГД). Враховуючи той факт, що некон'юговані β -дикетони входять в молекули кополімеру в значно меншій кількості, для забезпечення ефективної люмінесценції доцільно було використовувати зразки КП, які одержували в умовах підвищеного вмісту βd в вихідній мономерній суміші (1:2, 1:5). Залежність $I_{\text{люм}}$ від концентрації та будови для вищевказаних КП демонструють дані табл. 6.7.

Порівняння даних, наведених в табл. 6.7 з даними табл. 6.6, показує, що для одного і того ж складу мономерної суміші (1:5) при низьких концентраціях КП (0.05-0.1 мг/мл) інтенсивність люмінесценції КП з вініл- βd неспряженої будови в 3-4 рази нижча, ніж для КП з МГД. Зі збільшенням концентрації цих КП люмінесценція зростає, що пов'язано зі збільшенням кількості β -дикетонових груп

і, як наслідок, зростанням числа полімерних металокомплексів. Це підтверджує уявлення, про дещо нижчу реакційну здатність вініл- β d з неспряженим подвійним зв'язком, що приводить до зменшення вмісту β d в макромолекулі.

Таблиця 6.7.

Залежність інтенсивності люмінесценції комплексів іонів Tb^{3+} з КП* на основі ПММА та некон'югованих β -дикетонів різної будови від кількості макроліганду.

($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda_{збудж.} = 365$ нм, $\lambda_{люм.} = 545$ нм)

Комплекси Tb^{3+} з КП			$I_{люм.}$, відн. од. при $C_{КП}$, мг/мл					
№ п/п	β d	Співвідношення β d : ММА	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
КП з β d лінійної будови: R= $-CF_3$ (ТОД); $-C_6H_5$ (ФГД)								
1	ТОД	1:2	50	77	167	206	262	320
2		1:5	30	50	100	166	230	271
3	ФГД	1:5	44	117	409	590	783	770
КП з β d розгалуженої будови: R= $-CF_3$ (АТПД); $-C_6H_5$ (АФБД)								
4	АТПД	1:2	47	78	224	292	324	388
5		1:5	24	55	126	216	240	340
6	АФБД	1:2	26	51	172	568	968	981
7		1:5	66	308	726	906	1452	1452
8	-	ПММА	25	30	40	55	—	135

*Умови отримання КП: ініціатор – ПБ, $C_{ін}=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t=80^\circ C$.

Таким чином, КП з вініл- β d неспряженої будови ефективні при використанні їх в концентраційному інтервалі: 0,3-0,5 мг/мл у разі фторованих β d та 0,2-0,4 мг/мл - для β d з C_6H_5 -замісником.

Слід зазначити вплив замісника на інтенсивність люмінесценції. В роботі [37] квантово-хімічними розрахунками було показано, що введення $-CF_3$ замісника в молекулу вініл- β d призводить до різкого зниження електронної густини на всіх атомах і зв'язках, в тому числі і на $C=C$. Це може призводити до зниження реакційної здатності фторованих вініл- β d в полімеризаційних процесах, а також знижувати міцність їх макрокомплексів. Результати наших

експериментів, по дослідженню ініціюючої активності хелатів і їх комономерної функції [197], а також дані, що продемонстровані в поточному розділі, підтверджують ці теоретичні розрахунки. Дійсно, з даних табл. 6.7 та *рис. 4 у додатку В* видно, що найменші значення інтенсивності люмінесценції відповідають КП з фторзамісними β d як лінійної (ТОД), так і розгалуженої будови (АТПД). При цьому кількість β -дикетонних груп в цих КП настільки мала, що спроби оптимізувати стеричний фактор, знизивши вміст β -дикетонної складової у вихідній суміші з 1:2 до 1: 5 (див. № 1, 2 і № 4, 5 табл. 6.7), привели до зменшення значень інтенсивності, ймовірно, внаслідок ще більшого зниження кількості хелатних фрагментів в кополімері. Для β d з фенільним замісником (ФГД, АФТБ) зниження концентрації β d у вихідній полімеризаційній суміші приводить до зворотного ефекту - збільшення інтенсивності люмінесценції.

Отже, у концентраційному інтервалі 0,2-0,5 мг/мл КП з ФГД і АФБД на ПММА матриці обумовлює найбільшу інтенсивність люмінесценції. На відміну від інших замісників, арильний $-C_6H_5$ є хорошою «фотоантоною», інтенсивно поглинає УФ-випромінювання, тому $I_{\text{люм. Tb}^{3+}}$ тим вище, чим більше в КП кількість β d, що містить C_6H_5 -замісник (див. *рис. 4, додаток В*). Збільшення вмісту КП в розчині в значно більшій мірі впливає на люмінесценцію Tb^{3+} , коли КП містить $R = -C_6H_5$, як у випадку КП з β d лінійної (а), так і розгалуженої (б, в) будови. При цьому люмінесценція Tb^{3+} збільшується від комплексів з лінійними КП до розгалужених (порівняти а – б, в), а в останньому випадку – від КП = 1:2 (б) до КП = 1:5 (в).

Графіки, представлені на *рис. 5 додатку В*, наочно демонструють вплив природи матриці на люмінесцентні властивості комплексів Tb^{3+} з іммобілізованими некон'югованими β -дикетонами, що містять замісники $-CF_3$ і $-C_6H_5$, з якими спостерігається найбільш інтенсивна люмінесценція. Як при співвідношенні полімер: МГД = 1:2 (а, б), так і 1:5 (в, г, д, е) люмінесценція з КП на основі ММА багаторазово перевищує величину її для кополімерів на основі стиролу. Такий самий ефект присутній і для кополімерів з МГД.

Отже, принциповою відмінністю від комплексоутворення Ln^{3+} з мономерними β -дикетонами у розчинах є те, що комплекси з кополімерами виявляються здатними до існування лише в тому випадку, якщо енергії, що виділяється при комплексоутворенні достатньо, щоб зафіксовані групи комплексоутворювача «змусити» зайняти необхідне геометричне розташування, тобто, деформувати як природний стан β -дикетонатних фрагментів, так і саму матрицю кополімеру. Тому тривалентні іони Tb^{3+} , краще утворюють комплекси з тими макромолекулами, що характеризуються невисокою завантаженістю β -дикетонними групами. У випадку МГД, який входить до ланцюга краще, як вініловий мономер, найбільш оптимальним для синтезу кополімерів з МГД є співвідношення мономерів 1:10. Алільні β -дикетони з некон'югованою будовою для потреб люмінесценції потребують як більших концентрацій мономерів при синтезі кополімерів, так і використання більш високих концентрацій самих макролігандів. При цьому перевагу для фіксації ненасичених β -дикетонів має ПММА матриця, яка вочевидь, поряд з іммобілізованими на ній β -дикетонами, утворює комплекси за рахунок естерних груп, що додатково їх стабілізує, підвищуючи люмінесценцію.

Таким чином, проведене дослідження показало безсумнівну доцільність закріплення β -дикетонів на полімерній матриці, оскільки в кополімерах вони забезпечують значно більш високу інтенсивність люмінесценції іонів Ln^{3+} , ніж в його розчинах з гомополімерами ПММА або ПМГД. Кополімери ненасичених β -дикетонів, як на основі ПС, так і ПММА, у вигляді порошків або плівок будуть мати відносно невелику вартість та можуть бути потенційно застосовані як люмінофорні матеріали.

Враховуючи представлені результати по дослідженню люмінесценції, слід також відмітити можливість застосування досліджених кополімерів для селективного виділення іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} із сумішей з іншими лантанідами, наприклад, Dy^{3+} та Tm^{3+} , які виявили меншу здатність до комплексоутворення з іммобілізованими β -дикетонами.

6.2. Бактерицидна та фунгіцидна активність плівок кополімерних β -дикетонатів перехідних металів

Вироби з пластичних мас оточують людину протягом всього її життя. Контактуючи з полімерними матеріалами, ми стикаємось з проблемою розповсюдження на їх поверхні різних мікроорганізмів, які можуть нести загрозу здоров'ю людини. Окрім дезінфекції та використання гігієнічних засобів існує інший спосіб вирішення проблеми – це додавання до складу полімерів антимікробних компонентів, серед яких останнім часом активно досліджуються металоорганічні сполуки. Особливо цінними є такі модифікатори, які можуть ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею, що запобігає їх втрачання при експлуатації. В залежності від спектру дії розрізняють бактерицидні та фунгіцидні добавки, а за механізмом їх дії: мікробіостатичні (уповільнюють зростання кількості мікроорганізмів) та мікробіоцидні (повністю знищують шкідливі біоорганізми).

Як металовмісні компоненти антимікробних сполук часто застосовували токсичні метали: миш'як, ртуть, свинець тощо. В даний час постерігається тенденція до використання мінімально токсичних сполук таких як аргентум-, цинквмісні тощо. Це особливо важливо у разі їх застосування для медичних і побутових цілей, а також у виробках, що контактують з продуктами харчування. Ненасичені β -дикетонати перехідних металів, які ковалентно закріплюються на полімерних матрицях, можуть мати перспективи для застосування їх для подібних цілей. Цей висновок виходить з того, що в літературі є відомості про бактерицидну та фунгіцидну дію як β -дикетонів, так і їх металокомплексів. Огляд цих робіт наведений в відповідному розділі з аналізу літературних джерел (див.розд.1.4.2). Проте, відомості про біологічну активність (ко)полімерних β -дикетонатів в літературі відсутні. Отже, нас зацікавило питання, чи впливає наявність хелатних фрагментів у складі вінілових полімерів, перед усім, полістиролу, як найбільш вживаного матеріалу для створення різноманітних предметів побуту, на його здатність опиратися дії деяких шкідливих мікроорганізмів.

В цьому розділі наведені результати досліджень впливу β -дикетонатів металів, іммобілізованих на полімерній матриці, на її антимікробну активність по

відношенню до таких бактерій: грамнегативних («-») - *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*; грампозитивних («+»)- *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* та дуже розповсюдженого дріжджеподібного грибка - *Candida albicans*. Результати експериментів опубліковані в роботах [280-282].

Для контролю застосовували чисту скляну пластину, на поверхню якої наносили відповідну культуру, а також для коректності отримуваних результатів випробуванню піддавали і поверхню матричного гомополімеру (ПС або ПММА), який не містив хелатних груп (зразки **1** та **2** в табл. 6.8.). Зразки **3** та **4** отримані методом кополімеризації хелату МГД-Со зі стиролом та ММА, відповідно. Вони містять приблизно однакову кількість металу, тому можуть слугувати для оцінки впливу матриці. Решта зразків **5-9** синтезовані методом комплексоутворення, а **10** та **11** отримані щепленням ПС та ПММА, відповідно, на зразок **9**, який слугував МІ.

Таблиця 6.8.

Відомості про зразки полімерних плівок, модифікованих хелатом МГД-Со, різними методами, що використали для бактерицидних досліджень.

№ п/п	Умовне познач. в попередніх розд.	Відомості про умови синтезу
1	ПС	Гомополімери, отримані за присутності ПБ, C _{ПБ} = 5·10 ⁻³ моль/л, t=85° (ПС), 70°С (ПММА)
2	ПММА	
Метод кополімеризації		
3	4.5-пс	ПС, отриманий в блоці за присутності МГД-Со, C _{хел} = 5·10 ⁻³ моль/л, t=95°С (див. табл. 4.8)
4	-	ПММА, отриманий в розчині МЕК за присутності МГД-Со, C _{хел} = 1·10 ⁻² моль/л, t=70°С (див. табл. 3.17)
*Метод комплексоутворення		
5	Co(II)-1	див. табл. 5.20
6	Co(III)-3	
7	Zn	див. табл. 5.16
8	Cu-4	
9	Ag-1	див. стор. 221
Модифікація за рахунок щеплення на МІ № 9		
10	Ag-1-пс-ПС	див. стор. 222
11	Ag-1-пс-ПММА	

*- всі полімерні хелати отримані на основі макроліганду ПС:МГД (1:30).

Як можна побачити з результатів, представлених в табл. 6.9 полімерні плівки стиролу (зразок 1) і ММА (зразок 2) мають бактерицидні властивості в порівнянні з контролем. ПММА матриця забезпечує здебільшого більшу бактерицидну дію за винятком *P. aeruginosa*, яка краще інгібується ПС підложкою. Вплив досліджуваних об'єктів на «+» мікроорганізми проявляється як в зменшенні кількості колоній, так і в обмеженні їх розмірів.

Таблиця 6.9.

Бактерицидна активність (¹КУО) полімерних плівок, модифікованих хелатом МГД-Со різними методами.

№ зразку	$\omega_{Mt}, \%$	«+»				«-»			
		S. aureus	² d _k , мм	M. luteus	d _k , мм	P. aeruginosa	d _k , мм	E. coli	d _k , мм
³ Контроль	-	460±47	3-5	265±17	1-3	175±19	3-5	440±61	1-3
1	-	340±18	1-3	140±10	1-2	24±3	1-3	58±6	1-2
2	-	250±29	2-3	120±11	1-2	112±16	1-2	24±3	2-7
Метод кополімеризації									
3	0,19	260±8	1-4	250±21	1-2	21±6	5	400±25	2-3
4	0,23	120±13	1-2	40±9	1-2	103±7	3-5	86±10	≤ 1
Метод комплексоутворення									
5	0,92	200±11	2-3	130±14	1-2	251±36	≤ 2	66±5	1
6	0,53	230±14	1-3	130±10	1-2	168±28	2-5	388±42	1-5
7	0,01	256±29	2-3	-	-	152±20	2-3	181±21	1-2
8	1,90	10±2	2-3	130±24	1-2	104±18	≤ 2	100±11	1-3
9	1,57	45±5	1-2	100±8	1-2	0	0	32±4	1-3
Модифікація за рахунок щеплення на МІ № 9									
10	0,02	450±12	2-3	160±26	1-2	-	-	109±9	1-2
11	0,03	300±26	1-2	20±4	1-2	-	-	66±7	2

¹ – кількість колоній утворюючих одиниць; ² – діаметр колоній; ³ – поверхня скляної пластини;

Для *P. aeruginosa* введення в плівку ПС атомів кобальту приводить до зростання КУО, причому, чим більша концентрація кобальту в полімері, тим більша КУО. У разі плівки з ПММА введення кобальту практично не впливає на бактерицидні властивості. На плівці ПС, що містить 1,57 % срібла, повністю відсутні колонії *P. aeruginosa*, тобто вона має абсолютну бактерицидність по відношенню до цього мікроорганізму.

Для *E. coli* введення в плівки ПС атомів кобальту приводить до цікавих результатів. Зразки **3** і **6** з вмістом кобальту 0,19 і 0,53 %, містять Со (III) та за даними розд. 5 (див. рис.5.20) мають близьку будову з наявністю розгалужень. Вони показують вагоме збільшення кількості КУО, порівняно з безметальною матрицею, тобто сприяють зростанню мікроорганізму, як це було і для *P. aeruginosa*. Але для зразка **5**, що містить 0,92 % металу у стані Со (II) і має більш лінійну будову порівняно зі зразками **3** та **6**, кількість КУО різко знижується. Такі дані можуть свідчити як про вплив будови макромолекули на бактерицидну активність, так і валентного стану металу, а також непрямо підтверджують уявлення стосовно різної будови полімерів, що отримали різними методами, зроблені в розд. 5. Загальна тенденція, що спостерігається для обох грам «-» мікроорганізмів полягає в негативному впливі атомів перехідних металів (за винятком Ag) на їх пригнічення. При цьому найкращим полімером, що інгібує зростання *P. aeruginosa* є ПС, а для *E. coli* – ПММА.

Для *S. aureus* введення в полімерну плівку ПС і ПММА атомів кобальту збільшує їх бактерицидну активність прямопропорційно концентрації металу. Для зразка **4** спостерігається синергетичний ефект матриці та β -дикетонату, який є дещо більшим порівняно з ПС зразками. Введення в плівку ПС атомів срібла з концентрацією 1,57 % (зразок **9**) забезпечує високі бактерицидні властивості матеріалу. Але найбільшу бактерицидну дію надає ПС, що містить купрум (1,9 %) (зразок **8**). У порівнянні з ПС, що не містить металу, бактерицидна активність зростає у 34 рази.

Для *M. luteus* введення в плівку ПС атомів металу мало впливає на їх бактерицидну активність. Введення в плівку ПММА атомів кобальту (зразок **4**) значно підвищує її антибактеріальну активність. Як і для *S. aureus* цей зразок ілюструє синергетичну дію матриці та металу. Але найбільшу бактерицидну активність має зразок **11**. Він був отриманий методом комплексоутворенням макроліганда ПС:МГД з сіллю срібла з подальшим щепленням до нього ПММА. Вміст срібла в ньому становить 0,05 %. Зразок **9**, який містить значно більше срібла (1,57 %), має бактерицидну активність 5 разів меншою. Але зразок **11**

порівняно зі зразком **9** має в макромолекулі щеПЛені ланцюга ПММА. Ймовірно, це і забезпечило йому високу бактерицидну дію. З іншого боку, ПММА без металу (зразок **2**) має близьку активність з безметальним ПС (зразок **1**). Отже, лише комбінація декількох чинників дозволила отримати високобактерицидну плівку. Таким чином, очевидно, що не тільки природа металу і його концентрація визначають бактерицидні властивості полімерних матеріалів. Велику роль відіграє і природа полімеру в плівці. Але отримані результати говорять ще й про те, що важливу роль може відігравати і технологія їх приготування. Це відкриває широкі перспективи для конструювання полімерних матеріалів з високою бактерицидністю по відношенню до конкретних штамів мікроорганізмів.

В літературі наявні відомості, що фунгіцидна дія металовмісних полімерів є кращою за бактерицидні властивості [283]. У зв'язку з цим було цікаво дослідити фунгіцидну дію β -дикетонатвмісних ПС плівок, які містять різні метали. Як біологічну культуру обрано *Candida albicans*, як широко розповсюджений дріждеподібний грибок. Зразки ПС, що досліджувалися містили один або два різних метали і були отримані в попередніх експериментах в різний спосіб, аби зрегулювати кількість того чи іншого металу (табл. 6.10). Контрольним зразком слугувала скляна пластина, а для нівелювання впливу полімерної підложки дослідили і кополімер ПС:МГД (1:30), отриманий компенсаційним методом кополімеризації, оскільки саме він слугував матрицею для більшості досліджуваних зразків.

Як можна бачити з результатів табл. 6.10, полімерна матриця, як і при дослідженні бактерицидних властивостей, виявляє по відношенню до *Candida albicans* фунгіцидну дію, яка втричі перевищує контрольний зразок. Проте наявність в полімері атомів металу значно її покращує.

Порівняння фунгіцидної активності монометалевих макрокомплексів зі контрольними зразками **1** і **2** показало, що найбільшу активність має зразок **4**, що містить 1,00 % Zn. Для нього значення КУО і діаметру колоній багаторазово нижчі, ніж у зразків **1** і **2**. Зразок **8**, який містить 1,03 % Ag, хоча і має більш високий показник КУО, але діаметр колоній для нього значно менший, ніж для

інших монометалевих зразків. Високою активністю володіє зразок **6**, але він містить більшу кількість металу, ніж зразки **4** та **8**. Концентрація кобальту в ньому 1,89 %. На прикладі зразків **7** і **8** прослідковується концентраційна залежність фунгіцидної активності. Таким чином, серед монометалевих макрохелатів найбільш активними є Zn-, Ag- та Co-вмісні кополімери.

Таблиця 6.10.

Фунгіцидна активність по відношенню до дріжджеподібного грибку

Candida albicans моно- та біметальних полістирольних плівок,

модифікованих хелатами МГД-Mt різними методами.

№	Умовне познач. в попередніх розд.	Відомості про умови синтезу	Mt	ω _{Mt} , %	КУО	Діаметр колоній, мм
1	Контроль	скляна пластина	-	-	342	3-4
2	*K-1:30	табл. 5.24	-	-	107	2-3
Метод комплексоутворення						
3	K-Cu-1	табл. 5.31	Cu	1,70	77	1-2
4	K-Zn-1		Zn	1,00	40	0,5-2
5	K-Mn-1		Mn	1,00	70	2-3
6	K-Co-1		Co	1,89	44	0,2-0,5
7	K-Ag-1		Ag	0,32	73	0,5-2
8	K-Ag-3		Ag	1,03	55	0,1-0,2
9	K-(Cu+Zn)	табл. 5.32	Cu Zn	3,00 0,80	32	0,1-0,2
10	K-(Cu→Ag)		Cu Ag	0,39 0,04	37	0,2-0,5
11	K-(Mn+Co)		Co Mn	1,70 0,29	32	1-2
12	K-(Mn+Cu)		Mn Cu	0,08 1,38	33	0,5-1
13	K-(Zn→Mn)		Mn Zn	0,46 0,94	27	1-2
Метод кополімеризації						
14	МГД-Cu + МГД-Zn	табл. 3.23	Cu Zn	0,70 0,80	47	1-2
Комбінований метод						
15	ПС:МГД-Co-МГД-Mn	табл. 5.37	Co Mn	1,63 1,72	43	0,5-1

* для синтезу зразків **3-13** використовували макроліганд ПС:МГД (1:30), оптимізований компенсаційним способом кополімеризації, див. розд.5.3.

Гетерометалічні макрохелати отримували методом комплексоутворення (зразки **9-13**), комбінованим методом (зразок **15**) та кополімеризацією (зразок **14**). Зразок **9**, що містить малоактивний Cu і активний Zn, показав дуже високу фунгіцидну активність, яка перевищує контрольний зразок на порядок. Зразок **14**, отриманий комбінованим методом, значно поступається зразку **9**, хоча в ньому вміст Zn не менший. Можливо висока активність зразка **9** пов'язана або з великим вмістом Cu (3,00 %), або з різними способами синтезу цих макрохелатів. Цікаві результати, отримані для зразка **10**. Він містить відносно невелику кількість Cu (0,39 %) і мінімальну кількість Ag (0,04 %), а виявляє найбільшу фунгіцидну активність з усіх вивчених біметалічних полімерів. Зіставлення цих результатів з монометалічними (зразки **3** і **7**), які містять значно більше металів, ніж в зразку **10**, показує, що має місце яскраво виражений синергізм фунгіцидної дії обох металів. Показник КУО зразку **11** в порівнянні з монометалічними макрохелатами (зразки **6** і **5**), також говорить про наявність синергізму цих металів. Середнє арифметичних величин КУО для зразків **6** і **5** становить 57, а зразка **11** лише 32.

Цікаво зіставити фунгіцидну активність біметалевих зразків **11** і **15**, отриманих в різний спосіб. Вміст Co у них близький, а Mn в зразку **15** у ~6 разів більше. Проте, зразок **15** має меншу активність за величинами КУО, але перевершує за діаметром колоній. Отже, можна стверджувати, що фунгіцидна активність біметалевих макрохелатів залежить від способу їх отримання.

Зразок **12**, що містить малоактивні метали Cu і Mn, за спільної присутності проявляють високу фунгіцидну активність, яка в два рази перевищує активність відповідних монометалевих макрохелатів (зразки **3** і **5**). Зразок **13** порівняно зі зразками **4** і **5** також має підвищену фунгіцидну дію, яка у два рази перевищує середньоарифметичне значення для монометалевих полімерів з тими ж металами. Отже, і для біметалічних макрохелатів Mn-Cu і Mn-Zn спостерігається синергічна дія.

Таким чином, можна констатувати, що для всіх біметалевих макрокомплексів спостерігається значне підвищення фунгіцидної активності, в порівнянні з монометалічними. При цьому важливу роль відіграє метод синтезу металовмісних полімерів. Загалом, як показали дослідження, модифікація

вінілових полімерів β -дикетонатами перехідних металів приводить до значного збільшення у них антимікробних властивостей.

6.3. Дослідження стійкості до термоокиснювальної деструкції β -дикетонатвмісних полімерів

Стійкість полімерних матеріалів під дією великих температур досліджують або в інертній атмосфері (термодеструкція) або в атмосфері повітря чи кисню (термоокиснювальна) деструкція. Останній варіант є найбільш цікавим, оскільки він моделює умови використання та перероблення полімерних виробів. Окрім природи полімеру, на стійкість до термоокиснювальної деструкції впливають: спосіб отримання, молекулярна вага, надмолекулярна структура, будова кінцевих груп, наявність різноманітних добавок тощо.

В літературному огляді (див. розд. 1.4.2) проаналізовано деякі роботи стосовно використання насичених β -дикетонатів металів як модифікаторів для підвищення термічної стійкості полімерних матеріалів. Проте, по-перше, кількість таких публікацій є нечисленними; по-друге, в цих дослідженнях ацетилацетонати вводили, як механічні добавки, в готовий полімер. Загальновідомо, що введення будь-яких додаткових компонентів у такий спосіб призводить до утворення гетерогенності в системі. При цьому із-за значної в'язкості в процесі переробки полімеру, можуть утворюватися зони з низьким вмістом цих добавок, що в подальшому призводить до зниження термостабільності. Найбільш доцільним є стабілізація полімерів за рахунок стабілізаторів, які вбудовані в полімерний ланцюг, і є частиною макромолекули. В такому випадку недоліки, описані вище, відсутні.

В попередніх розділах нашої роботи було показана можливість модифікації вінілових полімерів шляхом ковалентного закріплення β -дикетонатів у ланцюгу. Для цього застосували два методи: радикальну кополімеризацію ненасиченого β -дикетонату з вініловим мономером, при цьому хелат також проявляв додатково ініціюючу та інгібіруючу дію, а другий спосіб – комплексоутворенням кополімеру стиролу з ненасиченим β -дикетоном із сіллю металу. Дослідження структури отриманих полімерів виявило, що в залежності від способу отримання зразків та валентності металу полімери мають різну будову. При застосуванні першого

методу та другого з Со (III) утворюються макромолекули з певною кількістю розгалужень, тоді як другий метод з Со (II) приводить до утворення металовмісних полімерів з більш лінійною будовою, в якій наявні петлі невеликих розмірів. Окрім знаходження β -дикетонату в середині макромолекули, наявність інгібування та ініціювання при синтезі кополімеризацією змінює механізм обривання ланцюгів та приводить до входження хелату в ланцюг як кінцевих груп. Всі вищеперелічені факти мають вплинути на термічну стійкість β -дикетонатвмісних полімерів. Тому представляло інтерес дослідити основні термічні параметри їх розкладу, в залежності від методу синтезу, з метою переконатись, що наявність хелатних фрагментів не погіршує їх термічної стійкості.

Результати досліджень, наведених в цьому розділі опубліковані в роботах [284-285].

6.3.1. Дослідження термічної стійкості β -дикетонатвмісних полістиролів, отриманих різними способами.

В табл. 6.11 наведені умови отримання зразків ПС, модифікованих МГД-Со, та кількість металу (w_{Co}), яку вони містять.

Таблиця 6.11.

Умови отримання полістиролів, модифікованих МГД-Со, та вміст металу в них.

№ зразка	Ініціатор	$C_{ін} \cdot 10^2$ моль/л	$t_{пол}$, °C	w_{Co} , %	Познач. в попередніх розділах та № табл.	
1	ПБ	1,0	95	—	—	
¹ 2	МГД-Со	1,0	95	0,47	4.4-nc	табл. 4.8
¹ 3		0,5	95	0,19	4.5-nc	
¹ 4		0,1	95	0,05	4.6-nc	
¹ 5		1,0	90	0,22	4.1-nc	
¹ 6		1,0	80	0,26	4.0-nc	
¹ 7	ПБ+МГД-Со	$C_{ПБ}=C_{МГД-Со}=1,0$	85	0,15	—	табл. 3.20
² 8	Макрохелат Со (II)	—	—	0,80	Co(II)-2	табл. 5.20
² 9	Макрохелат Со (III)	—	—	0,88	Co(III)-2	
10	Мономерний хелат МГД-Со(II)					

¹ - метод кополімеризації; ² — метод комплексоутворення.

Зразок **1** слугував зразком порівняння, він отриманий за присутності традиційного радикального ініціатору - пероксиду бензоїлу (ПБ). Зразки **2-6** синтезовані полімеризацією стиролу за присутності МГД-Со при різних температурах та концентраціях хелата. Зразки **8, 9** макрохелати МГД-Со, які утворилися внаслідок реакції комплексоутворення між β -дикетоном, закріпленим на полістиролі, та сіллю Со (II) (зразок **8**) та Со(III) (зразок **9**). Зразок **10** представляє собою мономерний хелат МГД-Со (II).

У табл. 6.12 представлені розраховані двома методами термогравіметричні характеристики ПС і положення екзотермічних піків на кривій ДТА. Методи розрахунків термогравіметричних характеристик наведені в розділі 2.4.4. На рис. 6-10 додатку В наведені криві ДТГ, ТГ та ДТА для деяких зі зразків, представлених в табл. 6.12.

Таблиця 6.12.

Термогравіметричні параметри полістиролів, модифікованих
МГД-Со різними методами

Зразок	Розраховано по ДТГ, °C				Розраховано по ТГ, °C			Положення екзопіків на ДТА, °C
	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	T _{max}	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	
1	260	380	545	340	290	370	540	314, 370, 511 (сл.)
2	275	390	575	350	300	390	570	315, 374, 425 (с.)
3	280	390	580	355	305	390	560	314, 375, 422, 491 (ср.)
4	265	390	560	355	300	390	550	310, 375, 500 (сл.)
5	275	390	550	350	290	385	550	320, 372, 425 (с.)
6	275	380	550	345	300	380	550	312, 372, 432 (с.)
7	280	385	570	345	295	380	570	309, 372, 435 (с.)
8	285	410	540	355, 370	315	390	570	Інт. шир. макс. 414-515
9	300	410	520	360	310	415	570	Інт. шир. макс. 420-535

Як видно з табл. 6.12, зіставлення термогравіметричних параметрів зразка **1** (ПС, отриманий при ініціюванні ПБ) і зразка **2** (ПС, отриманий при ініціюванні МГД-Со з тією ж концентрацією) показало, що для хелатного ініціатора всі термогравіметричні характеристики вищі. При цьому T_п зростає на 10-15 °C, T_к - на 10-20 °C, T₁₀₀^к - на 30 °C, T_{max} - на 10 °C. ДТА криві цих зразків мають три

екзотермічних максимуми. Форми цих максимумів схожі. Відомо, що при нагріванні ПС вище за 250 °С відбувається накопичення пероксидних сполук. Цьому процесу відповідає пік при 314 °С. Можна припустити, що наступний за ним вузький екзопік обумовлений розкладанням пероксидів, що утворюються. А екзопік при температурі 511 °С, якому відповідає пік на кривій ДТГ при 505 °С, зазвичай пов'язаний з розкладанням вуглецевого скелета і відповідає повільній втраті ваги зразка. Для зразків **1** і **2** (див. *рис. 6,7, додаток В*) перші два піки не змінили свого положення та інтенсивності, а третій - високотемпературний максимум для зразка **1** має значно вище значення, ніж для зразка **2**. Інтенсивність високотемпературного піку для останнього на ~ 50% більша, ніж для зразка **1**.

Залежність термогравіметричних характеристик від концентрації ініціатора МГД-Со (зразки **2-4**) мало виражена. Спостерігається лише тенденція до зменшення всіх температур розкладання зі зменшенням концентрації хелату. Отже, незалежно від вмісту кобальту в зразках (див. табл. 6.11), здатність до термоокиснювальної деструкції залишається практично однаковою. Але на кривих ДТА чітко видно, що положення високотемпературного екзопіка зі зменшенням концентрації зсувається в область високих температур і для концентрації МГД-Со $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наближається до положення, знайденого для зразка **1**. При цьому інтенсивність цього піка закономірно знижується в ряду: **2** > **3** > **4**.

Вплив температури, при якій отримані ПС, за однакових концентрацій ініціатора МГД-Со, досліджено на зразках **2, 5, 6**. Можна констатувати відсутність будь-якого впливу температури при якій отримані зразки, на термоліз. Положення та інтенсивність смуг ДТА у всіх зразках однакові. Зразок **7**, синтезований при ініціюванні сумішшю ПБ+МГД-Со з еквімолярними концентраціями, показав проміжні результати між даними для окремих ПБ і МГД-Со. Але положення та інтенсивність піків ДТА така сама, як у зразка **2**. Слід зауважити, що для сумішевого ініціатора спостерігалось істотне погіршення однорідності кривої ДТГ з множинним розщепленням інтенсивностей. Такий вигляд кривої термоокиснювальної деструкції є характерним для неоднорідних

систем з розділеними фазами. Раніше на прикладі застосування ініціаторів у вигляді ПБ + фторовані ацетилацетонати феруму, купруму, мангану було показано [219], що можливі різні варіанти механізму полімеризації. Один з них - коли металохелат пришвидшує розкладання ПБ і при цьому полімеризація відбувається лише за рахунок фенільних радикалів, а ацетилацетонат виконує функції інгібітора. Можливо, одночасний перебіг кількох процесів і приводить до тих особливостей, які спостерігаються для ініціатора-суміші.

В розд.4 було показано, що входження хелату в ланцюг як комономера забезпечує в подальшому його функцію макроініціатора (МІ). Уже в процесі синтезу МІ до хелатних груп відбувається прищеплення вихідного мономера, що приводить до утворення розгалужень на β -дикетонатвмісному полістиролі. Крім того, ініціююча та інгібуюча функції металокомплексу сприятимуть його входженню в полімерний ланцюг, у вигляді кінцевих груп, та запобігатиме утворенню подвійних зв'язків на кінцях макромолекул, як це зазвичай відбувається внаслідок диспропорціонування при використанні традиційних радикальних ініціаторів. Отже два вищевказаних фактори: розгалужена будова модифікованого ПС та наявність кінцевих β -дикетонатних груп є найбільш вірогідними причинами підвищення термічної стійкості зразків 2-7.

Зразки полістиролів 8 і 9, як зазначено вище, були отримані іншим шляхом – реакцією комплексоутворення, тобто фактично являють собою полімерні хелати кобальту. При цьому термогравіметричні параметри T_n , T_k , T_{max} для них є вищими, ніж для зразка 2, а по T_{100}^k - нижчими. Криві ДТА для цих зразків (рис. 8, 9, додаток В) повністю відрізняються від решти, що отримані реакцією кополімеризації. Тут спостерігається інтенсивний широкий максимум в інтервалі 414-515 (зразок 8) і 420-535 (зразок 9). Оскільки вищезазначені зразки це полімерні хелати кобальту (II) та (III), то цікаво було зіставити їх із мономерним аналогом - МГД-Со (II).

Для МГД-Со (рис. 10, додаток В) втрата маси починається з температури 55 °С. Це пов'язано з процесом сублімації, який для вініл- β -дикетонатів починається вже при температурах ~ 50 °С []. В інтервалі 90-160 °С втрачаються дві молекули

кристалізаційної води. При цьому маса зменшується на 10,2 %, що відповідає розрахунку. Відповідно до ТГ, приблизно при 200 °С починається активне розкладання хелату. На кривій ДТГ спостерігається інтенсивний максимум при 320 °С, що відповідає відщепленню одного ліганда. За тієї ж температури на кривій ДТА спостерігається інтенсивний широкий екзоефект, максимум якого встановити важко, він закінчується при температурі 680 °С. За температури 670 °С припиняється втрачання ваги (крива ТГ). Отримані температурні характеристики по процесах сублімації, дегідратації і відщеплення ліганда близькі до аналогічних параметрів для 7-октен-2,4-діоната кобальту [287], проте температура закінчення термолізу для МГД-Со значно вища. Але найцікавішим є факт збігу за формою і інтенсивності кривих ДТА для зразків **8**, **9** і мономерного хелату **10**, що підтверджує знаходження у ланцюгу значної кількості фрагментів МГД-Со. Лише екзопік максимум для мономерного МГД-Со є ширшим (432-622 °С).

Як видно з досліджень, наведених в розд. 5.2, зразки **8** та **9** також можуть виявляти властивості МІ, але для цього вони мають бути розчинені в цьому ж або іншому мономері, а потім заполімеризовані. Тобто прищеплені полімери з них можна отримати лише в дві стадії. Проте макрохелат Со(III) (зразок **9**) від початку має розгалуження, обумовлені наявністю міжмолекулярної взаємодії при синтезі цього макрокомплексу, тоді як зразок **8**, що містить Со(II) утворений за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії β-дикетонних груп. Для координаційного насичення хелатні центри з Со(II) включають молекули розчинника (діоксан), який вивільняється на початку деструкції, тому криві ДТГ зразку **8** мають більш складний характер, порівняно зі зразком **9**. В будь-якому випадку, схожість термічної поведінки зразків **8**, **9** з мономерним комплексом МГД-Со вказує, що саме фактор наявності металокомплексних груп у достатньо великій кількості (див. w_{Co} в табл. 6.11) відіграє ключову роль при термічному розкладанні модифікованого ПС. Зважаючи на радикальний механізм деструкції, можна передбачити участь β-дикетонатних фрагментів у зв'язуванні радикалів, які сприяють розкладанню (фактично інгібуванню), тим самим підвищуючи стійкість ПС до термоокиснювального розкладу.

Отже, зважаючи на різну будову β -дикетонатвмісних ПС, отриманих в різний спосіб, механізми розкладання зразків є різними, про що свідчить вигляд кривих ДТГ. Проте ефект збільшення термічної стійкості залишається незмінним. Загальновідомо, що розкладання полістиролів відбувається по місцях розщеплення третинних С-Н зв'язків через утворення гідропероксидів, які розкладаючись, розривають ланцюги. Оскільки β -дикетонати можуть зв'язувати радикали, найбільш вірогідно, що збільшення T_p обумовлене можна участю β -дикетонатних груп в інгібуванні радикалів, що викликають розкладання. Другий фактор - розгалужена будова полімерних ланцюгів, які утворюються під впливом ненасичених β -дикетонатів як поліфункціональних компонентів радикальної полімеризації. Вона обмежує дифузію кисню до «слабких місць» (третинних зв'язків С-Н) ланцюга [288].

6.3.2. Термоокиснювальна деструкція поліметилметакрилатів, отриманих за участю мономерних та полімерних β -дикетонатів металів.

Поряд з полістиролом, ПММА є не менш розповсюдженим полімером, що застосовується в різноманітних галузях: машино- та приборобудуванні, авіації, електронній, космічній техніці, для виготовлення предметів побуту, товарів медичного призначення, тощо. Використання у цих галузях потребує жорстких вимог стосовно умов його переробки та експлуатації, оскільки вже за температур 120°C може відбуватися деструкція у вигляді випадкових розривів макромолекул по «слабким» зв'язкам, а за температур вищих за 200°C – деполімеризація за радикально-цепним механізмом [289].

Відомо, що *перша* стадія деструкції ПММА відбувається в інтервалі $120\text{--}200^\circ\text{C}$. Вона ініціюється розщепленням аномальних послідовностей ланок, побудованих за принципом «голова до голови», які утворюються внаслідок обривання ланцюгів диспропорціонуванням. На *другій* стадії ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) мономер утворюється після розриву β -зв'язків при кінцевих ланках, які містять $\text{C}=\text{C}$

зв'язки, обумовлені реакцією диспропорціонування. Третя стадія (300-420°C) спричинена деструкцією С-С зв'язків ланцюга випадковим чином.

Як вже було зазначено, полімеризація під впливом β-дикетонатів металів відбувається не за класичним радикальним механізмом, а за координаційним, в якій металокомплекси приймають участь в ініціюванні, передачі та обриві ланцюга, що має відбитися на зменшенні «дефектних» ланок у макромолекулі і, відповідно, сприяти термічній стійкості ПММА. Крім того, як і при розкладанні ПС, хелати, що входять в ланцюг, здатні дезактивувати радикали, що виникають при нагріванні полімеру. Тому ПММА, отримані за присутності ненасичених β-дикетонатів металів за нашими прогнозами мають мати збільшену термічну стійкість.

Для підтвердження цих міркувань були досліджені зразки ПММА, отримані за ініціювання як мономерними, так і деякими полімерними β-дикетонатами, що містять МГД-Со. Дані стосовно цих об'єктів представлені в табл. 6.13.

Таблиця 6.13.

Умови отримання ПММА, модифікованих МГД-Со, та вміст металу в них.

$T=70^{\circ}\text{C}$. Конверсія $\sim 10\%$.

№ зразка	Ініціатор	$C_{\text{ін}} \cdot 10^3$ моль/л	$w_{\text{Со}}$, %	Позначення в попередніх розділах та № табл. синтезу	
1-м	ПБ	5,0	—	<i>зразок порівняння</i>	
2-м	МГД-Со	5,0	0,42	2-м	табл. 3.8
3-м		1,0	0,07	4-м	
¹ 4-м		5,0	0,12	-	табл. 3.17
5-м	ПБ+МГД-Со	$C_{\text{ПБ}}=C_{\text{МГД-Со}}=5,0$	0,25	-	табл. 3.19
² 6-н	¹ ПС зразок 3 в табл. 6.11.	5,0 %	0,09	4.5-пмма-5	табл. 4.11
² 7-н	ПС зразок 9 в табл. 6.11.	0,2 %	0,02	-	табл. 5.21

¹ полімеризація в розчині МЕК; ² ПММА, прищеплений на полістирольні МІ.

Зразок **1-м** був отриманий при використанні як ініціатора ПБ в аналогічних умовах та застосовувався як зразок для порівняння. Зразки **2-м** та **3-м** синтезовані методом кополімеризації ММА з МГД-Со, взятим при різних концентраціях. Для одержання зразку **4-м** полімеризацію проводили в розчиннику, аби запобігти

структуруванню (див. розд. 3.1.3). Зразки **6-п** та **7-п** являють собою ПММА, прищеплений на полістирольні МІ з фрагментами МГД-Со, дослідженні на термостабільність у попередньому розділі (зразки **3** та **9**, див. табл. 6.11). Оскільки вони представляють собою полімери, їх концентрація визначалась у % від наважки мономеру і залежала від розчинності в ММА.

Розрахунки термогравіметричних характеристик ПММА проводили аналогічно до ПС зразків двома способами. Отримані розрахунки наведені в табл. 6.14. Графічні зображення кривих ТГ, ДТГ та ДТА для деяких зразків представлені на *рис. 11-15* у додатку В.

Таблиця 6.14.

Термогравіметричні параметри зразків ПММА, отриманих за допомогою полімерного та мономерного МГД-Со .

Зразок	Розраховано по ДТГ, °С				Розраховано по ТГ, °С			Положен. екзопіків на ДТА, °С	Граф. зображ. (додаток 3)
	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к	T _{max}	T _п	T _к	T ₁₀₀ ^к		
1-м	230	375	410	285	235	360	420	377 (сл)	<i>рис. 11</i>
2-м	250	400	465	335	275	380	460	391 (с)	<i>рис. 12</i>
3-м	260	390	450	330	250	370	450	372 (ср)	-
4-м	160, 240	400	450	325	235	375	470	391 (о.с)	<i>рис. 13</i>
5-м	240	400	450	325	235	390	450	389 (ср)	-
6-п	225, 275	390	550	325	240	380	560	357, 405, 477 (шир. max)	<i>рис. 14</i>
7-п	240	390	450	330	240	380	460	391 (ср)	<i>рис. 15</i>

Порівняння зразків **1-м** і **2-м** показало значне збільшення термогравіметричних параметрів останнього (*рис. 11, 12* додатку В). Так, T_п за даними обох методів розрахунку зросла на 20-40 °С, T_к зросла на 20-25 °С, T₁₀₀^к - на 20-55 °С, а T_{max} - на 50 °С. При цьому положення основного екзопіка змістилося в область більших температур на 14 °С, а його інтенсивність зросла більш, ніж у 2,5 рази. При зменшенні концентрації ініціатора (зразок **3-м**) всі термогравіметричні параметри дещо зменшилися. Змінилося положення та

інтенсивність екзопіка, він наблизився до зразка **1-м**. Тобто кількість хелатних груп в полімері пропорційно впливає на термостійкість.

Зразок **4-м**, отриманий в розчині МЕК, за всіма параметрами також значно перевищує стійкість зразка порівняння, але має одну особливість. На кривій ДТГ (рис.13 додатку В) чітко прослідковуються два значення T_n . Перше значення інтенсивного розкладання починається при 160 °С, а друге при 240 °С. Це пов'язано з тим, що при більш низькій температурі відбувається розкладання аддукта, який утворює розчинник з МГД-Со, а далі проходить розклад безпосередньо ПММА, який має близькі параметри з іншими зразками.

Зразок **5-м**, який отримали за ініціювання сумішшю ПБ + МГД-Со, також більш стабільний, ніж зразок порівняння. Але для цього зразка, як і для аналогічного зразка ПС, спостерігається погіршення однорідності кривої ДТГ, що є характерним для термоокиснювальної деструкції неоднорідних систем з розділеними фазами.

Таким чином, всі зразки ПММА, що отримали за ініціювання МГД-Со, перевершують за термічною стабільністю зразок, синтезований за допомогою класичного радикального ініціатора - ПБ. Стабілізація на початкових стадіях (T_n) може бути пов'язана зі знаходженням хелатних груп на кінцях макромолекул, внаслідок ініціювання та інгібування, що приводить до зміни бімолекулярного механізму обривання ланцюгів та значно зменшує кількість «дефектних» місць в макромолекулі (з'єднань по типу «голова до голови» та подвійних зв'язків) з якими пов'язані початкові етапи деструкції. Збільшення термостабільності в області високих температур (T_k та T_{100}^k) може бути пов'язано зі зміною механізму розкладання ПММА за присутності β -дикетонатів, що приводить до утворення в макромолекулі ангідридних кілець, які стабілізують полімерні ланки, як це було показано в роботі [148] (див. схему на рис. 1.15). Окрім того, відомо, що для ПММА доля продуктів диспропорціонування, які на кінці мають подвійний зв'язок складає ~ 50 %. Наявність цих зв'язків обумовлює розкладання ПММА на другій стадії в діапазоні 200-300°С. Застосування вініл- β -дикетонатів при

радикальній полімеризації змінює механізм обрива ланцюгів, що з одного боку, запобігає утворенню кінцевих $C=C$ зв'язків, а з іншого- внаслідок мономолекулярного обриву на кінці молекул опиняється хелат кобальту (III).

Отже, ПММА, модифіковані МГД-Со, мають підвищену термічну стійкість, яка може також реалізовуватися і в прищеплених полімерах, отриманих на основі β -дикетонатних МІ. З цією метою дослідили термоокиснювальну деструкцію зразків **6-п** та **7-п**, які представляють собою ПММА, прищеплений на полімерні β -дикетонати кобальту іммобілізовані на полістирольній матриці (фактично ПС-блок ПММА). Ці МІ були досліджені в попередньому розділі і самі виявили хорошу термічну стійкість.

У зразку **6-п** виявлено два процеси початку інтенсивного розкладання при температурах 225 °С і 275 °С. Перша температура - це T_p розкладання ПММА, яка відповідає T_p зразка **1-м**. Друга температура - це T_p розкладання полістирольної матриці МІ, що відповідає T_p зразка **1** (див. табл. 6.12). T_k відповідає T_k ПММА, а T_{100}^k - температурі T_{100}^k ПС (зразок **1**). Паралельно відбуваються процеси деструкції щеплених ланцюгів ПММА і матричного ПС, що підтверджується виглядом кривої ДТА, яка є близькою до зразка **1**, а їх різниця, вочевидь, пов'язана з малою кількістю ПС в прищепленому кополімері.

Зразок **7-п** (рис. 15, додаток В) отриманий щепленням ММА на полістирольний металохелат Со (III) (зразок **9**) вміст кобальту в ньому становив 0,88 %. Цей МІ погано розчинний в ММА, тому його концентрація при щепленні ММА складала лише 0,2 %, а отриманий при цьому щеплений кополімер містив лише 0,02 % металу. Але, не дивлячись на низький вміст кобальту, цей зразок має більш високі термогравіметричні характеристики, ніж ПММА, отриманий при ініціюванні ПБ (зразок **1-м**). Характеристики зразка **7-п** є близькими до зразка **3-м**, який містить кобальт у кількості 0,07 %. За всіма термогравіметричними характеристиками, в тому числі за кривою ДТА, прищеплений кополімер **7-п** тотожний ПММА, що пов'язано з малою кількістю полістирольної компоненти (0,2 %).

Також були досліджені параметри термоокиснювальної деструкції зразків ПММА, які отримали за ініціювання хелатами кобальта, нікелю та купруму на основі 3-алілпентан-2,4-діону (АПД-Mt). Величини T_p та T_k в цьому випадку були розраховані лише за даними ТГ та ДТА, згідно методу [193]. Умови синтезу та термогравіметричні параметри зразків наведені в табл. 6.15. Графічні зображення ТГ та ДТА представлені на *рис. 16, 17 додатка В*.

Таблиця 6.15.

Умови синтезу та термогравіметричні параметри зразків ПММА, отриманих за участю металокомплексів 3-алілпентан-2,4-діону (АПД-Mt). Конверсія $\sim 10\%$.

Зразок	Mt	Умови синтезу			Характеристики			
		$C_{in} \cdot 10^2$, моль/л	T, °C	В попередніх розд. № табл.	$\omega_{Mt} \cdot 10^2$, %	T _п , °C	T _к , °C	Граф. зображ. (додаток В)
¹ 6-м	-	1,0	70	-	0	250	392	рис.16 (а)
7-м	Co	1,0	60	3.13	1,5	280	395	рис.16 (б)
8-м			70		2,5	280	405	рис.16 (в)
9-м			85		8,0	275	415	рис.16 (г)
10-м		0,5	70		3,3	287	412	-
11-м		0,1			2,4	279	410	рис.17 (а)
² 12-м		1,0		3.19	1,6	254	418	рис.17 (б)
13-м		Cu	1,0	3.12	2,5	269	415	рис.17 (в)
14-м	Ni	1,0	3.6	3,8	270	405	рис.17 (г)	
³ 15-м	Co	1,0	70	3.21	6,7	277	410	рис.18 (а)
³ 16-м		2,0			8,5	272	415	рис.18 (б)
³ 17-м		10,0			19,0	267	440	рис.18 (в)

¹-ініціатор ПБ; ²-ініціатор – система Co-АПД+ПБ; ³-полімеризація в розчині: **15-м** – толуену; **16-м** - МЕК; **17-м** – ДМФА.

Як видно з табл. 6.15, T_p для зразків ПММА, отриманих на АПД-Co, у всіх випадках, незалежно від концентрації ініціатора і вмісту кобальту в полімері, знаходиться в межах 275-280 °C, що на ~ 30 °C вище, ніж для ПММА, отриманого при ініціюванні ПБ (зразок **6-м**). Величина T_k в усіх випадках пропорційна

концентрації кобальту в полімері і більша за зразок **6-м** ~ на 20 °С. При використанні еквімолекулярної суміші ініціаторів ПБ і АПД-Со (зразок **12-м**) величина T_n не змінюється, а T_k значно зростає в порівнянні з **6-м**. Сталість величини T_n може бути пов'язано з наявністю концентраційної межі (КМ) інгібіруючих груп, вище за яку не спостерігається збільшення термостійкості. Так, для фулеренів C_{60} і C_{70} при полімеризації ММА КМ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг [290]. У разі ферроцену КМ ще менша $0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг [291]. Якщо в якості ініціатора полімеризації ММА за присутності ферроцена використовували AIBN, залежність між T_n і концентрацією ферроцена взагалі відсутня.

Дослідження залежності T_n та T_k від природи металу в β -дикетонаті виявило, що термогравіметричні характеристики для хелатів Cu та Ni є близькими до кобальтових зразків, що відповідає результатам робіт [148, 149], в яких виявлено однаковий вплив ацетилацетонатів Co(III) та Mn (III) на розкладання ПММА.

В розд. 3.1.3 було показано, що полімеризація ПММА в розчинниках дозволяє збільшити концентрацію металу в полімері та одночасно зменшити інгібування процесу за рахунок утворення аддуктів β -дикетонатів з розчинниками. З даних табл. 6.15 видно, що не дивлячись на збільшення вмісту металохелатних груп, величина T_n залишається сталою, а T_k збільшується зі зростанням кількості β -дикетонату в макромолекулі. Отже, враховуючи результати по дослідженню термічної деструкції ПММА за даними табл. 6.14 та 6.15, можна констатувати тенденцію до збільшення T_k до зростання при збільшенні вмісту хелатних груп.

В розд. 4 було показано, що за допомогою ненасичених β -дикетонатів перехідних металів можна отримувати розгалужені полімери в одну, або в дві стадії, при цьому їх молекулярно-вагові характеристики значно відрізняються. При збільшенні конверсії збільшуються М.М. полімерів, а вміст металу в полімері зменшується. Дослідження таких зразків можуть дати відповідь на запитання чи впливає розгалужена будова ПММА, яка збільшується з конверсією на термічну стабілізацію β -дикетонатвмісних ПММА, чи ключову роль відіграє кількість

металокомплексу. Для цього дослідили зразки РПММА, отримані при ініціюванні АПД-Со ($C_{\text{хел}}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t=70^\circ\text{C}$) за різних конверсій (зразки **18-м**, **19-м**, **20-м**) та РПММА (зразок **8-н**), отриманий у дві стадії з використанням ПММА МІ на основі АПД-Со з конверсією близькою до зразка **19-м**. Результати термогравіметричних досліджень представлені в табл. 6.16 та на *рис. 19 додатка В*.

Із даних, наведених в табл. 6.16, можна бачити, що $T_{\text{п}}$ майже не залежить ані від конверсії, при якій виділяли зразок, ані від способу за яким його отримували, хоча в цілому вона збільшується, порівняно зі зразками, отриманими на ПБ. Це підтверджує тезу про те, що на початковому етапі розкладання макромолекули ключову роль відіграють кінцеві хелатні групи. Натомість $T_{\text{к}}$ збільшується з конверсією, незважаючи на те, що вміст металу в полімері зменшується, що вказує на значну роль розгалуженої будови на більш високотемпературних етапах розкладу.

Таблиця 6.16.

Вміст металу, молекулярно-вагові та термогравіметричні характеристики ПММА, синтезованого за ініціювання мономерного та *полімерного АПД-Со.

$$C_{\text{хел}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. } T=70^\circ\text{C.}$$

Зразок	S, %	$\omega_{\text{Co}} \cdot 10^2$, %	$M_{\text{N}} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{w}} \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_{\text{w}}}{M_{\text{N}}}$	$T_{\text{п}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{к}}$, $^\circ\text{C}$	Граф. зображ. (додаток В)
18-м	13	5,8	-	-	-	271	408	<i>рис.19 (а)</i>
19-м	30	3,8	1,45	5,0	3,45	270	415	<i>рис.19 (б)</i>
20-м	87	2,1	-	-	-	274	415	<i>рис.19 (в)</i>
*8-н	30	0,2	1,70	10,0	5,88	277	401	<i>рис.19 (г)</i>

*прищеплена полімеризація ММА до МІ 18-м. $C_{\text{МІ}} = 2\%$.

Термогравіметричні параметри зразка **8-н**, що отриманий у дві стадії за допомогою МІ **18-м**, також підтверджують цей висновок. $T_{\text{п}}$ РПММА є близькою до відповідної величини для МІ, на який було здійснено щеплення, хоча вміст металу в полімері знизився у 30 разів. Отже, маленький вміст металохелату компенсується зростанням М.М. за рахунок щеплення. Проте, якщо порівняти зразки, отримані у різний спосіб за однакових конверсій (зразки **19-м** та **8-н**) можна побачити, що вміст хелатних груп впливає і на подальший високотемпературний етап розкладу, бо не зважаючи на збільшення M_{w} вдвічі, $T_{\text{к}}$

є на 15°C меншою порівняно зі зразком **19-м**. Беручи до уваги, механізм розкладання ПММА, наведений в роботі [148] цей ефект найвірогідніше пов'язаний зі зменшенням кількості ангідридних кілець, що утворюються при високих температурах в ПММА ланках під впливом β -дикетонату.

Таким чином, в ході проведених досліджень було показано, що не зважаючи на метод модифікації вінілових полімерів ненасиченим β -дикетонатами перехідних металів, входження металокомплекса до складу ланцюга, не тільки не погіршує, а й суттєво покращує стійкість полімерних матеріалів до термоокиснювальної деструкції. До схожих висновків дійшли автори роботи [292], досліджуючи вплив β -дикетонату купруму та термостійкість поліуретанів, але на відміну від модифікації ненасиченими сполуками, хелат не входив до складу макромолекули, а вводився в полімер у вигляді окремої фази, що як вже було сказано, має недоліки.

6.4. Висновки до 6 розділу

Виявлено, що β -дикетони з різною будовою, іммобілізовані на полімерних матрицях, при комплексоутворенні з іонами деяких лантанідів (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) виявляють здатність до люмінесценції. Досліджено вплив органічних розчинників і донорно-активних нейтральних лігандів на люмінесценцію комплексів. Знайдено, що найбільший ефект спостерігається для Eu^{3+} та Tb^{3+} , що може мати практичне застосування для визначення цих іонів за присутності гасителів люмінесценції, або їх селективного виділення у суміші з іншими лантанідами.

Вперше визначені оптимальні умови утворення комплексів Eu^{3+} та Tb^{3+} з кополімерами на основі стиролу та ММА, що містять МГД, а також Tb^{3+} з кополімерами на основі некон'югованих βd . Визначені співвідношення лантанід : кополімер, при яких спостерігається максимальна інтенсивність люмінесценції комплексних сполук. Відзначено вплив електронної будови ненасичених β -дикетонів на інтенсивність люмінесценції комплексів Eu^{3+} і Tb^{3+} з ними.

Вперше показано, що матеріали на основі кон'югованих βd забезпечують кращу інтенсивність люмінесценції з іонами Tb^{3+} , при цьому, концентрації за яких

їх можна використовувати, є значно меншими за некон'юговані аналоги. Серед останніх, β d, які містять у складі фенільний замісник – найефективніші у випадку ПММА, іммобілізовані на ПС – навпаки не ефективні. Фторовані β d – мають слабші люмінесцентні властивості при їх закріпленні на ПММА, при цьому потребують застосування великих концентрацій. Загалом, іммобілізація хелатів на ПММА забезпечує комплексам додатковий стабілізаційний ефект, що приводить до збільшення люмінесценції, порівнянно з ПС матрицею.

З досліджених металополімерів можуть бути виготовлені прозорі однорідні плівки з електролюмінесцентними властивостями. Закріплення β -дикетонатних комплексів з Eu^{3+} і Tb^{3+} на полімерних матрицях не фізичними методами, а ковалентним шляхом, забезпечує матеріалам відсутність розділу фаз та гарантує, що комплекси не втрачатимуться в ході експлуатації. Тому досліджені лантанідвмісні полімерні β -дикетонати можуть мати перспективу застосування, наприклад, як емісійні шари в органічних електролюмінесцентних пристроях.

Вперше показано, що ПС та ПММА, які модифіковані β -дикетонатами перехідних металів мають антисептичні властивості по відношенню до деяких мікроорганізмів: *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*; *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* та фунгіцидну дію до дріжджеподібного грибка - *Candida albicans*. Вибірковість антимікробної дії 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 кобальта у 5 разів покращує бактерицидну дію, тоді як наявність 1,5 % Ag перетворює цей матеріал на мікробіоцид, який повністю знищує шкідливий мікроорганізм. Цей самий зразок з Ag є найбільш ефективним і проти *Escherichia coli*. Модифікація ПС фрагментами β -дикетонату купруму (1,9 %) у 34 рази пригнічує зростання на ньому *Staphylococcus aureus*, а проти *Micrococcus luteus* найефективнішим зразком є прищеплений блок-кополімер ПС-*np*-ПММА, який містив лише 0,03 % срібла.

Вперше вивчений фунгіцидний вплив моно- та гетерометальних зразків β -дикетонатвмісних ПС по відношенню до *Candida albicans*. Серед монометальних

зразків краші показники належать ММХ цинку та кобальту. Для біметальних зразків знайдена адитивна фунгіцидна дія.

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 може мати перспективу використання для виготовлення з них різноманітних полімерних виробів, або плівкоутворюючих матеріалів з хорошим спротивом широкому спектру шкідливих мікроорганізмів.

Вперше виявлено, що іммобілізація невеликої кількості ненасичених β -дикетонатів перехідних металів на ПС або ПММА забезпечує збільшену термічну стійкість таких матеріалів до термоокиснювальної деструкції, порівняно зі зразками, отриманими за допомогою традиційних радикальних ініціаторів. При цьому початкова температура розкладання збільшується на 20-40 °С, а кінцева – на 10-30°С. Вивчений вплив способу модифікації, кількості та природи металу на термогравіметричні показники ПС та ПММА, а також розгалужених полімерів, отриманих на їх основі.

Основними факторами, що збільшують термічну стійкість β -дикетонатвмісних полімерів є наступні:

- зміна механізму радикальної полімеризації під дією ненасичених β -дикетонатів металів, що приводить до знаходження металокомплексних груп як всередині ланцюга, так і у вигляді кінцевих груп. Для ПММА цей фактор є вирішальним, оскільки не приводить до утворення кінцевих $C=C$ зв'язків, що утворюються в великій кількості при обриві диспропорціонуванням. Тому модифікація β -дикетонатами перехідних металів найбільш суттєво впливає на термогравіметричні показники саме ПММА;

- утворення розгалужень при синтезі β -дикетонатвмісних вінілових полімерів, що знижує швидкість дифузії кисню вглиб макромолекули;

- здатність β -дикетонатних груп реагувати з радикалами, що утворюються при розкладі ланцюгів, що приводить до зміни механізму деструкції з утворенням сполук, які спричиняють стабілізуючу дію.

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 мономеру, будови та концентрації хелату. Визначальними чинниками дії металокомплексів 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 ($\sim 2-3\%$) 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, ацидосолі,

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 Mt^{3+} мають розгалуження, тоді як комплексоутворення з Mt^{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 βd . 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 бактерицидну 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 βd -ВП. Отримані результати можуть бути використані для цілеспрямованого синтезу універсальних протимікробних матеріалів широкого спектру дії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Севастьянов В.С. *Металлосодержащие мономеры и полимеры*. М.: Химия, 1988. 303 с.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. *Комплексно-радикальная полимеризация*. М.: Химия, 1987. 256 с.
3. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. *Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 400 с.
4. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Черкасов В.К. *α -Метилстиролхромтрикарбонил как регулятор радикальной полимеризации виниловых мономеров*. Высокомолек. соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №2. С.211–216.
5. Kosyanchuk L., Kozak N., Antonenko O., Nizelskii Yu., Lipatov Yu. *Reaction Kinetics and Macromolecule-Metal Chelate Complex Formation in Metal Containing Semi- Interpenetrating Polymer Networks Based on Cross-Linked Polyurethane and Linear Poly(methyl methacrylate)*. Chemistry and Chemical Technology. 2008. Vol. 2, № 4. P. 263-270.
6. Teyssie Ph., Smets S. *Synthesis and polymerization of methacroylacetone*. Makromol. Chem. 1958. V.26, № 3. P.245-251.
7. Мовчан Т.И., Волошановский И.С., Помогайло А.Д. *Радикальная полимеризация метакроилацетонатов некоторых переходных металлов*. Изв. РАН. Серия хим. 1993. № 12. С.2060-2064.
8. Мазуренко Є., Бережницька О., Зуб В., Савченко І., Сиромятніков В., Волошановський І., Нізельський Ю. *Синтез, будова і радикальна полімеризація β -дикетонатних комплексів металів з ненасиченими замісниками*. Композиційні полімерні матеріали. 2001. Т.23, № 1. С.3-8.
9. Зуб В.Я., Бережницкая А.С., Савченко И.А., Олийнык Н.Ф., Сыромятников В.Г. *Строение и полимеризация непредельных β -дикетонатов никеля*. Укр. хим. журн. 2001. Т. 67, № 11-12. - С. 69-73.
10. Федоров Я.В., Бережницька О.С., Трунова О.К., Мельник О.В. *Синтез та дослідження Eu(III) з метакроїлацетофеноном та полімеру на його основі*. Укр. хім. журн. 2013. Т.79, № 3. С.25-32.
11. Savchenko I., Berezhnytska O., Smola S., Fedorov Ya., Ivaha N., Trunova E. *Novel electroluminescent materials on polymer metal complexes*. Functional material. 2012. V.19, № 4. P.551-557.

12. Міщенко А.М., Бережницька О.С., Трунова О.К. *Комплекси гольмію (III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі*. Укр. хім. журн. 2013. Т.79, № 10. С.80-86.
13. Трунова О.К., Бережницька О.С., Іваха Н.Б. *Мономерні та полімерні комплекси ербію (III) з β -дикарбонільними лігандами*. Укр. хім. журн. 2015. Т.81, № 9. С.12-18.
14. Денисова З.Л., Олексенко П.Ф., Бережницкая А.С., Федоров Я.В., Велигура Л.И., Стронский А.В. *Получение и характеристика тонких пленок металлополимеров с координационными комплексами редкоземельных элементов*. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2013. Вып.48. С.69-72 .
15. Savchenko I., Bereznytska O., Smola S., Ivakha N. *Synthesis and characterization of copolymers of lanthanide complexes with styrene*. French-Ukrainian Journal of Chemistry. 2003. V.1, № 1. P. 94-99.
16. Волошановский И.С., Шевченко О.В. *Особенности полимеризации виниловых мономеров, иницированной непредельными β -дикетонатами переходных металлов*. Композиційні полімерні матеріали. 2000. Т.22, № 2. С.108-113.
17. Савченко І.О., Сиромятніков В.Г., Бережницька О.С., Зуб В.Я. *Внутрішньоланцюгова фотостабілізація полімерних матеріалів з β -дикетонатними комплексами 3d-металів з ненасиченими α - та γ -замісниками*. Вопросы химии и хим. технологии. 2002. № 3. С.111-114.
18. Hammad E.M., Mubarak M.S. *Chelation properties of poly(β -diketone) polymer and its oxime toward heavy metal ions*. J. Appl. Science. 2008. Vol. 108, № 4. P. 2415 – 2420.
19. Nair V.A., Suni, M.M., Sreekumar K. *Polystyrene-supported β -diketone-linked palladium complexes for olefin oxidation*. Desig. Monom. and Polym. 2003, Vol.6, № 1. P. 81-89.
20. Nair V.A., Sreekumar K. *Poly(methyl methacrylate) supported β -diketone linked metal complexes: heterogeneous epoxidation catalysts*. J. Polym. Materials. 2002. Vol. 19, № 2. P. 155-162.
21. Давыдова С.Л., Барабанов В.А. *Взаимодействие ионов металлов с поли-бис- β -кетозфирами*. В сб. β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. С. 62-64
22. Давыдова С.Л. *Полимерные β -дикарбонильные соединения как лиганды*. В сб. β -Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд-во Дальневосточного университета, 1990. С. 103-109

23. Геллер Н.М., Федорова С.В., Кольцов А.И., Скороходов С.С. *Синтез жидкокристаллических полимеров с β -кетозэфирными группами и их енолизация*. Высокомогл. соединения. Серия А. 2001. Т. 43, № 4. С. 588 – 594.
24. X. Zhang, Zi-Chen Li, Chun-Feng Lao, De-Chun Zou, Feng-Zhu Lu, Guang-Qiang Chen, Fu-Sheng Du, Fu-Mian Li. *New β -diketone-containing styrenic monomers and their polymers: Synthesis, keto–enol tautomerism and related fluorescence behaviour*. Polymer. 2006. № 47 P. 3390–3400. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.02.087.
25. Mansri A., Casals P., Oulmidi A., Guemra K., Reyx D. *Nouveau polymeres styreniques a chaines laterale les ceto-enol. I. Synthese et co(polymerisation) de β -diketones monomers*. Eur. Polym. J. 1996. V.32, N 3. P.269-275.
26. Southard G. E., Murray G. M. *Synthesis of Vinyl-Substituted β -Diketones for Polymerizable Metal Complexes*. J. Org. Chem. 2005. Vol. 70, № 22. P. 9036-9039.
27. Pat. WO 2013059479 (A2) *Methylene beta-diketone monomers, methods for making methylene beta-diketone monomers, polymerizable compositions and products formed therefrom*. Sullivan J. M., Malofsky A. G., Malofsky B. M., Dey. T. Publ. 25.04.2013.
28. Pat. CN 101880343A *β -Diketone aggregate light-emitting structure-containing new fluorescent polymer environmentally-friendly material and its synthesis method and application*. Jing H., Guohua C., Tongyi Z. Publ. 30.06.2010.
29. Pat. CN 102079693A *Production of polymerizable β -diketone ligands*. Qing W., Qingqi X. Wie L. Xincal, Jing P., Ning G. Publ. 27.11.2009.
30. Despic A., Kasanovic D.J. *Methacrylacetone monomer and the derived chelating resins*. Makromol. Chem. 1959. Bd.29, N 3. P.151-155.
31. Otsu T., Misaki T. *Roles of Methacrylacetone and Its Copper Chelate in Radical Polymerisation*. Kogyo Kagaku Zasshi. 1968 V.71, № 12. P. 2041-2044.
32. Brito H., Btito V., Springer J. *Chelatbildung von 5-methyl-5-hehen-2,4-dion/styrol-copolymeren in losung und an metallischen oberfflachen*. Macromolek. Chem. 1977. V. 178, № 9. P. 2507-2514.
33. Masuda S., Tanaka M., Okumura A., Ota T. *Polymerizable Tautomers. III. Polymerization and Copolymerization of 5-Methyl-5-hexen-2,4-dion*. J. of Polym. Sci. Part C: Polym. Lett. 1986. Vol. 24. P. 529-532.

34. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф., Милевская И.С., Реди Н.С. *Таутомерное равновесие и полимеризационная активность метакрилоилацетона*. Высокомолек. соедин. Серия А. 1977. Т. XIX, № 4. С.861-866.
35. Masuda S., Kitamura Y., Minagawa K., Tanaka M. *Polymerizable tautomers - 13. Synthesis and polymerization of a novel unsaturated tautomer, p-isopropenyl benzoylacetone*. Design. Monom. and Polym. 2000. Vol. 3, No. 1, P. 25–34. DOI: 10.1163/156855500750198708
36. Guahgqiang C., Jinfang C., Zichen L., Fumian L. *Study on polymerization of acrylic monomer having β -diketone moiety*. Gaofenzi Xuebao. 1999. № 3. P. 381-384.
37. Зуб В.Я., Хаврюченко А.В., Герасимчук А.И., Бережницкая А.С. *Электронное строение непредельных β -дикетонов и полимеров на их основе*. Укр. хім. журн. 2002. Т.68, № 10. С.69-73.
38. Волошановский И.С., Бутова Т.Д., Шевченко О.В. *Синтез мономерных и полимерных лигандов на основе β -дикетонов*. Журн. общ. химии. 1999. Т.69, № 9. С. 1504-1507.
39. Волошановский И.С. *Функциональные полимеры на основе β -дикетонов и порфиринов*: Дис. ...докт. хим. наук: 02.00.06. Одесса, 2001. 300 с.
40. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. *Макромолекулярные металлохелаты*. М.: Химия, 1991. 304 с.
41. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. *Chemistry of Polymeric Metal Chelates*. Springer, 2018. 1019 p.
42. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.В. *Пространственная организация макромолекулярных хелатов*. Успехи химии. 1995. Т.64, № 9. С. 913-934.
43. Панарин Е.Ф., Копейкин В.В., Денисов В.М., Кольцов А.И. *Изучение кетенольной таутомерии в полимерных β -дикарбонильных соединениях спектроскопией ядерного магнитного резонанса*. Известия АН СССР. Серия хим. 1976. № 3. С. 551-554.
44. Давыдова С.Л., Барабанов В.А. *Иммобилизованные β -дикетоны и их комплексы*. В сб. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. – М.:Наука, 1985. 271 с.
45. Давыдова С.Л., Барабанов В.А. *Высокомолекулярные соединения β -дикарбонильного типа и их комплексы с ионами металлов*. В сб. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.:Наука, 1982. С.146-162.

46. Желтвай И.И., Мовчан Т.И., Волошановский И.С., Помогайло А.Д. Моделирование равновесий растворимых хелатов двухвалентных металлов с полиметакроилацетоном. Известия РАН. Серия хим. 1993. № 6. С.1063-1066.
47. Üngören S., Kartal Ş. *Synthesis of a novel chelating resin functionalized with β -dicarbonyl units from a new monomer and its use for selective separation and preconcentration of some trace metals in water samples.* J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 127, № 4. P. 2414-2421. DOI: 10.1002/app.37938
48. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.:Мир. 1991. 596 с.
49. Kaliyappan T., Swaminathan C.S., Kannan P. *Stydies on poly(2-hydroxy-4-methacryloyloxybenzophenon)-metal complexes.* Eur. Polym. J. 1997. Vol. 33, № 1. P. 59-65.
50. Thamizharasi S., Peddy A., Rami V. *Polymer - metal complexes . 1. Synthesis and characterization of (2-hydroxy-4-methacryloyloxyacetophenone)-metal complexes.* Polymer. 1992. Vol. 33, № 11. P. 2421-2423.
51. Xie P., Shen Z., Liu Y., Kong B., Liu C., Zhang R. *Synthesis and characterization of a metal chelate-bridger quazi-ladder main chain discotic liquid crystal polymer.* Liquid Crystals, 2001, V. 28, № 3, P. 477-481. DOI: 10.1080/02678290010020157
52. Низельский Ю.Н. *Каталитические свойства β -дикетонатов металлов.* Киев: Наукова думка, 1983. 127 с.
53. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. *Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации.* Высокомогл. соединения. Серия С. 2003, Т.45, № 12. С.2128-2136.
54. Arnet E.M., Mendelson M., Freiser H. *Destructive autooxidation of metal chelates. I. Effect of variation of ligand and metal on initial rate.* J. Phys. Chem. 1960. V.4, Part 3. P.1571-1586.
55. Сычев А.Я., Рейбель И.М., Стоянова Н.И. *Кинетика жидкофазного окисления изопропилбензола в присутствии координационных соединений переходных металлов с β -дикетонатами.* Журн. физ. химии. 1970. Т.44, № 9. С. 2419-2420.
56. Сирота Т.В., Гагарина А.Б. *Взаимодействие хелатов кобальта со свободными радикалами – возможная причина уменьшения их каталитической активности в разложении гидроперекисей.* Доклады АН СССР. 1979. Т.245, № 5. С. 1169-1174.

57. Кузьмин В.А., Худяков И.В., Эмануэль Н.М. *Взаимодействие о-метилфеноксильного радикала с ацетилацетонатом кобальта (II)*. Доклады АН СССР. 1972. Т.206, № 5. С. 1154-1157.
58. Бемфорд К. *Металлоорганические производные переходных металлов как инициаторы свободнорадикальной полимеризации*. В сб. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977. С. 67-136.
59. Matyjaszewski K., Spanswic J. *Controlled/living radical polymerization*. Materials-today. 2005. Vol. 8, № 3. P. 26-33.
60. Королев Г.В. Марченко А.П. *Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей*. Успехи химии. 2000. Т.69, № 5. С. 447-475.
61. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. *Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации*. Высокомол. соединения. Серия С. 2001. Т.43, № 9. С. 1689-1728.
62. Исламова Р.М., Монаков Ю.Б. *Металлокомплексные соединения как компоненты иницирующих систем контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров*. Высокомол. соединения. Серия С. 2011. Т.53, № 7. С. 1194-1202.
63. Debuigne A., Poli R., Jérôme C., Jérôme R., Detrembler C. *Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects*. Progr. Polym. Sci. 2009. № 34. P. 211-239.
64. Тюрмина Е.С., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. *Оловосодержащие комплексы вольфрама и хрома в полимеризации метилметакрилата и стирола*. Вестн. Нижегород.универ. 2010. Т.5, №1. С. 85-90.
65. Котлова Е.С., Павловская М.В., Гришин И.Д., Семейкин О.В., Устынюк Н.А., Гришин Д.Ф. *η^5 -Циклопентадиенил- η^2 -стиролдикарбонилмарганец в иницировании радикальной полимеризации виниловых мономеров*. Высокомол. соединения. Серия Б. 2011. Т.53, № 3. С.456-464.
66. Павловская М.В., Колякина Е.В., Котлова Е.С., Груздева Л.Н., Гришин Д.Ф. *Мономерсодержащие комплексы марганца в полимеризации метилметакрилата и стирола*. Журн. прикл. химии. 2011. Т.52, № 10. С. 1721-1728.
67. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Бондалетов О.В., Старцева К.С. *Квантово-химические расчеты комплексов метилакрилата с тетрахлоридом титана*. Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 551-555.

68. Шевченко О.В. *Иницирование полимеризации виниловых мономеров непредельными β -дикетонатами Co(II), Ni(II), Cu(II): Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.06. Одесса, 2001. 166 с.*
69. Uehara K., Nishi T., Tamura F., Murata N. *Влияние заместителей, содержащих двойную связь, на активность γ -замещенных ацетилацетонатов меди (2+) как инициаторов полимеризации.* J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 1966. V.69, N 10. P. 2027-2028.
70. Uehara K., Tanaka M., Murata N. *Electronic spectra of copper (II) acetylacetonates and their activity as initiators of the polymerization of styrene.* Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V.41, N 12. P. 3029.
71. Allan L. E. N., Perry M.R., Sharer M.P. *Organometallic mediated radical polymerization.* Prog. Polym. Sci. 2012. Vol. 37, № 1. P. 127-156. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.07.004
72. Debuigne A, Poli R, Jérôme C, Jérôme R, Detrembleur C. *Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects.* Prog. Polym. Sci. 2009. № 34. P. 211-239. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.11.003
73. Debuigne A, Caille J-R, Jerome R. *Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate.* Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol.44, № 7. P. 1101–1104. DOI: 10.1002/anie.200461333
74. Maria S., Kaneyoshi H., Matyjaszewski K., Poli R. *Effect of electron donors on the radical polymerization of vinyl acetate mediated by [Co(acac)₂]: degenerative transfer versus reversible homolytic cleavage of an organocobalt(III) complex.* Chem. Eur. J. 2007. Vol. 13, № 9. P. 2480–2492. DOI: 10.1002/chem.100601457
75. Kaneyoshi H., Matyjaszewski K. *Effect of ligand and n-butyl acrylate on cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate.* Macromolecules. 2005. Vol. 38, № 20. P.8163–8169. DOI: 10.1021/ma051433v
76. Debuigne A., Champouret Y., Jerome R., Poli R., Detrembleur C. *Mechanistic insights into the cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate with cobalt(III) adducts as initiators.* Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14, № 13. P. 4046–4059. DOI: 10.1002/chem.200701867
77. Debuigne A., Michaux C., Jerome C., Jerome R., Poli R., Detrembleur C. *Cobalt mediated radical polymerization of acrylonitrile: kinetics investigations and DFT calculations.* Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14, № 25. P. 7623–7637. DOI: 10.1002/chem.200800371

78. Morin A.N., Detrembleur C., Jérôme C., De T. P., Poli R., Debuigne A. *Effect of Head-to-Head Addition in Vinyl Acetate Controlled Radical Polymerization: Why Is Co(acac)₂-Mediated Polymerization so Much Better?* *Macromolecules*. 2013. Vol. 46, № 11. P. 4303-4312. DOI: 10.1021/ma400651a
79. Debuigne A., Morin A.N., Kermagoret A., Piette Y., Detrembleur C., Jérôme C., Poli R. *Key Role of Intramolecular Metal Chelation and Hydrogen Bonding in the Cobalt-Mediated Radical Polymerization of N-Vinyl Amides*. *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 40. P. 12834-12844. DOI: 10.1002/chem.201201456
80. Cordella D., Kermagoret A., Debuigne A., Jerome C., Mecerreyes D., Isik M., Taton D., Detrembleur C. *All Poly(ionic liquid)-Based Block Copolymers by Sequential Controlled Radical Copolymerization of Vinylimidazolium Monomers*. *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, № 15. P. 5230-5243. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01013
81. Semsarzadeh M.A., Alamdari P. *Co(acac)₂ mediated controlled radical copolymerization of vinyl acetate and methyl acrylate initiated by benzoyl peroxide*. *Macromol. Res.* 2015. Vol. 23, No.2. P. 139-144. DOI:10.1007/s13233-015-3031-3
82. Kaneyoshi H., Matyjaszewski K. *Radical (Co)polymerization of Vinyl Chloroacetate and N-Vinylpyrrolidone Mediated by Bis(acetylacetonate)cobalt Derivatives*. *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 8. P. 2757–2763. DOI: 10.1021/ma052746t
83. Kermagoret A., Debuigne A., Jerome C., Detrembleur C. *Precision design of ethylene- and polar-monomer-based copolymers by organometallic-mediated radical polymerization*. *Nat. Chem.* 2014. Vol. 6, № 3. P. 179-187. DOI: 10.1038/nchem.1850
84. *Effect of Co and V complexes on polymerization of methyl methacrylate initiated by AlEt₂Br-TEMPO catalyst*. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 114, № 6. P. 3932-3938. DOI: 10.1002/app.31012
85. Bao F., Feng L., Gao J., Tan Z., Xing B., Ma R., Chunjie Y. *New Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Methyl Methacrylate Initiated by Two Single-Component Dinuclear β -Diketone Cobalt (II) Catalysts*. *PLoS ONE*. 2010. Vol. 5, № 10. P. e13629. DOI:10.1371/journal.pone.0013629
86. Zheng Z., Wang W., Zhou Y., Zhang Z., Zhu X. *Manganese(III) acetylacetonate initiated RAFT polymerizations: an alternative and versatile RAFT initiator*. *Polym. Chem.* 2014. № 5. P. 37-42. DOI: 10.1039/C3PY00879G

87. Xu Y., Sun J., Chen H., Bai L., Tao Q., Yu L., Wang Y. *Synthesis of Polyacrylonitrile Mediated by Manganese(III) Acetylacetonate (Mn(acac)₃) and 2-Cyanoprop-2-yl dithionaphthalenoate*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2015. Vol. 53, № 11. P. 1305–1309. DOI: 10.1002/pola.27600
88. Chen J., Gorczynski J.L., Zhang G., Fraser C.L. *Iron Tris(dibenzoyl-methane-polylactide)*. Macromolecules. 2010. Vol. 43, № 11. P. 4909–4920. DOI: 10.1021/ma100333e
89. Kaneyoshi H, Matyjaszewski K. *Synthesis of poly(vinyl acetate)-graft-polystyrene by a combination of cobalt-mediated radical polymerization and atom transfer radical polymerization*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2007. Vol. 45, № 3. P. 447–459. DOI: 10.1002/pola.21840
90. Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Willet, N.; Jerome, R. *Synthesis of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl alcohol) containing block copolymers by combination of cobalt-mediated radical polymerization and ATRP*. Macromolecules. 2005. Vol. 38, № 23. P. 9488–9496. DOI: 10.1021/ma051246x
91. Ya-Jo Chen, Bing-Jyun Wu, Fu-Sheng Wang, Mu-Huan Chi, Jiun-Tai Chen, Chi-How Peng. *Hybridization of CMRP and ATRP: A Direct Living Chain Extension from Poly(vinyl acetate) to Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene*. Macromolecules. 2015. Vol. 48, № 19. P. 6832–6838. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01101
92. Kermagoret A., Jérôme C., Detrembleur C., Debuigne A. *In situ bidentate to tetradentate ligand exchange reaction in cobalt-mediated radical polymerization*. Eur. Polym. J. 2015. Vol. 62, № 1. P. 312–321. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.08.003
93. Hyun Jeong Jeon, Ji Ho Youk. *Synthesis of Poly(vinyl acetate)-b-polystyrene and Poly(vinyl alcohol)-b-polystyrene Copolymers by a Combination of Cobalt-Mediated Radical Polymerization and RAFT Polymerization*. Macromolecules. 2010. Vol. 43, № 5. P. 2184–2189. DOI: 10.1021/ma902434z
94. Vosloo J.J., Wet-Roos D., Tonge M.P., Sanderson R.D. *Controlled Free Radical Polymerization in Water-Borne Dispersion Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*. Macromolecules. 2002. Vol. 35, № 13. P. 4894–4902. DOI: 10.1021/ma011617j
95. Bryaskova R, Willet N, Debuigne A, Jerome R, Detrembleur C. *Synthesis of Poly(vinyl acetate)-b-Polystyrene and Poly(vinyl alcohol)-b-Polystyrene Copolymers*

- by Cobalt-Mediated Radical Polymerization. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006. Vol. 45, № 3. P. 81–89. DOI: 10.1002/pola.21806
96. Bryaskova R.; Willet N.; Degee P., Dubois P., Jerome R., Detrembleur C. *Copolymerization of vinyl acetate with 1-octene and ethylene by cobalt-mediated radical polymerization*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2007. Vol 45, № 12. P. 2532–2542. DOI: 10.1002/pola.21963
 97. Debuigne A., Willet N., Jerome R., Detrembleur C. *Amphiphilic poly(vinyl acetate)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) and novel double hydrophilic poly(vinyl alcohol)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) block copolymers prepared by cobalt-mediated radical polymerization*. Macromolecules. 2007. Vol. 40, № 20. P. 7111–7118. DOI: 10.1021/ma0712908
 98. Mumtaz M., Labrugere C., Cloutet E., Cramail H. *Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) latexes using poly(N-vinylpyrrolidone)-based copolymers as reactive stabilizers*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2010. Vol. 48, № 17. P. 3841–3855. DOI: 10.1002/pola.24171
 99. Mumtaz M., Ibarboure E., Labrugere C., Cloutet E., Cramail H. *Synthesis of PEDOT nano-objects using poly(vinyl alcohol)-based reactive stabilizers in aqueous dispersion*. Macromolecules. 2008. Vol. 41, № 23. P. 8964–8970. DOI: 10.1021/ma801856h
 100. Detrembleur C., Stoilova O., Bryaskova R., Debuigne A., Mouithys-Mickalad A., Jérôme, R. *Preparation of well-defined PVOH/C60 nanohybrids by cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate*. Macromol. Rapid Commun. 2006. Vol. 27, № 7. P. 498–504. DOI: 10.1002/marc.200500871
 101. Hurtgen M., Debuigne A., Mouithys-Mickalad A., Jerome R., Jerome C., Detrembleur C. *Synthesis of poly(vinyl alcohol)/C₆₀ and Poly(N-vinylpyrrolidone)/C₆₀ nanohybrids as potential photodynamic cancer therapy agents*. Chem.-Asian J. 2010. Vol. 5, № 4. P. 859–868. DOI: 10.1002/asia.200900277
 102. Bryaskova R., Willet N., Duwez A.-S., Debuigne A., Lepot L., Gilbert B., Jerome C., Jerome R., Detrembleur C. *Gold-loaded carbon nanoparticles from poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylonitrile) non-shell-cross-linked micelles*. Chem.-Asian J. 2009. Vol. 4, № 8. P. 1338–1345. DOI: 10.1002/asia.200900130
 103. Thomassin, J.-M., Debuigne A., Jerome C., Detrembleur C. *Design of mesoporous carbon fibers from a poly(acrylonitrile) based block copolymer by a simple templating compression moulding process*. Polymer. 2010. Vol. 51, № 14. P. 2965–2971. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.05.010

104. Bryaskova R., Pencheva D., Kyulavska M., Bozukova D., Debuigne A., Detrembleur C. *Antibacterial activity of poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylonitrile) based micelles loaded with silver nanoparticles*. J. Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 344, № 2. P. 424–428. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.12.040
105. Georgieva N., Bryaskova R., Debuigne A., Detrembleur C. *Cadmium and copper absorption mediated by a poly(vinyl alcohol)-b-polyacrylonitrile based micelle/Trichosporon cutaneum cell system*. J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 116, № 5. P. 2970–2975. DOI: 10.1002/app.31812
106. Brzozowska A.M., Zhang, Q., de Keizer A., Norde W., Cohen Stuart M.A. *Reduction of protein adsorption on silica and polysulfone surfaces coated with complex coacervate core micelles with poly(vinyl alcohol) as a neutral brush forming block*. Colloids. Surf. A. 2010. Vol. 368, № 1-3. P. 96–104. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.023
107. Debuigne A., Jerome C., Detrembleur C. *Isoprene-assisted radical coupling of (Co)polymers prepared by cobalt-mediated radical polymerization*. Angew. Chem., Int. Ed. 2009. Vol. 48, № 8. P. 1422–1424. DOI: 10.1002/anie.200804880
108. Debuigne A., Poli R., De Winter J., Laurent P., Gerbaux P., Wathélet J.-P., Jerome C., Detrembleur C. *Effective cobalt-mediated radical coupling (CMRC) of poly(vinyl acetate) and poly(N-vinylpyrrolidone) (Co)polymer precursors*. Macromolecules. 2010. Vol. 43, № 6. P. 2801–2813. DOI: 10.1021/ma902610m
109. Debuigne A., Hurtgen M., Detrembleur C., Jérôme C., Barner-Kowollik C., Junkers T. *Interpolymer radical coupling: A toolbox complementary to controlled radical polymerization* Progr. Polym. Sci. 2012. Vol. 37, № 7. P. 1004–1030. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.01.003
110. Hurtgen M., Liu J., Debuigne A., Jerome C., Detrembleur C. *Synthesis of thermo-responsive poly (N-vinylcaprolactam)-containing block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization* J. Polym. Sci. Polym. Chem. Part A: 2012. Vol. 50, № 2, P. 400–408. DOI: 10.1002/pola.25045
111. Kermagoret A., Fustin C.-A., Bourguignon M., Detrembleur C., Jérôme C., Debuigne A. *One-pot controlled synthesis of double thermoresponsive N-vinylcaprolactam-based copolymers with tunable LCSTs*. Polym. Chem. 2013. Vol. 4, № 8. P. 2575–2583. DOI: 10.1039/C3PY00134B
112. Jeon H.J., Park M.S., Park D.M., You Y.C., Youk J.H. *Synthesis of poly(vinyl pivalate) and its block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization*. Hankook Sumyu Gonghakhoeji. 2008. № 45. P. 346–352.

113. Bunck D.N., Sorenson G.P., Mahanthappa M.K. *Cobalt-Mediated Radical Polymerization Routes to Poly(vinyl ester) Block Copolymers*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Part A. 2011. Vol. 49, №1, P.242-249. DOI: 10.1002/pola.24445
114. Scholten P.B.V., Demarteau J., Gennen S., De Winter J., Grignard B., Debuigne A., Meier M.A.R., Detrembleur C. *Merging CO₂-Based Building Blocks with Cobalt-Mediated Radical Polymerization for the Synthesis of Functional Poly(vinyl alcohol)s*. Macromolecules. 2018. Vol. 51, № 9. P. 3379–3393. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00492
115. Dréan M., Debuigne A., Jérôme C., Goncalves C., Midoux P., Rieger J., Guégan P. *Poly(N-methylvinylamine)-Based Copolymers for Improved Gene Transfection*. Macromol. biosci. 2018. Vol. 18, № 4. P. 1700353. DOI: 10.1002/mabi.201700353
116. Kermagoret A., Do Quyen Chau N., Grignard B., Cordella D., Debuigne A., Jérôme C., Detrembleur C. *Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate and Acrylonitrile in Supercritical Carbon Dioxide*. Macromol. Rapid. Commun. 2016. Vol. 37, № 6. P. 539-544. DOI: 10.1002/marc.201500629
117. Mathieu K., Jérôme C., Debuigne A. *Macroporous poly (ionic liquid)/ionic liquid gels via CO₂-based emulsion-templating polymerization*. Polym. Chem. 2018. Vol. 9, № 4. P. 428-437. DOI: 10.1039/C7PY01952A
118. Snijkers F., Pasquino R., Olmsted P.D., Vlassopoulos D. *Perspectives on the viscoelasticity and flow behavior of entangled linear and branched polymers*. J. Phys. Condens. Matter. 2015. Vol. 27, № 47. P. 473002. DOI:10.1088/0953-8984/27/47/473002
119. Allum K.G., Hancock R.D., Howell I.V., Pitkethly R.C., Robinson P.J. *Supported transition metal complexes. I. Organic polymers as the support*. J. Organometal. Chem. 1975, Vol. 87, № 2. P. 189-201.
120. Bhaduri Sumit, Khwaja Hanif, Khanwalkar Vinod. *Polymer-supported complexes. Part 2. Polystyrene-anchored pentane- 2,4-dionato-complexes of transition metals: synthesis, reactions, and catalytic properties*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982. № 2. P. 445-450. DOI: 10.1039/DT9820000445
121. Benvenuti F., Carlini C., Raspolli A-M., Galletti M., Sbrana G., Marchionna M., Ferrarini P. *Novel Polymer-supported β -Diketonate Nickel Catalysts for α -Olefin Activation*. Polymers for Advance Technologies. 1998. Vol. 9, № 2. P. 113-120. DOI:10.1002/(SICI)1099-1581(199802)9:2<113::AID-AT723>3.0.CO;2-K

122. Nair V.A., Suni M.M., Sreekumar K. *Polystyrene Supported Manganese Complexes: Heterogeneous Catalysts for Oxidation Reactions*. J. Polym. Res. 2003. Vol. 10, № 4. P. 267-273.
123. Nair V.A., Suni M.M., Sreekumar K. *Catalytic studies on polymer supported metal complexes*. J. Polym. Materials. 2003. Vol. 20, № 3. P. 267-272.
124. Nair V.A., Suni M.M. *Catalytic effects of poly(methyl methacrylate)-supported β -diketone-linked palladium complexes in olefin oxidation*. J. Chem. Sci. 2002. Vol. 114. № 5. P. 481-486. DOI: 10.1007/BF02704191
125. Nair V.A., Sreekumar K. *Catalytic activity of polymer metal complexes in oxidation reactions*. J. Polym. Materials. 2002. Vol.19, № 3. P. 265-271.
126. Nair V.A., Suni M.M., Sreekumar K. *Heterogeneous catalysts for aromatic coupling and substitution reactions*. Reactive & Functional Polym. 2003. Vol. 57, № 1. P. 33-40. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2003.07.002
127. Li Xiaohu, Lu Yun, Lin Sicong. *Synthetic and catalytic property studies on silica supported bis(acetylacetonato) cobalt (II) complexes*. Chin. J. Polym. Chem. 1992. Vol. 10, № 3. P. 210-217.
128. Kannan P., Kaliyappan T. *Studies on Poly(2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophenone)-Metal Complexes*. J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 60, № P. 947-953.
129. Kaliyappan T., Swaminathan C.S., Kannan P. *Synthesis and characterization of a new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes*. Polymer. 1996. Vol. 37, № 13. P. 2865-2869.
130. Chapin E.C., Twohig E.F., Keys L.D., Gorski K.U. *The preparation and properties of chelates of transition metal ions with the homopolymers and copolymers of p-vinylbenzoylacetone*. J. Appl. Polym. Sci. 1982. Vol.27, № 3. P.811-820.
131. Huang S.J., Wang I.F. *A hydrogen-bonding ring-containing polymer: poly(enol-ketone) and its interaction with metal ions*. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. Vol. 24, № 2. P. 320-321.
132. Nesbitt, S.L., Emerson J. A., Bell, J. *Evaluation of β -diketone-containing polymeric coupling agents for enhancing the adhesion of epoxy to aluminium*. J. Adhes. 2000. Vol. 72, № 3-4. P. 245-268. DOI:10.1080/00218460008029285
133. Wasiak W., Rykowska I. *Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. IV. Silica surfaces modified with Co(II) and Ni(II) complexes*. J. Chromatogr. A. 1996. Vol. 723. № 2. P. 313-324. DOI:10.1016/0021-9673(95)00872-1

134. Wasiak W. *Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. I. Alkenes*. J. Chromatogr. 1991. Vol. 547, № 1-2. P. 259-268. DOI:10.1016/S0021-9673(01)88649-0
135. Золотарева Н.В., Семенов В.В. *β -Дикетоны и их производные в золь-гель процессах*. Успехи химии. 2013. Т.82, № 10. С. 964-987.
136. Трунова Е.К., Железнова Л.И., Герасимчук А.И., Бережницкая А.С. *Металлокомплексы β -дикетонов как базовые компоненты нанокомпозитных систем*. Укр. хим. журн. 2015. Т.81, № 11. С. 39-56.
137. Kickelbick G., Holzinger D. *Preparation of Particulate Core-Shell Metal Oxide-Polymer Nanocomposites by a Sol-Gel Approach*. Symposium EE – Organic/Inorganic Hybrid Materials. 2004. Vol. 847. P. EE5.3.1-EE5.3.11. DOI:10.1557/PROC-847-EE5.3
138. Киця А., Базиляк Л., Медведевських Ю. *Адсорбовані β -дикетонати перехідних металів як ініціатори полімеризації «від поверхні»*. Праці НТШ. Хем. Біохем. 2010. Т. 25. С. 71-81.
139. Kohri M. *Development of environmentally-friendly preparation and surface-modification of polymer particles by enzymatic polymerization*. Kobunshi Ronbunshu. 2013. Vol. 70, № 8. P. 386-397. DOI:10.1295/koron.70.386
140. Xu Jianxiong, Wang Da, Li Na, Zhang Yaoyao, Zhang Wangqing, Sun Pingchuan. *Covalent Assembly of Hierarchical Particles by Efficient Coupling of β -Diketones and Benzyl Chloride*. Macromol. Rapid. Commun. 2011. Vol. 32, № 23. P. 1916-1920. DOI: 10.1002/marc.201100448
141. Zhao J., Zhao T., Qui K. *Graft polymerization of acrylamide onto homopolymer of 5-methyl-5-hexen-2,4-dione initiating by ceric ion*. Chin. J. Polym. Chem. 1997. Vol. 15, № 1. P. 50-56.
142. Qui K., Zhao J., Dong J. *Radical polymerization and graft polymerization with ceric ion and 3-phenylmethyl-2,4-pentanedione system*. Polym. Bull. 1994. Vol. 32, № 5-6. P. 581-588. DOI: 10.1007/BF00973905
143. Padma N.L., Gangadhar S. J. *Grafting Vinyl Monomers onto Wool Fibres: X. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Wool Using Acetylacetonato Complex of Manganese (III)*. Macromol. Sci. Chem, A. 1981. Vol. 16, № 7. P. 1309-1322.
144. Меш А.И., Иванчев С.С., Ratzsch M., Хайкин С.Я., Reichelt N., Федорова Н.К. *Особенности прививочной полимеризации виниловых мономеров к*

- полипропилену в присутствии ацетилацетонатов переменной валентности. Высокомолек. соединения. Серия Б. 2001.—Т. 43, № 9. С.1591–1594.
145. Shashadhar S., Gangadhar S., Padma N. L. *Grafting vinyl monomers onto wool fibers: Graft copolymerization of methyl methacrylate onto wool fibers using vanadyl acetyl acetate complex*. J. Appl. Polym. Sci. 1984. Vol. 29, № 6. P. 2007-2015. DOI: 10.1002/app.1984.070290609
 146. Shashadhar S., Gangadhar S., Padma N. L. *Grafting Vinyl Monomers onto Silk Fibres: Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Silk Using the Vanadyl Acetylacetate Complex*. J. Macromol. Sci., A. Chem. 1984. Vol. 29, № 6-7. P. 725-738. DOI: 10.1080/00222338408077236
 147. Kiryakova D., Mihaleva S., Atanassova A. *Effect of Metal Acetylacetonates on the Photooxidative Destruction of High Density Polyethylene*. Mater. Res. 2016. Vol. 19, № 4. P. 901-907. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0516
 148. McNeill I.C., Liggat J.J. *The Effect of Metal Acetylacetonates on the Thermal Degradation of poly(methyl methacrylate) I. Cobalt (III) Acetylacetonate*. Polym. Degr. and Stab. 1990. Vol. 29, № 1. P. 93-108. DOI:10.1016/0141-3910(90)90024-2
 149. McNeill I.C., Liggat J.J. *The effect of metal acetylacetonates on the thermal degradation of Poly(Methyl Methacrylate):Part II - Manganese (III) acetylacetonate*. Polym. Degr. and Stab. 1992. Vol. 37, № 1. P. 25-32. DOI: 10.1016/0141-3910(2)90088-M.
 150. Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Крюк Т.В., Николаевский А.Н. *Влияние ацетилацетонатов металлов на критическую концентрацию фенольных антиоксидантов в составе эпоксидных полимеров*. Вісник КНУ. Хімія. 2003. Вип. 39-40. С. 41-42.
 151. Цыганова Е.И., Дягилева Л.М. *Реакционная способность β -дикетонатов металлов в реакции термораспада*. Успехи химии. 1996. Т.65, № 4. С. 334-349.
 152. Aromi G., Gamez P., Reedijk J. *Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metallocusters*. Coordin. Chem. Rev. 2008. Vol. 252, № 8-9. P. 964-989. DOI:10.1016/j.ccr.2007.07.008
 153. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. *The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes*. Coordin. Chem. Rev. 2009. Vol. 253, № 7-8. P. 1099-1201. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.07.013

154. Бухтияров К.К., Крисс Е.Е., Швец Д.И. *Влияние β -дикетонатов металлов на процессы радиационно-химического структурирования полимерных композиций*. Укр. хим. журн. 1982. Т.48, №2. С.206-210.
155. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я. *Комплексообразование β -дикетонатов $Fe(3+)$, $Cu(2+)$, $Cr(3+)$ с полиуретаном и полиметилметакрилатом в полу-взаимопроникающих сетках и его влияние на происходящее в них фазовое разделение*. Высокомолек. соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 4. С.616–623.
156. Мешкова С.Б., Кирияк А.В., Топилова З.М., Левшов С.М. *Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений*. Весник ХНУ. Хімія. 2008. № 820. Вип. 16(39). С. 59-75.
157. Bochkarev L.N., Safronova, A.V., Basova G.V. *β -Diketonate heteroligand complex of terbium and polymer material on its basis. synthesis, photo-, and electroluminescent properties*. Rus. J. Gen. Chem. 2010, Vol. 80, № 4. P. 695-698. DOI:10.1134/S107036321004002X
158. Wang L.-H., Wang W., Zhang W.-G., E-T. Kang, Huand W. *Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu(III) – acrylate – β -diketonate complex monomers and methyl methacrylate*. Chem. Mater. 2000. Vol. 12, № 8. P. 2212-2218. DOI: 10.1021/cm000158i
159. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Назаренко Н.А., Волошановский И.С., Малинка Е.В. *Усиление люминесценции β -дикетонатов европия (III) в ряду: β -дикетоны – их ненасыщенные аналоги – сополимеры*. Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, № 7. С. 754-759.
160. Sun Y., Yang B., Guo G. Liu Y. Zhao G. *Controlled Formation of Sm(III) Doping Polymer Thin Films Based on a New Macroligand with β -Diketonate*. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2011. Vol. 21, № 3. P. 395-399. DOI:10.1007/s10904-011-9502-x
161. Zaharieva J., Milanova M., Todorovsky D. *Poly(methylmethacrylate) as immobilization matrix for europium β -diketonates-Morphology and fluorescent properties*. Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257, № 15. P. 6858-6866. DOI:10.1016/j.apsusc.2011.03.019
162. Yu C., Zhang Z., Liu L., Feng W., Lu X, Wong W.-K., Jones R.A. *Near-infrared (NIR) luminescent PMMA-based hybrid materials doped with Ln- β -diketonate (Ln =*

- Nd or Yb) complexes. Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 49. P. 30-33. DOI:10.1016/j.inoche.2014.09.008*
163. Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O. Lemenovskii D.A. *Optical properties of europium(III) β -diketonate/polymer-doped systems using supercritical carbon dioxide. J. Lumin. 2013. Vol. 134, P. 339-344. DOI:10.1016/j.jlumin.2012.08.024*
164. Лобко Є.В., Козак Н.В., Мешкова С.Б., Топилова З.М., Клепко В.В. *Фотолюмінесценція поліуретанів, модифікованих хелатними сполуками три- та чотирикоординованого європію (3+). Полімерний журнал. 2010. Т.32, № 8. С. 410-415.*
165. Li Qiu-Ping, Yan Bing. *Novel luminescent hybrids by incorporating rare earth β -diketonates into polymers through ion pairing with an imidazolium counter ion. Photochem. & Photobiolog. Sci. 2013. Vol. 12, № 9. P. 1628-1635. DOI:10.1039/c3pp50066g*
166. Khalil G.E., Lau K., Phelan G.D., Carlson B., Gouterman M. Callis J.B., Dalton L.R. *Europium beta-diketonate temperature sensors: effects of ligands, matrix, and concentration. Rev. Sci. Instr. 2004. Vol. 75, № 1. P. 192-206. DOI:10.1063/1.1632997*
167. Kido J., Okamoto Y. *Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. Chem. Rev. 2002. Vol. 102, № 6. P. 2357-2368. DOI:10.1021/cr010448y*
168. Adadurov A.F., Zhmurin P.N., Lebedev V.N., Kovalenko V.N. *Fluorescence and Judd-Ofelt analysis of phenyl-containing europium chelate complexes in polystyrene. Funct. Mater. 2010. Т. 17, № 3. P. 315-319.*
169. Мешкова С.Б. Топилова З.М., Герасименко Г.И. *Полиметилметакрилат – сорбент для ефективного извлечения лантанидов из растворов и высокочувствительного люминесцентного определения европия и тербия в водах. Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 1. С. 65-71.*
170. Maurya R.C., Malik B.A., Mir J.M., Vishwakarma P.K., Rajak D.K., Jain N. *Mixed-ligand cobalt(II) complexes of bioinorganic and medicinal relevance, involving dehydroacetic acid and β -diketones: Their synthesis, hyphenated experimental-DFT, thermal and bactericidal facets. J. Molecul. Struct. 2015. Vol. 1099. P. 266-285. DOI:10.1016/j.molstruc.2015.06.019*
171. Pramanik H.A.R., Paul P.C., Mondal P., Bhattacharjee C.R. *Mixed ligand complexes of cobalt(III) and iron(III) containing N2O2-chelating Schiff base:*

- Synthesis, characterisation, antimicrobial activity, antioxidant and DFT study.* J. Molecul. Struct. 2015. Vol. 1100. P. 496-505. DOI:10.1016/j.molstruc.2015.07.076.
172. Verma P.N., Juneja H.D. *Antibacterial screening of some novel metal β -diketonates.* J. Pharm. Res. & Clinic. Pract. 2012. Vol. 2, № 3. P. 6-12.
 173. Xu S.-P., Li T.-J., Xu G., Pei Y. *Microwave solid phase synthesis, characterization and antimicrobial activities of mononuclear cobalt(II) complex with 4-chloro-benzoic acid 4-[3-(4-chloro-phenyl)-3-hydroxy-acryloyl]-3-hydroxy-phenyl ester.* As. J. Chem. 2013. Vol. 25, № 11. P. 6105-6108. DOI:10.14233/ajchem.2013.14269
 174. Verma P.N., Sheikh J.I., Juneja H.D. *Synthesis of β -diketone and its metal complexes.* World Appl. Sci. J. (2011), Vol. 14, № 8. P 1154-1157.
 175. Vaibhav N.P., Balasaheb R.A. *Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)-acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one.* J. Serb. Chem. Soc. 2011. Vol. 76, № 9. P. 1237–1246. DOI:10.2298/JSC100531108P
 176. Nasimov Kh. M., Nosirova R.N., Alekseevski V.A. *Using of beta-diketone adducts in the role of catalysts and medical products.* Abstracts of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22-26, 2004. P. INOR-478.
 177. Lord R.M., Mannion J.J., Hebden A.J., Nako A.E., Crossley B.D., McMullon M.W., Janeway F.D., Phillips R.M., McGowan P.C. *Mechanistic and cytotoxicity studies of group IV β -diketonate complexes.* ChemMedChem. Commun. 2014. Vol. 9, № 6. P.1136-1139. DOI: 10.1002/cmdc.201402019
 178. Deepthi T.V., Venugopalan P. *Synthesis, characterization and biological studies on Ni (II) and Cu (II) complexes of two novel α,β -unsaturated 1,3-diketones related to curcuminoids.* Inorg. Chim. Acta. 2016. Vol. 450. P.243-250. DOI:10.1016/j.ica.2016.05.045
 179. Prabhu N.S., Sanjiv S. *Insecticidal activity of some penta- and hexa-coordinated heterocyclic β -diketone derivatives of diorganotin(IV) against the stored product pest Rhizopertha (Coleoptera: Bostrichidae).* Appl. Organomet. Chem. 1989. Vol. 3, № 3. P. 203-281. DOI:10.1002/aoc.590030312
 180. Yiase, S.G., Adejo, S.O., Iningev, S. T. *Manganese (II) and Cobalt (II) Acetylacetonates as Antimicrobial Agents.* Nigerian Annals of Pure and Applied Sciences. 2019. V.1, № 1. P. 176-185.

181. Вацулик П. *Химия мономеров*. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 735 с.
182. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туис Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. М.: Издательство иностранной литературы, 1958. 251 с.
183. Анисимов Ю.Н., Галибей В.И., Иванченко П.А. *Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования*. К: Вища школа, 1987. 159 с.
184. Скопенко В.В. Зуб В.Я. *Координаційна хімія. Практикум*. К.: Київський університет, 2002. 332 с.
185. Мовчан Т.И., Старикова А.Г., Ивлева И.Н., Волошановский И.С., Помогайло А.Д. *Комплексные соединения переходных металлов на основе метакроилацетона*. Изв. РАН, Серия хим. 1992. № 3. С.694-699.
186. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А. *Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными β -дикетонатами*. Укр. хім. журн. 2001. Т.67, № 5. С. 5-10.
187. Багдасарьян Х. С. *Теория радикальной полимеризации*. М.: Наука, 1966. 300 с.
188. Иванчев С.С. *Новые представления о реакции инициирования радикальной полимеризации в гомогенных и гетерогенных системах*. Высокомолек. соединения. Серия А. 1978. Т. 20, № 9. С. 1923–1941.
189. Рабек Я. *Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Ч.1*. Пер. с англ. М.:Мир, 1983. 384 с.
190. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. *Справочник по химии полимеров*. К.: Наукова думка, 1971. 536 с.
191. Ramakrishnan L., Sivaprakasam K. *Synthesis and characterization of branched polymers by a free radical approach using a novel 'macroiniferter'* Polymer. 2005. V. 46, №15. P.5506-5513. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.04.078
192. Zimm B.H, Stockmayer W.H. *The dimensions of chain molecules containing branches and rings*. J. Chem. Phys. 1949. V.17, № 12. P.1301-1314. DOI: 10.1063/1.1747157
193. Павлова С.С., Журавлева И.В., Толчинский Т.И. *Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений*. М.: Химия, 1983. 117 с.
194. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. Киев: Наукова думка, 1982. 296 с.

195. Vonk C.G. *FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data*. Geleen. DSM, 1974. 84p.
196. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов*. Киев : Наукова думка, 1989. 256 с.
197. 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*. Вопросы хим. и хим.технологии. 2007. № 1. С.89-92.
198. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н. *Винил- β -дикетонаты кобальта (II) - полифункциональные компоненты радикальной полимеризации*. Вопросы хим. и хим. технологии. 2003. № 6. С.111-115.
199. 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.
200. Днепровский А.С., Темникова Т.И. *Теоретические основы органической химии*. Л.: Химия, 1991. - 560 с.
201. 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.
202. Зуб В.Я., Бережницкая А.С., Савченко И.А., Волошановский И.С., Мазуренко Е.А., Шевченко О.В. *Синтез и полимеризация непредельных β -дикетонатов кобальта*. Коорд. химия. 2004. Т.30, № 10. С.753-757.
203. Шапкин Н.П., Разов В.И., Кучма А.С., Реутов В.А., Жильцов А.А., Свистунов Г.М., Одинцов В.Т. *β -Дикетонаты металлов*. Владивосток: Изд-во Дальневосточного ун-та. 1990. С.55-62.
204. Бербат Т.И., Шевченко О.В. Волошановский И.С. *Медные комплексы винил- β -дикетонов в процессах радикальной полимеризации*. Вісник ОНУ. Хімія. 2005. Т. 10, № 1. С. 64-71.
205. Kuznetsova N.V., Kabanova L.V., Grishin D.F. *Zinc-Containing Polymers and Their Latexes: Structure and Properties*. Colloid J. 2002. V.64, № 2. P.160-165. DOI: 10.1023/A:1015292625353.

206. Irving H., Williams R.J.P. *The Stability of Transition-metal Complexes*. J. Chem. Soc. 1953. P. 3192-3210. DOI: 10.1039/JR9530003192
207. 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. 2006. Т. 11, № 1-2. С. 106-111.
208. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. *Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, иницированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 18-25. DOI: 10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972
209. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницированной метакрилоилацетонатом кобальта (II)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 2. С. 49-56. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367
210. 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.
211. Тюдеш Ф. *Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов*. М.: Мир. 1966. 148с.
212. 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.
213. Райхардт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. М.:Мир. 1991. 763 с.
214. 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.
215. Рашитова Г.В. *Взаимодействие пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов*: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.03. Уфа, 2007. 24 с.
216. Волошановский И.С., Саид А.М., Мазуренко Г.А. *Исследование комплексообразования трифторацетилацетоната железа (III) с бензоил-*

- пероксидом в растворителях и мономерях. Укр. хим. журн. 1999. Т.65, № 7-8. С.8-11.
217. Волошановский И.С. *Термическая устойчивость систем пентадионат-2,4 – металл – бензоилпероксид*. Укр. хим. журн. 1998. Т.64, № 2. С.92-98.
218. Saeid A.M., Voloshanovsky I.S., Nizelsky Yu.M. *Investigation of polymerization of vinylacetate and methylmethacrylate initiated by the Fe (III) trifluoroacetylacetonate + benzoylperoxide system*. Фізика конденсов. високомолекул. систем (Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету). 1999. № 7. С.21-25.
219. Волошановский И.С. *Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами β -дикетонаты – бензоилпероксид*. Укр. хим. журн. 2000. Т.66, № 2. С.44-48.
220. 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.
221. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. *Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 19. Сополимеризация акрилатов переходных металлов*. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 352-357.
222. Shevchenko O., Schastlyvets A., Burenkova K., Voloshanovsky I. *Synthesis and initiating activity Co(II)-Mn(II) bimetallic macroinitiators of β -diketonate type*. Chemistry & Chem.Technology. 2015. Vol. 9, № 4. P.453-458.
223. 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.
224. Voloshanovsky I., Shevchenko O., Schastlyvets A., Burenkova K. *Synthesis of heterometal copolymer complexes with fragments of Mn(II) and Zn(II) β -diketonates*. Chemistry & Chem.Technology. 2014. Vol. 8, № 3. P.317-321.
225. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. *Справочник по неорганической химии*. М.: Химия, 1987. 320 с.

226. Иванчев С.С., Жеребин Ю.Л. *Радикальная полимеризация стирола с участием макромолекул в реакции инициирования*. Высокомолек. соединения. Серия А. 1974. Т. 16, № 4. С.829–834.
227. *Энциклопедия полимеров*. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т.2. С.582.
228. Домарева Н.М., Жербин Ю.Л., Иванчев С.С. *Передача цепи на полимер при полимеризации стирола, инициированной олигоперекисными соединениями*. Высокомолек. соединения. Серия Б. 1974. Т. 16, №2. С.117–120.
229. Иванчев С.С. *Полифункциональные компоненты при радикальной полимеризации и получение полимерных композиций*. Успехи химии. 1991. Т.60. № 7. С.1368-1390.
230. Иванчев С.С., Будтов В.П., Романцова О.М. *Синтез гребнеобразного полистирола и свойства его разбавленных растворов*. Высокомолек. соединения. Серия А. 1976. Т. 18, № 5. С. 1005- 1011.
231. Будтов В.П., Иванчев С.С., Беляев В.М. *Параметры разветвленности гребнеобразного полистирола, полученного на полиперекисном инициаторе*. Высокомолек. соединения. Серия А. 1976. Т. 18, № 10. С.2328-2332.
232. 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.
233. 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.
234. 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.
235. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Новые макроинициаторы с β-дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата*. Высокомолек. соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 9. С. 1573- 1578.
236. Иванова Н.Г., Иванчев С.С., Домарева Н.М. *Влияние условий синтеза на состав и композиционную неоднородность поли-(стирол-блок-метилметакрилатов), получаемых радикальной полимеризацией, инициированной*

- полифункциональными перекисными инициаторами. Высокомолек. соединения. Серия А. 1976. Т. 18, № 12. С. 2788- 2792.
237. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Абдудгалимова А.У., Гарифуллина Р.Н., Прокудина Е.М., Спивак С.И., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. *Кинетическая неоднородность в комплекснорадикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых иницилирующих систем.* Высокомолек. соединения. Серия А. 2004. Т. 46, № 8. С. 1305- 1311.
238. 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.
239. 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.
240. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бутова Т.Д., Манаева Т.И. *Синтез сополимеров непредельных β-дикетонов со стиролом и метилметакрилатом.* Журн. прикл. химии. 2003. Т.76, № 2. С.279-283.
241. Masuda S., Minagawa K. *Tautomers as monomers and initiators.* Prog. Polym. Sci. 1996. V.21. P. 557-591.
242. Tayyari S.F., Milani-nejad F. *Vibrational assignment of acetylacetone.* Spectrochimica Acta. Part A. 2000. V.56, № 14. P. 2679–2691. DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00304-8.
243. Беллами Л. *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул.* М.: Мир, 1971. 318 с.
244. Abood N.A., Ajam A.F. *Infrared Study of Keto-Enol Equilibrium of Acetylacetone, Benzoylacetone and Dibenzoylmethane in Various Organic Solventes.* J. Chem. Soc. Pak. 1985. V. 7, № 1. P. 3985-3991.
245. Кольцов А.И., Игнатьев Ю.А., Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. *О внутрixelатной енол-енольной таутомерии β-дикетонов.* Журн. орг. химии. 1976. Т.12, № 9. С. 2036-2037.
246. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. *Advanced inorganic chemistry.* A Wiley-Interscience publication, 1999, part 3, 17.F. (Co).

247. Березин Б.Д. *Реакционная способность сольватоккомплексов солей переходных металлов*. Успехи химии. 1991. Т.60, № 9. С. 1946-1968.
248. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Голубчиков О.А., Березин Б.Д. *Состояние солей переходных металлов в ДМФА и их координационные свойства в реакции с порфиринами*. Коорд. химия. 1993. Т. 19, № 8. С. 630-633.
249. Ключева М.Е., Репина Н.В., Чижова Н.В., Березин Б.Д. *Комплексообразование окта(бромфенил)тетразапорфина с солями марганца(II) в диметилформамиде и пиридине*. Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 1. С. 22-27.
250. Буренкова К.В., Шевченко О.В., Лисенко А.Д. *Вплив деяких чинників на хелатоутворення 5-метил-5-гексен-2,4-діону, іммобілізованого на поліметилметакрилатній матриці*. Тези доповідей XIV Української конф. з високомолекулярних сполук. Київ, 15 – 18 жовтня 2018. С. 327-329.
251. Платэ Н.А., Барабанов В.А., Давыдова С.Л. *О кето-енольной таутомерии в макромолекулярных β -кетоефирах*. Высокомолек. соединения. Серия Б. 1970. Т. 12, № 6. С.403–404.
252. Слоним И.Я., Любимов А.Н. *Ядерный магнитный резонанс в полимерах*. М.: Химия, 1966. 340 с.
253. Bovey F. A., Tiers G. *Polymer NMR spectroscopy. II. The high resolution spectra of methyl methacrylate polymers prepared with free radical and anionic initiators*. J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. 1960. Vol. 44, № 143. P. 173–182. DOI: 10.1002/pol.1960.1204414315
254. Помогайло А.Д. *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*. М.: Наука, 1988. 303 с.
255. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Синтез макрохелатов с β -дикетонатными фрагментами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2009. Т.14, № 4. С. 119-126.
256. Щедрин В.П., Денисов Е.Т. *Реакции перекисных радикалов с ацетил-ацетонатом Со(II)*. Изв. АН СССР, серия хим. 1967. №7. С. 1428-1431.
257. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Комплексообразование-способ синтеза макроинициаторов, содержащих в цепи фрагменты β -дикетоната кобальта*. Вопросы химии и хим. технологии. 2010. № 5. С.31-34.
258. 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.

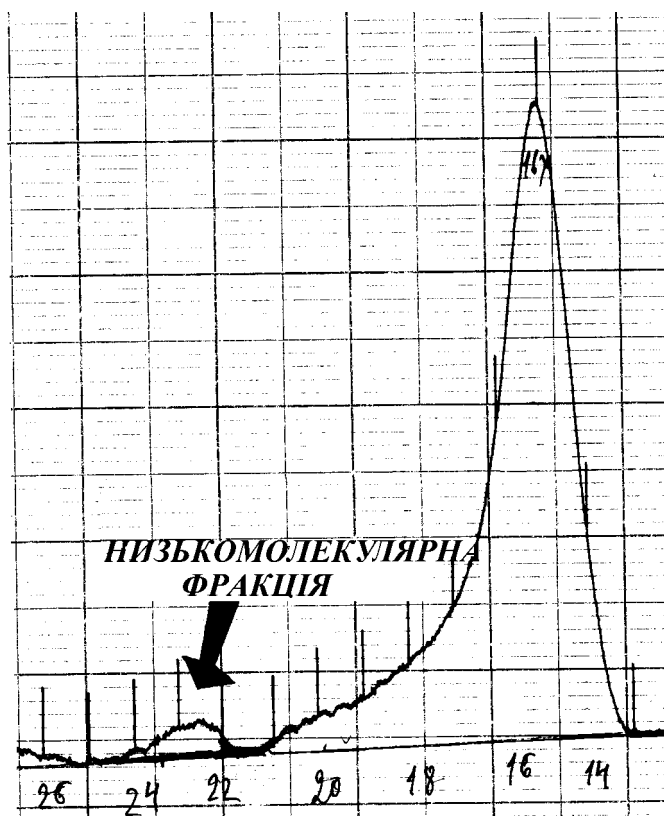
259. Берштейн В.А., Егоров В.М. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров*. Л.: Химия, - 1990 – 256с.
260. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. *Компьютерное материаловедение полимеров. Ч. I. Атомно-молекулярный уровень*. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
261. Семенычева Л.Л., Артемов А.Н., Мойкин А.А., Маткивская Ю.О. *Синтез сополимеров стирола и его аналогов компенсационным способом*. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Химия. 2016. Т.8, № 2. С. 5–14. DOI: 10.14529/chem160201
262. Гераськина Е.В., Мойкин А.А., Семенычева Л.Л. *Некоторые особенности компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилбутило-вого эфира в кипящем мономере*. Вестник Казанского технологического университета. 2015 Т.18, № 4. С. 28-31.
263. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В., Солонченко О.В. *Оптимизация метода синтеза макрохелатов, содержащих β -дикетонатные фрагменты*. VI Polish-Ukrainian scientific conference “Polymers of special applications”. Abstracts. Dnepropetrovsk, Ukraine. 2010.- P.25.
264. Charette J., Teyssie P. *Structural dependence of absorption spectra of β -diketone chelates—I. Infra-red*. Spectrochimica Acta. 1960. V.16, № 6. P. 689-695.
265. Кидд Р.Г. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса металло-органических соединений*. Успехи химии. 1973. Т.42, № 11.С. 1943-1975.
266. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. *Химия и физика полимеров*. М.: Химия, 1989. 431 с.
267. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Счастливцев А.С. *Синтез сополимерных гетерометаллических макрохелатов*. VI Polish-Ukrainian scientific conference “Polymers of special applications”. Abstracts. Dnepropetrovsk, Ukraine. 2010. P.26.
268. 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. 2014. P. 20.
269. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. *Rare earths: jewels for functional materials of the future*. New J. Chem. 2011. Vol. 35, № 6. P. 1165-1176. DOI: 10.1039/C0NJ00969E
270. Chen F., Bian Z., Huang C. *Progresses in electroluminescence based on europium (III) complexes*. J. Rare earths. 2009. Vol. 27, № 3. P. 345-355. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)00003-9

271. Zheng Y., Lin J., Liang Y., Lin Q., Yu Y., Guo Ch., Wang S., Zhang H. *A novel terbium (III) beta-diketonate complex as thin film for optical device application*. Mater. Lett. 2002. Vol. 54, № 5-6. P. 424-429. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00604-8
272. Baldo M.A., Lamansky S., Burrows P.E., Thompson M.E., Forrest S.R. *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*. Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75, № 1. P. 4-6. DOI: 10.1063/1.124258
273. Hemmilä I. *Luminescent lanthanide chelates – a way to more sensitive diagnostic methods*. J. Alloys Comp. 1995. Vol. 225, № 1-2. P. 480-485. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07069-5
274. Sá G.F., Malta O.L., Donegá C.M., Simasa A.M., Longoa R.L., Santa-Cruza P.A., Silva E.F. *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*. Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 196, № 1. P. 165-195. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5
275. Wang K., Li R., Cheng Y., Zhu B. *Lanthanides – the future drugs?* Coord. Chem. Rev. 1999. Vol. 190-192. P. 297-308. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00072-7
276. Гранчак В.М., Сахно Т.В., Кучмий С.Я. *Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов*. Теор. и эксперим. химия. 2014. Т. 50, № 1. С. 1-20.
277. 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*. Укр. хим. журн. 2014. Т.80, № 9. С.26-31.
278. Коваленко В.Ю., Шевченко О.В., Мешкова С.Б., Антонович В.П., Дога П.Г., Малинка Е.В. *Люминесценция соединений Eu³⁺ и Tb³⁺ с сополимерами на основе полиметилметакрилата и винил-β-дикетонатов*. Укр. хим. журн. 2017. Т.83, № 9. С. 40-46.
279. 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*. Координац. химия. 2018. Т.44, № 1. С.79-84.
280. Волошановский И.С., Зинченко О.Ю., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. *Бактерицидные свойства полимерных пленок с β-дикетонатными группами по*

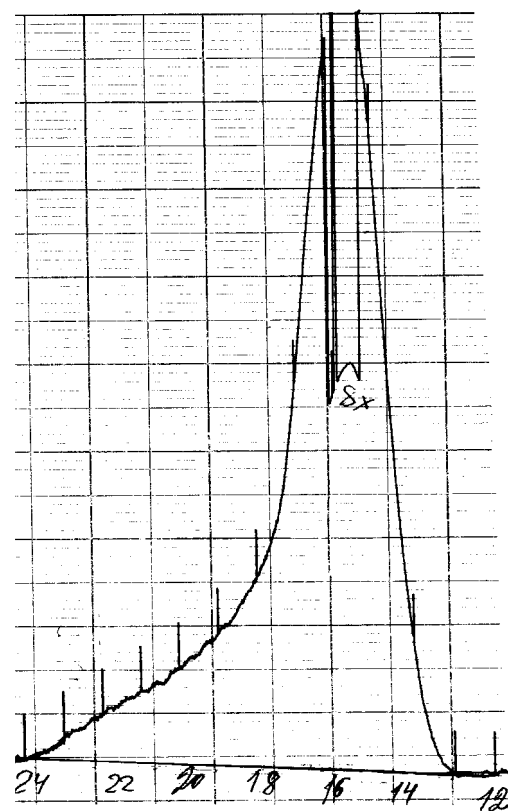
- отношению к граммотрицательным микроорганизмам. Вісник ОНУ. Хімія. 2011. Т. 16, № 4. С. 50-56.
281. Shevchenko O.V., Zinchenko O.Yu., Voloshanovsky I.S., Burenkova K.V. *Effect of some metal β -diketonates on the bactericidal activity of polymer films against gram-positive microorganisms.* Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 4. С. 42-48. DOI:
282. 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. 2015. С. 09.
283. Чернорукова З.Г., Новоспасская Н.Ю., Смирнов В.Ф. *Биологически активные олово- и цинксодержащие сополимеры широкого спектра действия.* Вестник ННГУ. Сер. Химия. 2001. № 1. С.14-18.
284. Voloshanovski I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I. *Thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylates) containing β -diketonate fragments.* Rus. J. Gen. Chem. 2008, Vol. 78, № 7. P. 1398-1401. DOI: 10.1134/S1070363208070190
285. 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
286. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А., Волошановский И.С., Белов Г.П., Помогайло А.Д. *Термическая устойчивость метакроилацетонатов и полиметакроилацетонатов переходных металлов.* Известия РАН, сер. химич. 1994. № 1. С. 43-47.
287. 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 растворах.* Вісник ОНУ. Хімія. 2004. Т. 8, № 8. С. 159-168.
288. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В., Куницкая Л.Р., Сыромятников В.Г. *Влияние структуры привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту на их устойчивость к термоокислительной деструкции.* Высокомолекуляр. соединения Сер.А. 2004. Т.46, № 5. С. 839-848.

289. Салимгареева В.Н., Колесов С.В. *Термическая деструкция и стабилизация полиметилметакрилата*. Известия ВУЗов. 2007. Т.50, № 7. С. 3-11.
290. Троицкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.И., Денисова В.Н., Новикова М.А., Лопатин М.А. *Температурные и концентрационные пределы для фуллеренов C_{60} и C_{70} как ингибиторов деструкции полимеров*. Высокомолекуляр. соединения Сер.А. 2004. Т.46, № 9. С. 1541-1548.
291. Крайкин В.А., Ионова И.А., Пузин Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. *Влияние добавок ферроцена на молекулярную массу и термостойкость полиметилметакрилата*. Высокомолекуляр. соединения Сер.А. 2000. Т.42, № 9. С. 1569-1573.
292. Козак Н.В., Мніх Н.В., Косянчук Л.Ф., Нестеренко Г.М., Нізельський Ю.М. *Вплив біс(етилацетоацетату міді(2+)) на рухливість парамагнітного зонда ТЕМПО та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату*. Укр. хім. журнал. 2005. Т. 71, № 7-8. С. 122-127.

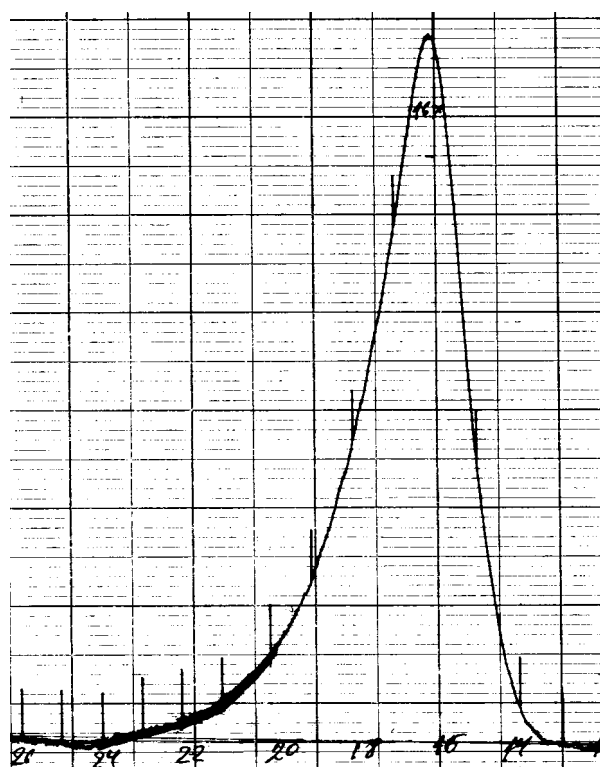
ДОДАТОК А (до 4 розділу)



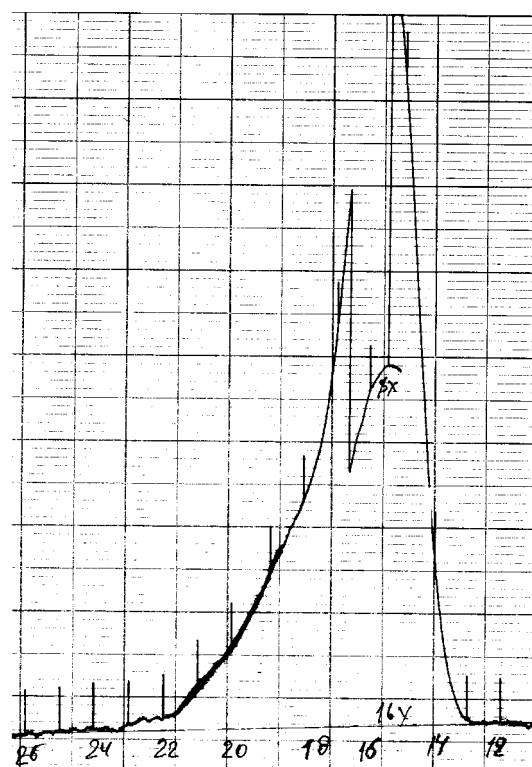
(А)



(Б)



(В)

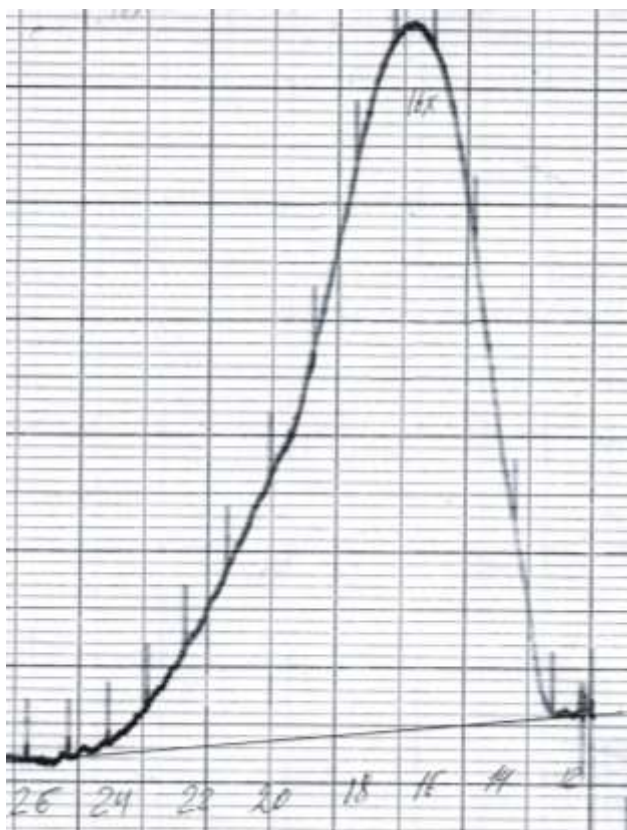


(Г)

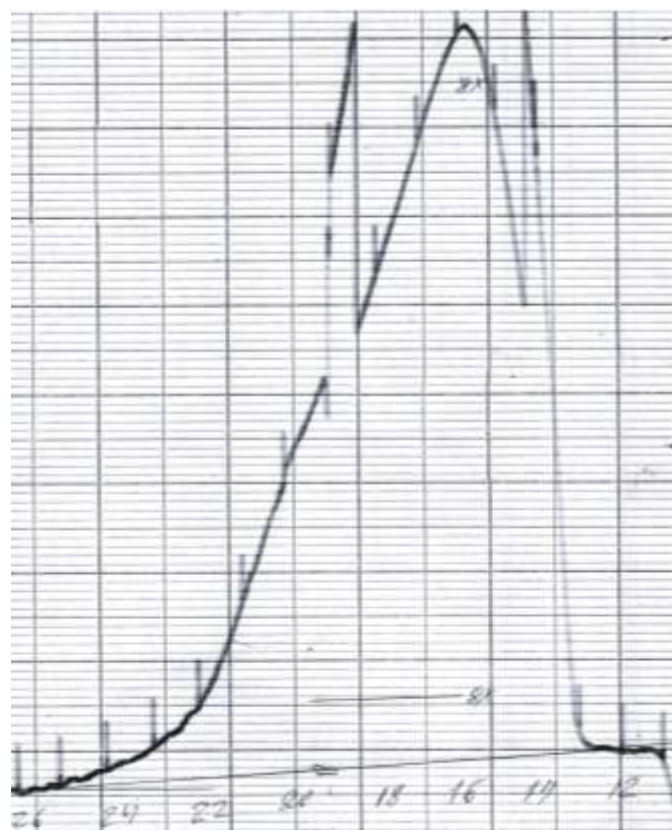
Рис. 1. ГПХ РПММА, синтезованого на основі МІ 3.8-нм.

(А)-I фракція; (Б)-II фракція; (В)-III фракція; (Г)-нефракціонований зразок

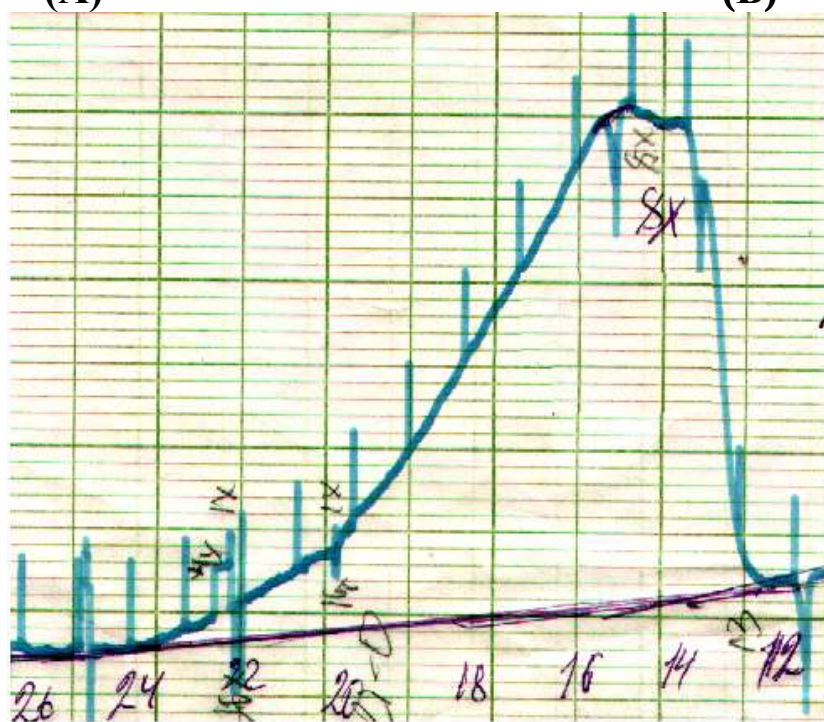
ДОДАТОК А



(A)



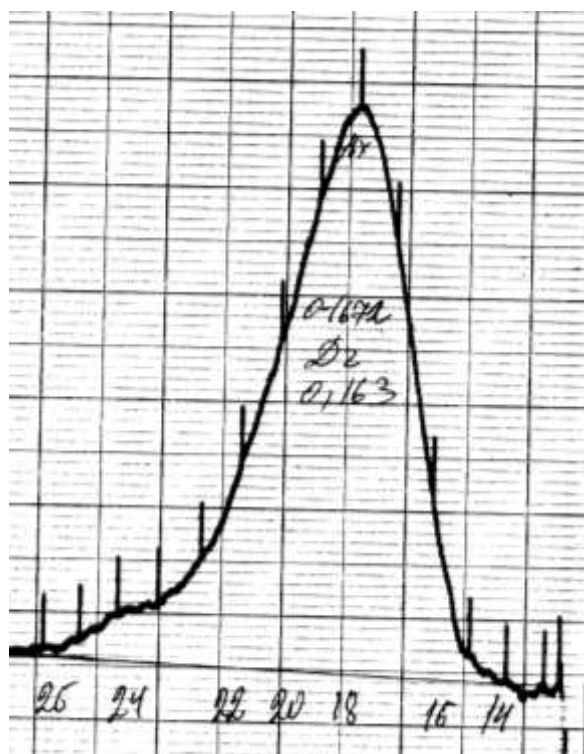
(B)



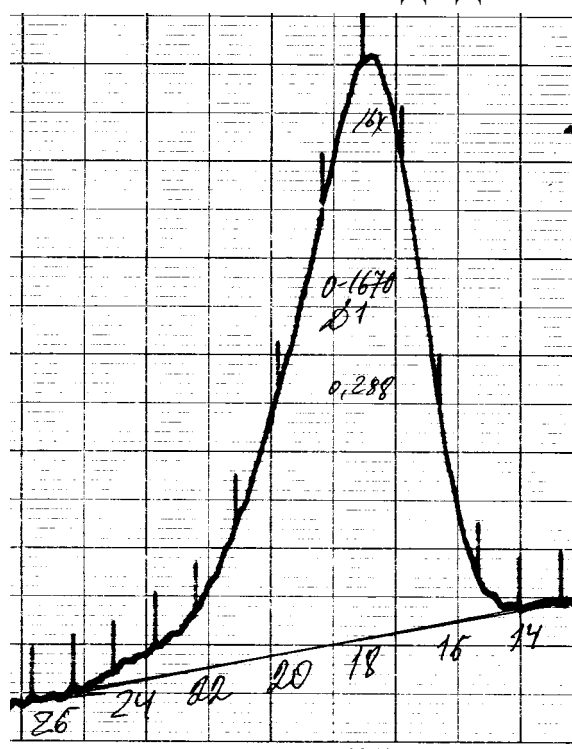
(B)

Рис. 2. ГПХ : (А)-макроініціатор 4.1-нс; (Б)-ПС-блок-ПММА (зразок 4.1-пмма-5) до промивання ацетонітрилом ; (В)- ПС-блок-ПММА (зразок 4.1-пмма-5) після промивання ацетонітрилом.

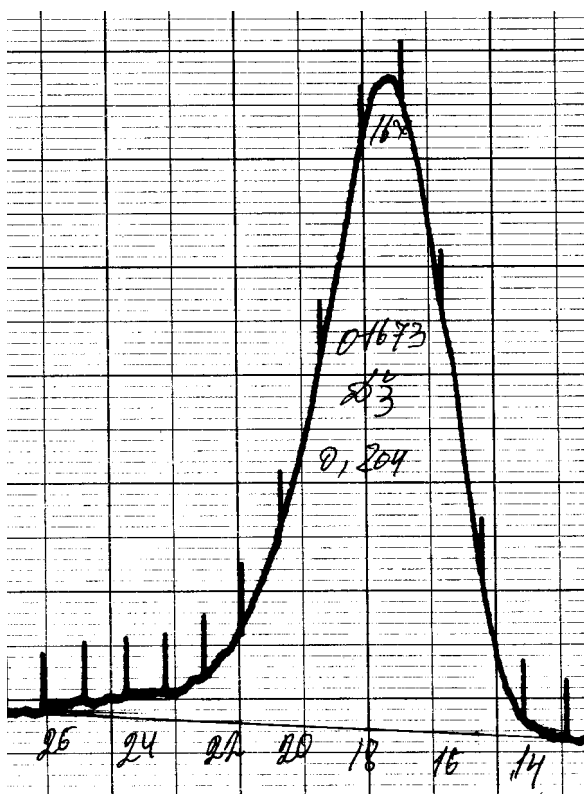
ДОДАТОК А



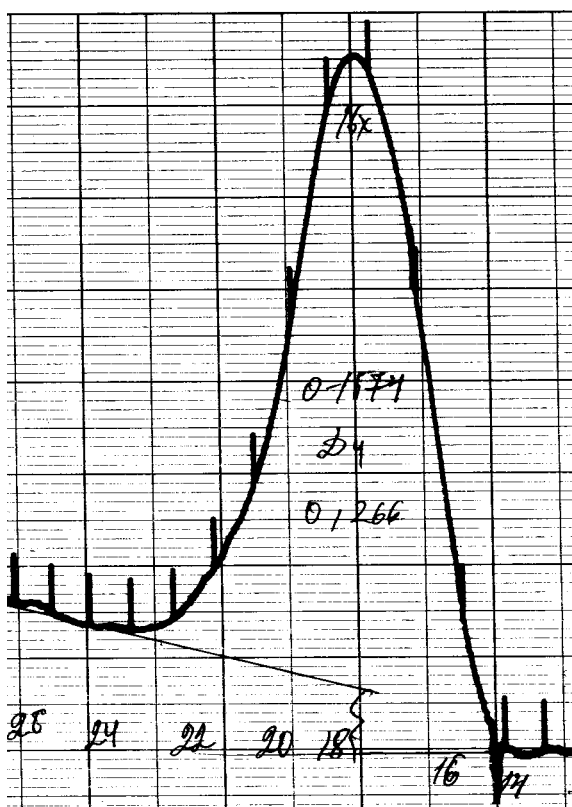
(A)



(B)



(B)



(Г)

Рис.3. ГПХ полістиролів з МГД-Со при конверсії 10 % (А, Б) та 25 % (В, Г) до (А, В) та після (Б, Г) видалення металу.

ДОДАТОК Б (до 5 розділу)

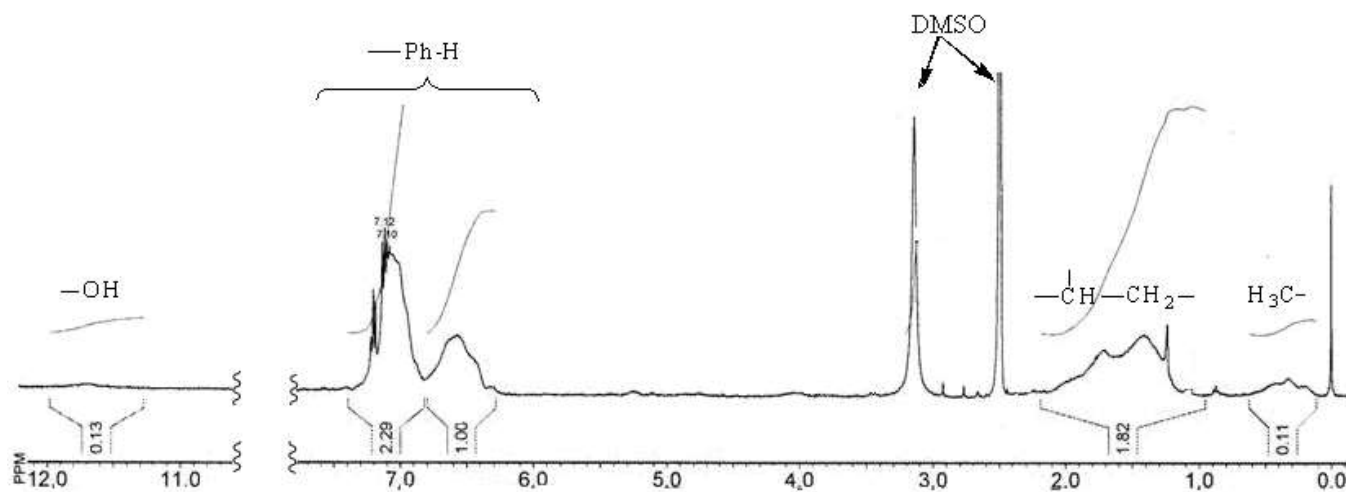


Рис. 1. ^1H ЯМР кополімеру ПС:МГД (1:5).

Ініціатор – ПБ. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 80^\circ\text{C}$. Розчинник DMSO.

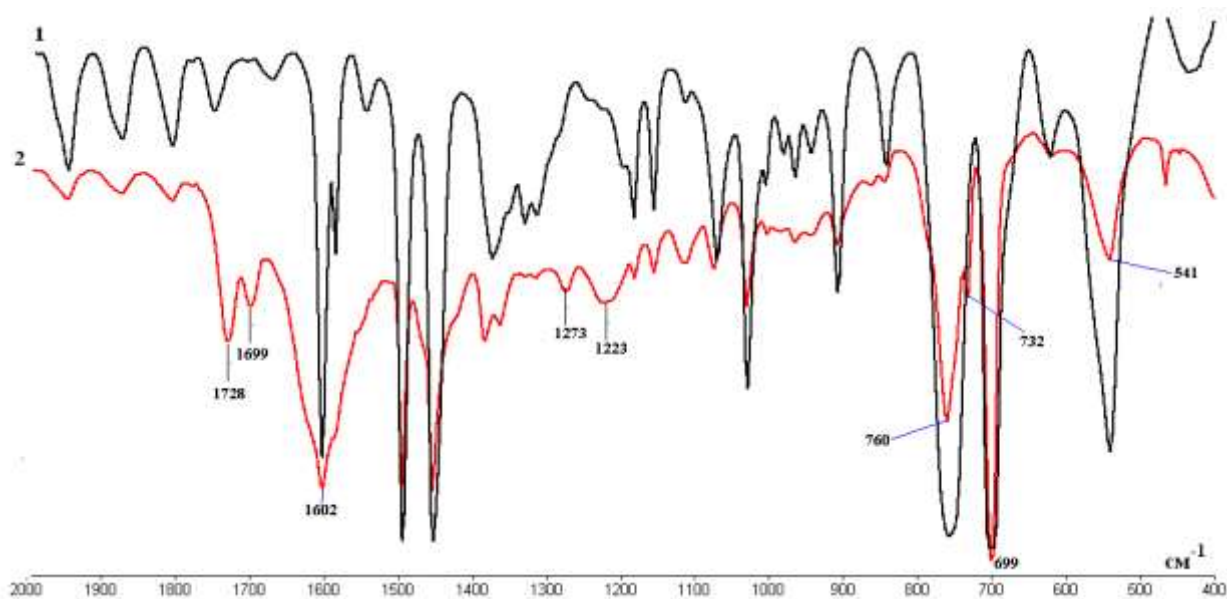


Рис. 2. ІЧ спектр в області $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$:

1- ПС (чорний колір); 2- кополімеру ПС-МГД (1:5) (червоний колір).

Ініціатор – ПБ. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 80^\circ\text{C}$.

ДОДАТОК Б

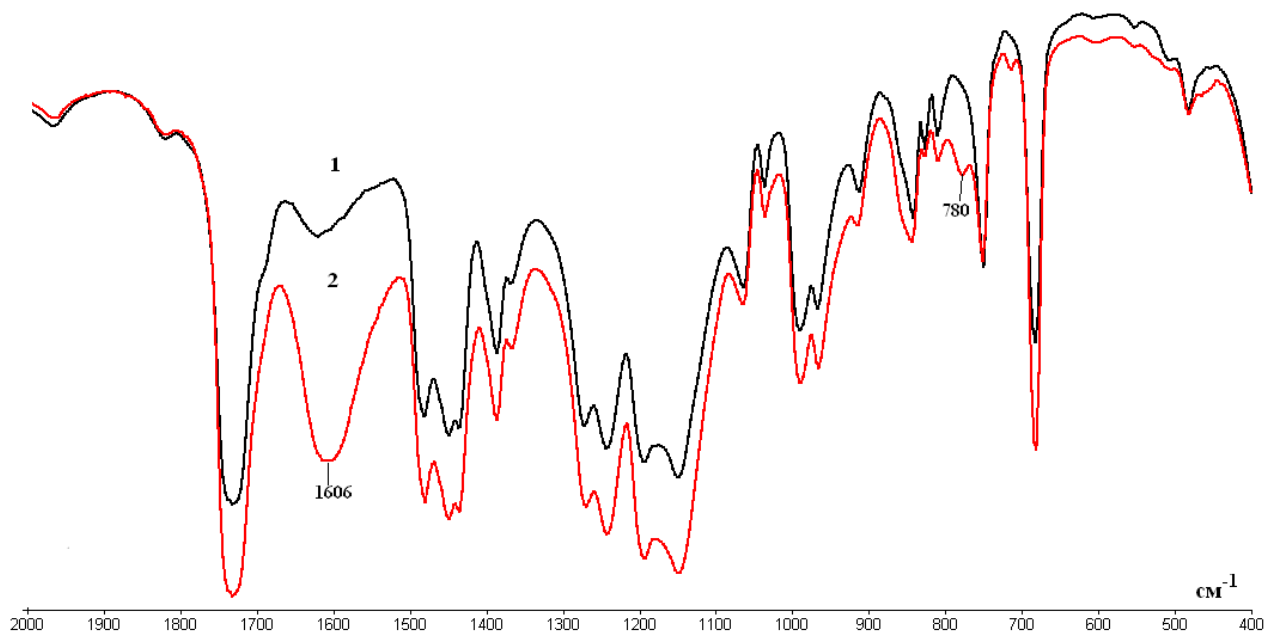


Рис. 3. ІЧ спектр в області 2000-400 cm^{-1} : 1- ПММА (чорний колір);
2- кополімер ПММА-МГД (1:5) (червоний колір).

Ініціатор – ПБ. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 80^\circ\text{C}$.

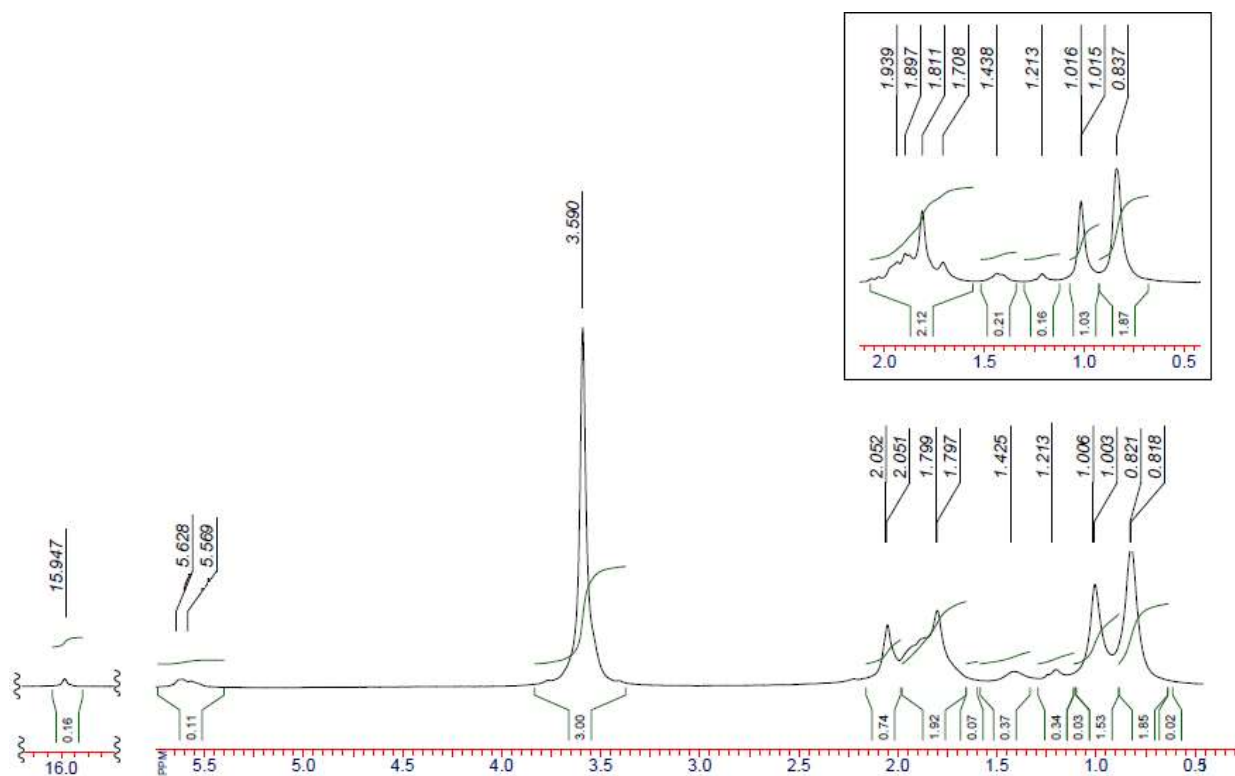


Рис. 4. ^1H ЯМР кополімеру ПММА-МГД (1:5). Ініціатор – ПБ. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 80^\circ\text{C}$. У верхній правій частині рис. фрагмент спектру ПММА, отриманого за подібних умов. Розчинник CDCl_3 .

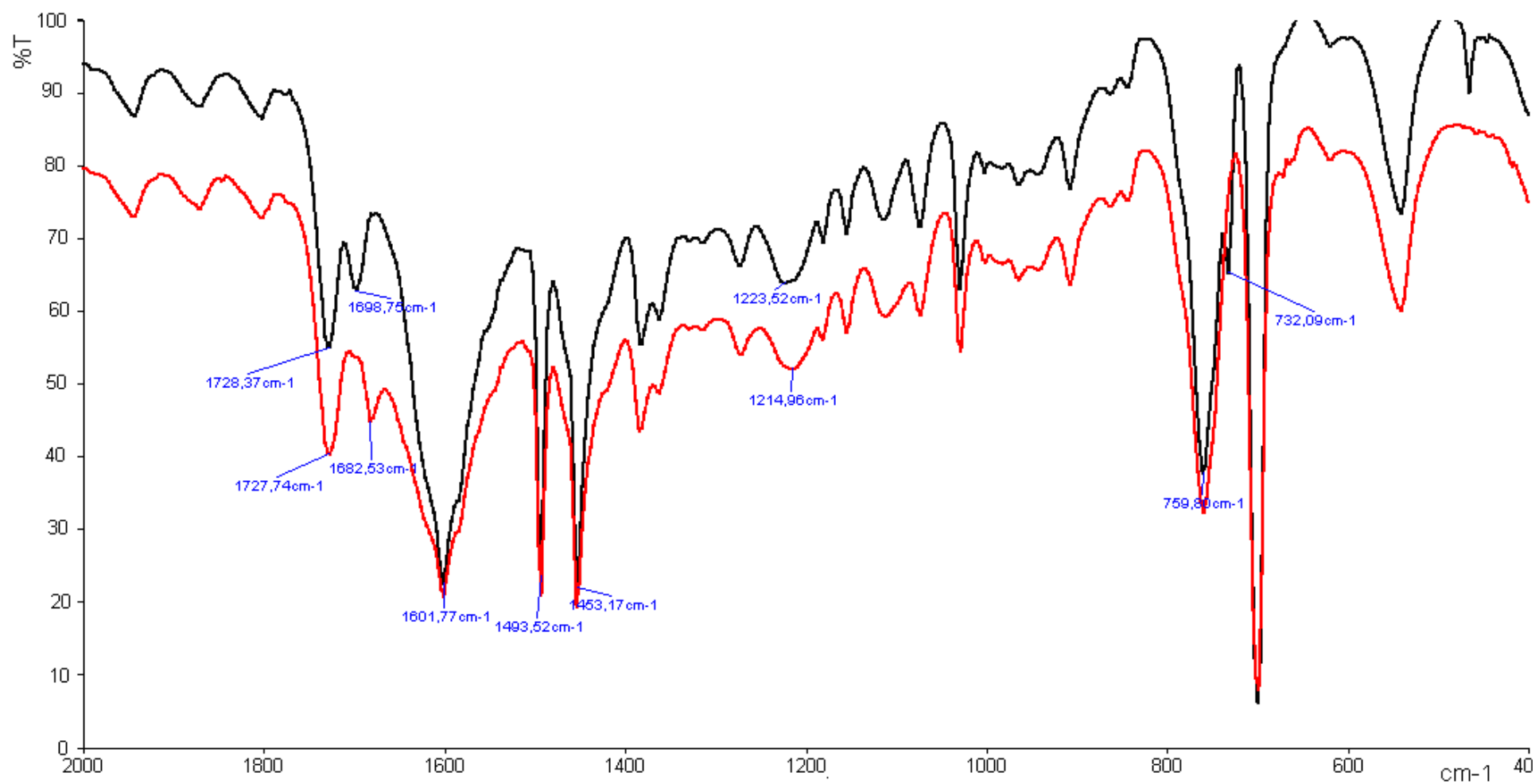


Рис. 5. ІЧ-спектр кополімера ПС:МГД (1:5) в області 2000-400 см⁻¹.
Плівка з розчину : толуену (чорний колір); ДМФА (червоний колір).

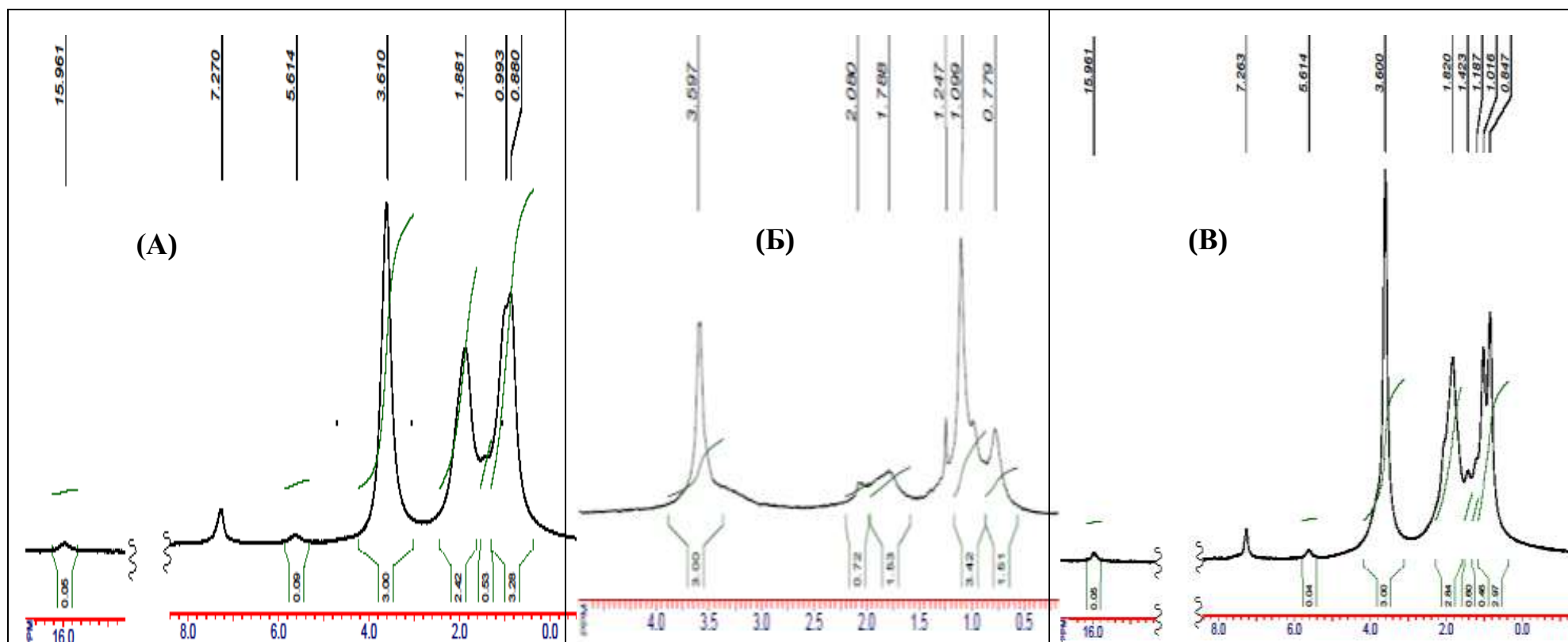


Рис. 6. Спектр ^1H ЯМР ММХ № 1 в розчині CDCl_3 . $T = 25^\circ\text{C}$.

А) 1-й день; **Б)** 2-й день; **В)** - 7-й день (див.табл 5.12).

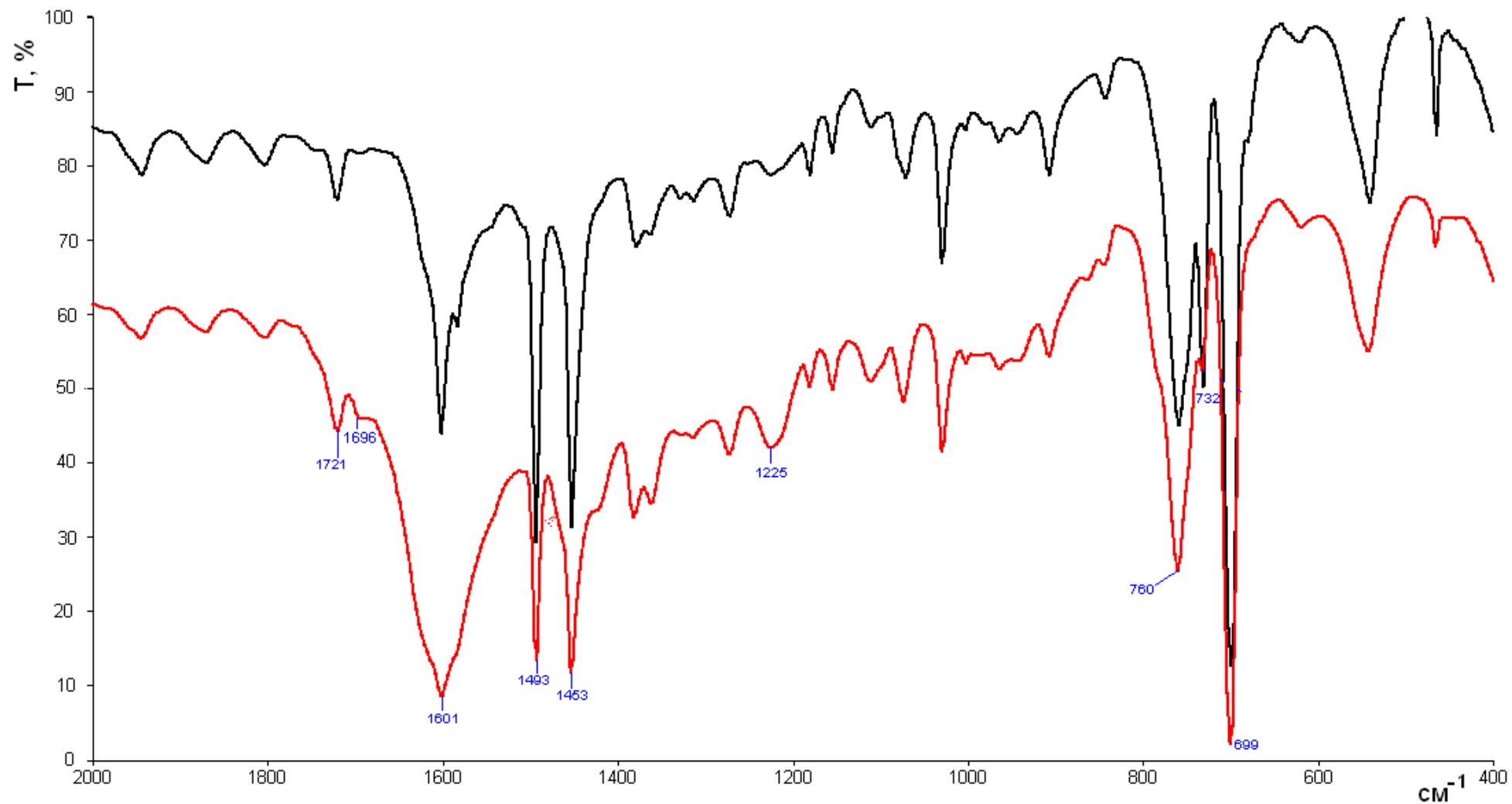


Рис. 7. ІЧ спектр ММЛ: *K-1:30* (чорний колір); *K-1:10* (червоний колір) в області 2000-400 cm^{-1} .

Плівка з розчину толуена.

ДОДАТОК Б

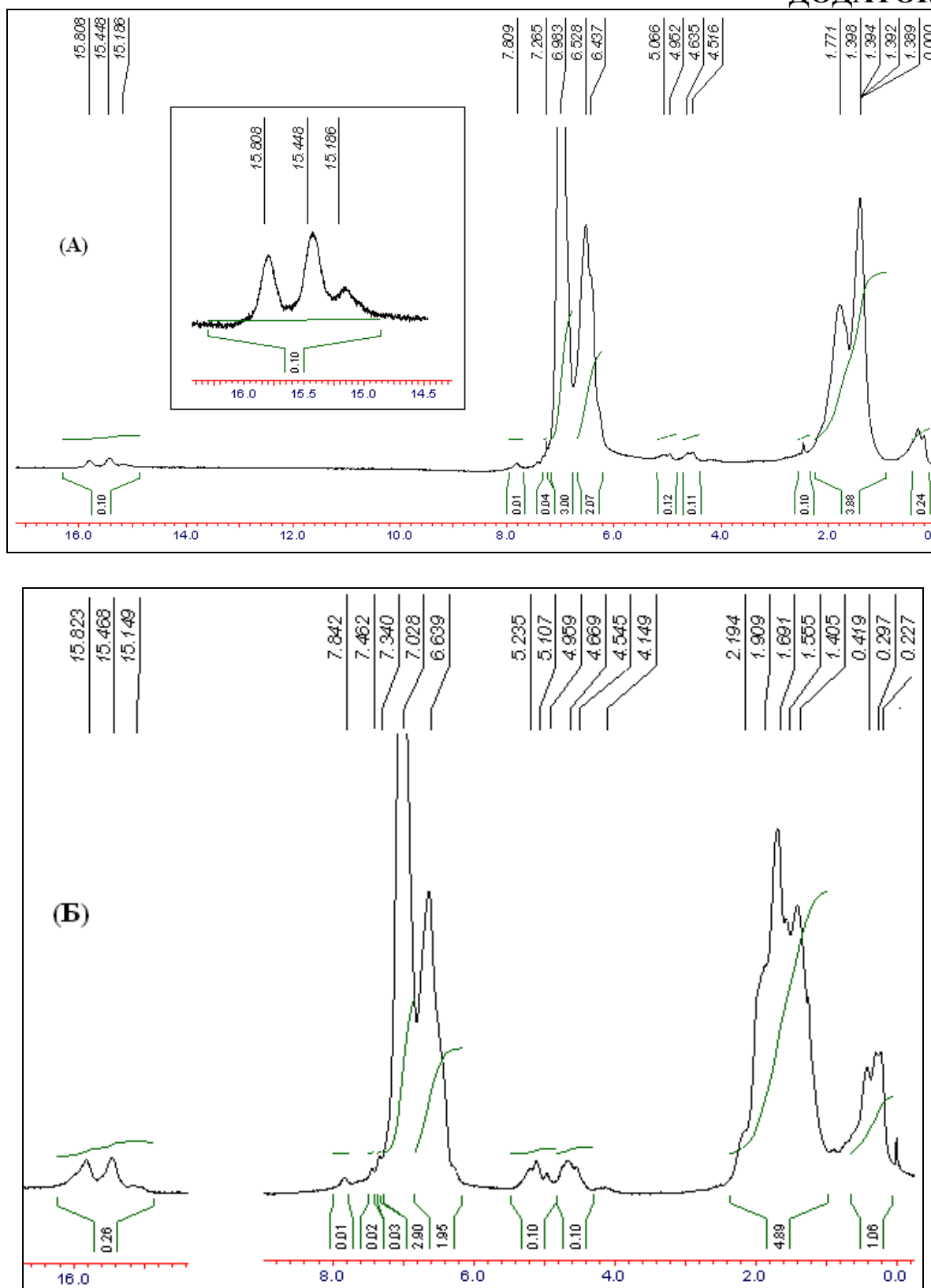


Рис.8. ^1H ЯМР спектри ММЛ на основі полістиролу та МГД, синтезовані одноразовим додаванням МГД : А) *O*- 1:30; Б) *O*- 1:10. Розчинник – CCl_4 . $T=25^\circ\text{C}$.

ДОДАТОК Б

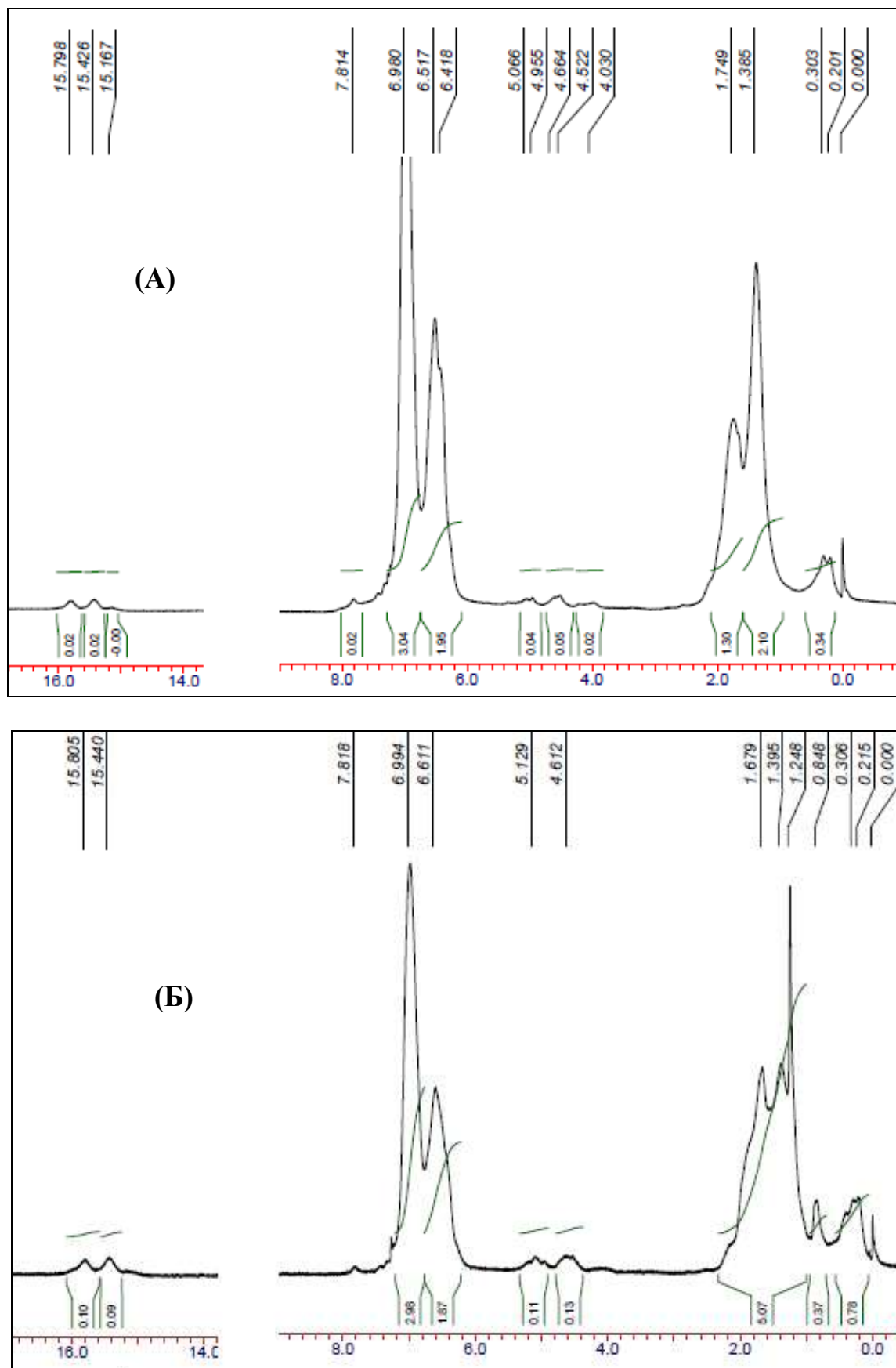


Рис.9. ^1H ЯМР спектри ММЛ на основі полістиролу та МГД, синтезовані компенсаційним методом : А) K - 1:30; Б) K - 1:10. Розчинник – CCl_4 . $T=25^\circ\text{C}$.

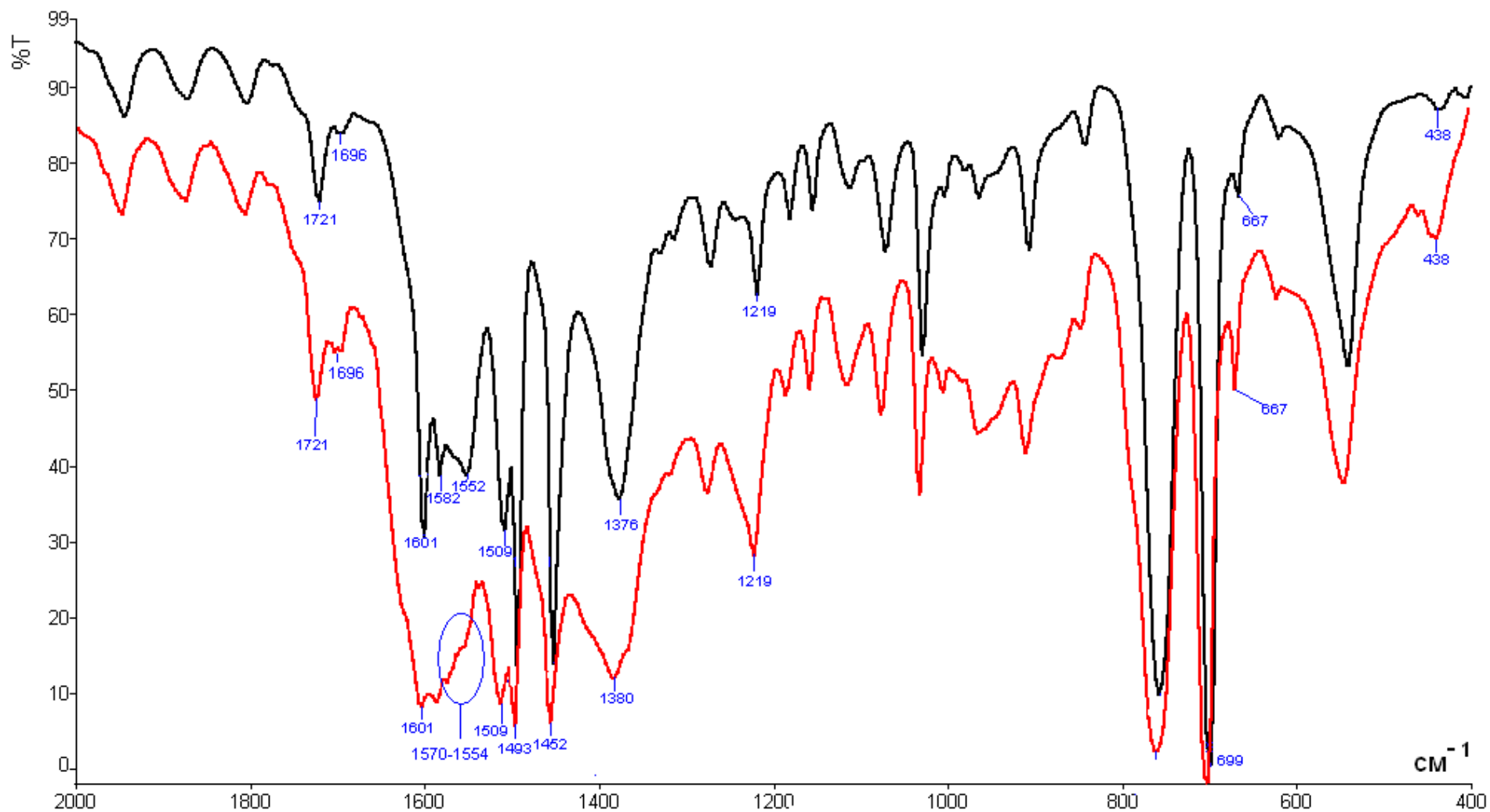


Рис.10. ІЧ спектр ММХ: *K-1:30-1* (чорний колір); *K-1:10-1* (червоний колір) в області 2000-400 cm^{-1} .

Плівка з розчину толуена.

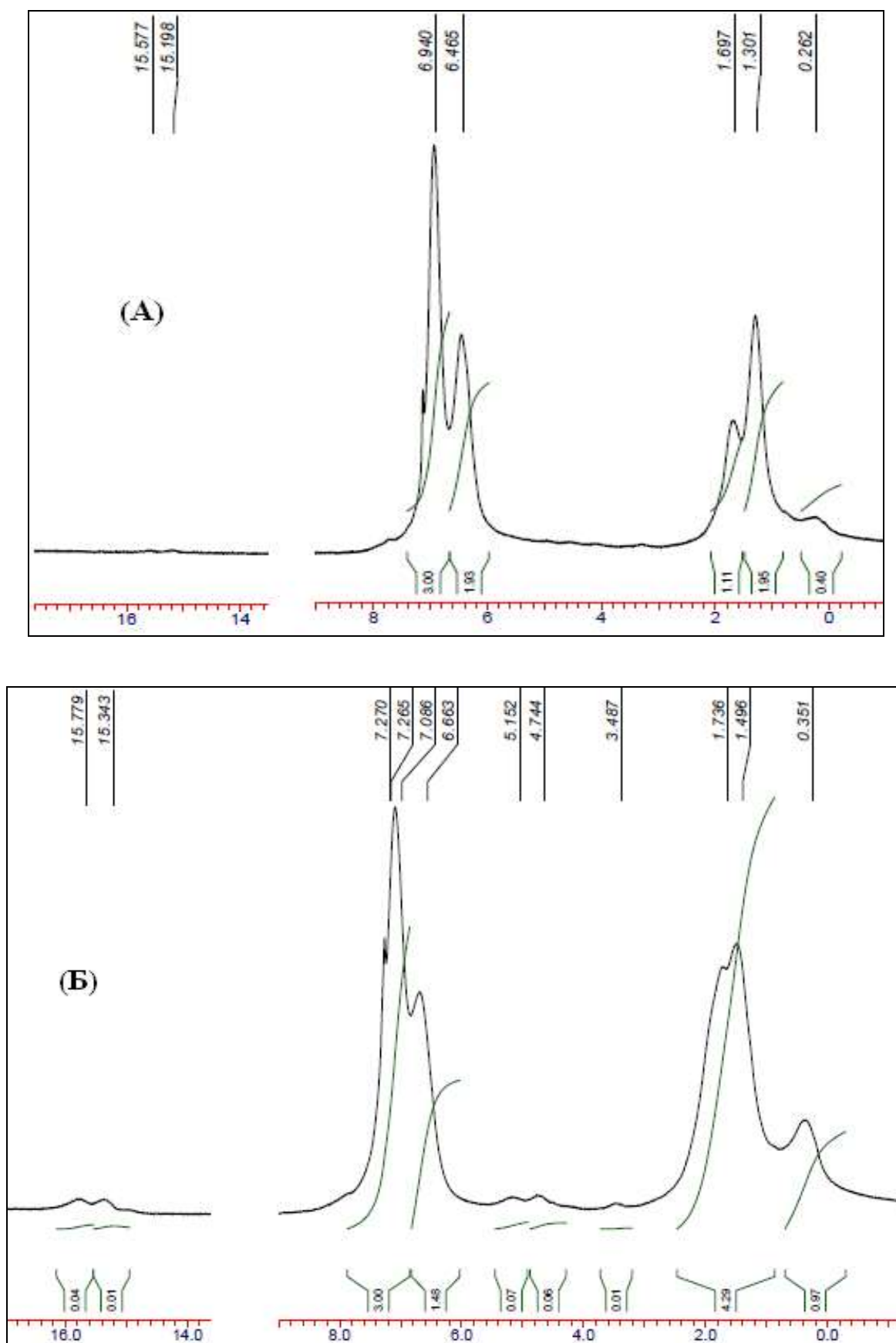


Рис. 11. ^1H ЯМР спектри ММХ з ММЛ, синтезованих компенсаційним методом : А) *K*- 1:30-3; Б) *K*- 1:10-3. Розчинник – CDCl_3 . $T=25^\circ\text{C}$.

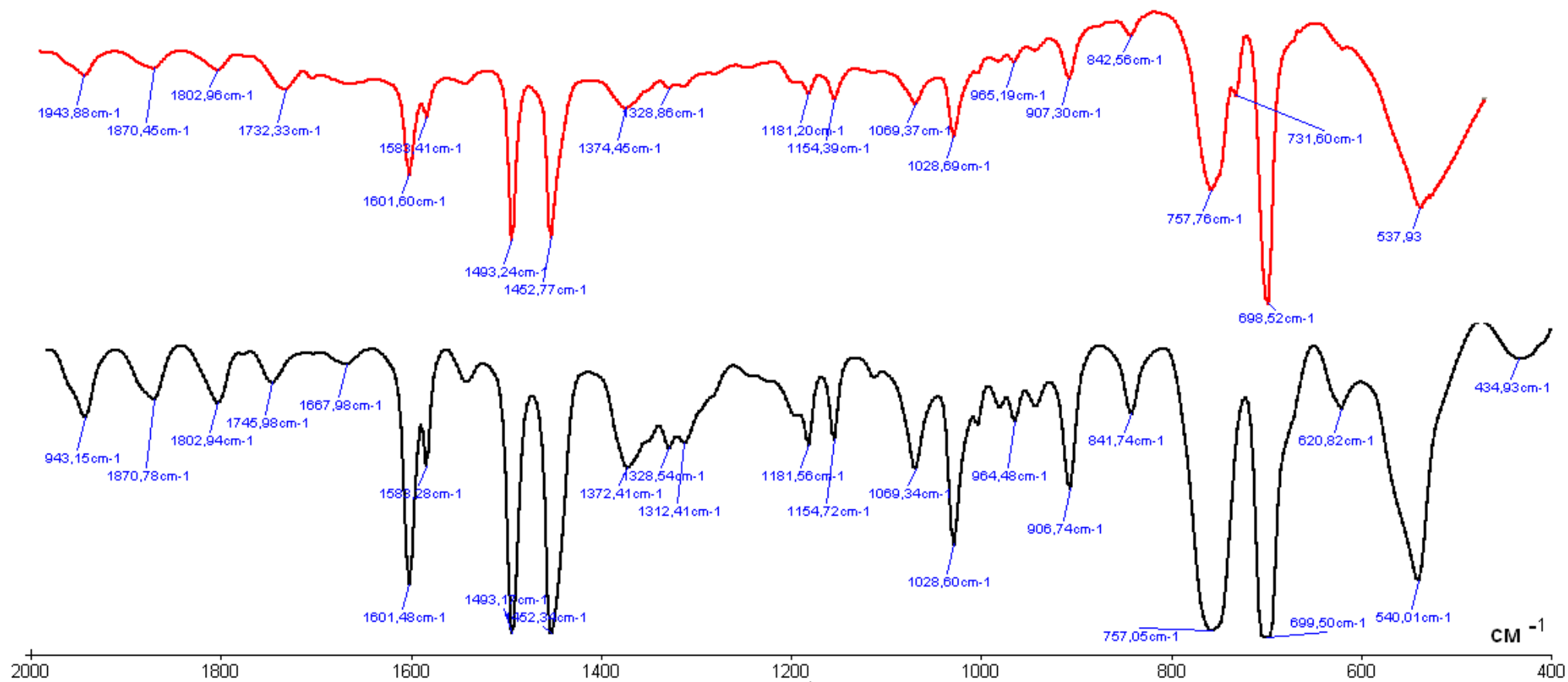


Рис.12. ІЧ спектр: *ПС* (чорний колір); *ПС-Со* (червоний колір) в області 2000-400 cm^{-1} .

Плівка з розчину толуена. Опис зразків див. в табл. 5.29.

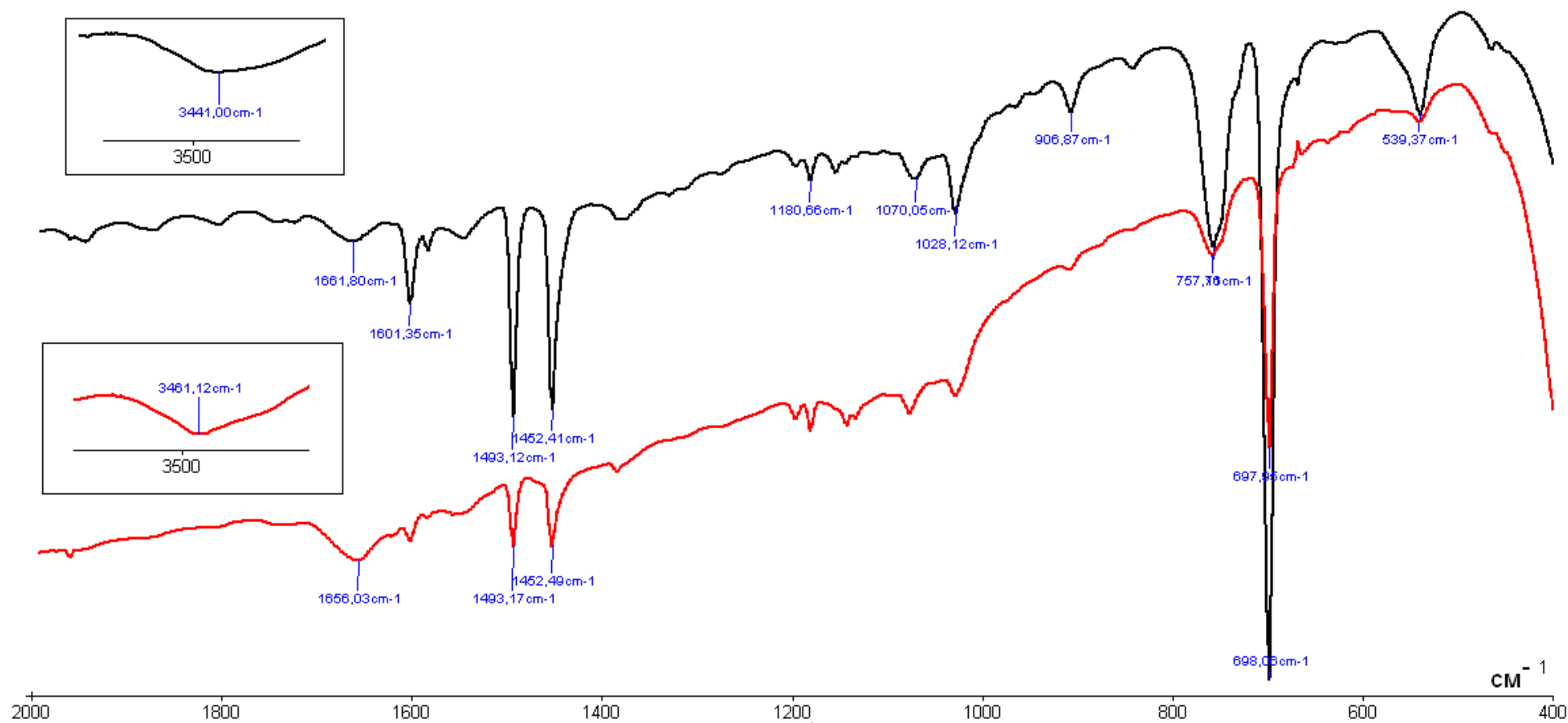


Рис. 13. ІЧ спектр: *ПС-Zn* (чорний колір) $\omega_{\text{Zn}} = 1,0 \%$; *ПС-Cu* (червоний колір) $\omega_{\text{Cu}} = 4,0 \%$ в області 2000-400 cm^{-1} .

Плівка з розчину толуена.

ДОДАТОК В (до 6 розділу)

Таблиця 1.

Енергії триплетних рівнів, $\lambda_{\text{збудж}}$ та $\lambda_{\text{фосф}}$ для кополімерів ненасичених β -дикетонів зі стирилом. ($C_{\text{Gd}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\beta\text{d}} = 0.3$ мг/мл; рН 8.5; $T = 77\text{K}$.)

№ п/п	βd	Співв.βd : Ст	λзбуд, нм	λфосф, нм	E _{T1} , см ⁻¹
1	МГД	ПМГД	372	438	26520
2		1:5	315	431	23200
3		1:10	315	432	23150
4		1:30	310	425	23529
βd з лінійною будовою					
5	ОД	1:5	291	400	25000
6		1:10	294	407	24691
7	ТОД	1:1	294	404	24390
8		1:5	290	411	23866
9	ФГД	1:5	284	405	21505
10		1:10	292	407	24509
βd з розгалуженою будовою					
11	АПД	1:5	294	404	24390
12		1:10	297	407	24154
13	АТПД	1:1	294	405	23809
14		1:5	294	411	23923
15	АФБД	1:5	287	405	21551
16		1:10	292	407	25000

Таблиця 2.

Енергії триплетних рівнів, $\lambda_{\text{збудж}}$ та $\lambda_{\text{фосф}}$ для кополімерів ненасичених β -дикетонів з ММА. ($C_{\text{Gd}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\beta\text{d}} = 0.3$ мг/мл; рН 8.5; $T = 77\text{K}$.) $E_{\text{T}_1}(\text{ПММА}) = 25650 \text{ см}^{-1}$.

№ п/п	βd	Співв.βd : MMA	λзбудж, нм	λфосф, нм	E _{T1} *, см ⁻¹
1	МГД	ПМГД	377	438	26520
2		1:5	317	404	23810
3		1:10	313	407	23760
βd з лінійною будовою					
4	ТОД	1:2	287	416	24038
5		1:5	296	420	23809
6	ФГД	1:5	294	412	24272
βd з розгалуженою будовою					
7	АТПД	1:2	297	417	23981
8		1:5	301	418	23923
9	АФБД	1:1	288	421	23753
10		1:2	292	419	23866
11		1:5	294	416	24038

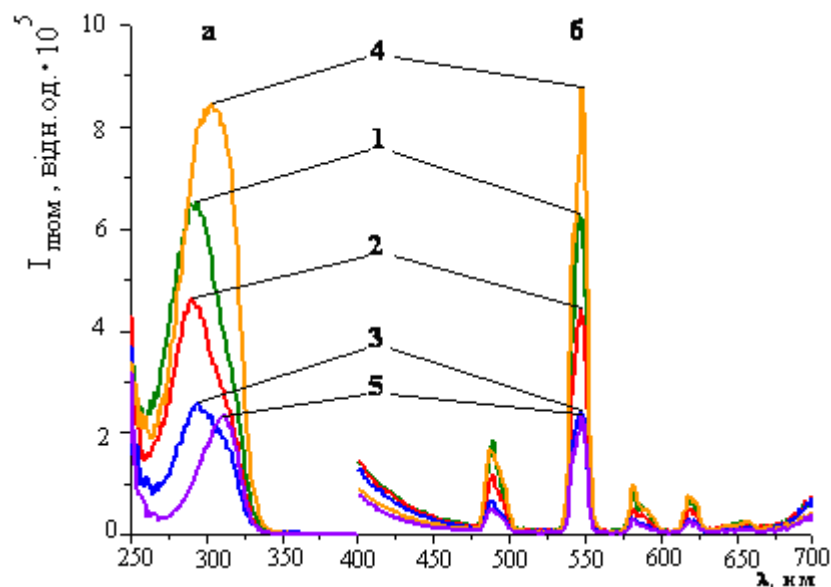


Рис. 1. Спектри: а) збудження ($\lambda_{\text{випр.}} = 547 \text{ нм}$); б) люмінесценції систем: Tb-ПМГД ($\lambda_{\text{збудж.}} = 292 \text{ нм}$) – 1; Tb-КПс-1 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 291 \text{ нм}$) – 2; Tb-КПс-2 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 295 \text{ нм}$) – 3; Tb-КПс-3 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 303 \text{ нм}$) – 4; Tb-КПс-4 - 5. ($\lambda_{\text{збудж.}} = 313 \text{ нм}$) ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $C_{\text{ПМГД}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{КПс-1}} = 0,005 \text{ мг/мл}$; $C_{\text{КПс-2}} = 0,02 \text{ мг/мл}$; $C_{\text{КПс-3}} = 0,03 \text{ мг/мл}$; $C_{\text{КПс-4}} = 0,2 \text{ мг/мл}$; $\text{pH} = 8,0$).

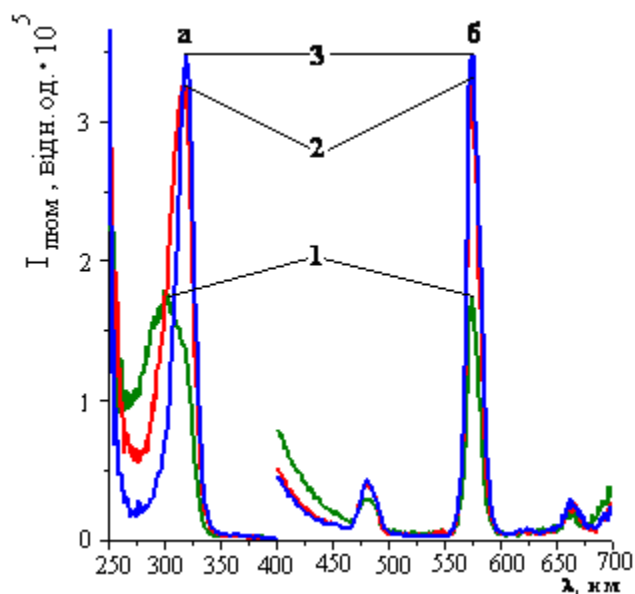


Рис. 2. Спектри: а) збудження ($\lambda_{\text{изл.}} = 574 \text{ нм}$); б) люмінесценції – систем: Dy-ПМГД ($\lambda_{\text{збудж.}} = 300 \text{ нм}$) – 1; Dy-КПс-1 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 316 \text{ нм}$) – 2; Dy-КПс-3 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 318 \text{ нм}$) – 3. ($C_{\text{Dy}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{ПМГД}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C_{\text{КПс-1}} = 0,05 \text{ мг/мл}$; $C_{\text{КПс-3}} = 0,3 \text{ мг/мл}$; $\text{pH} = 8,0$).

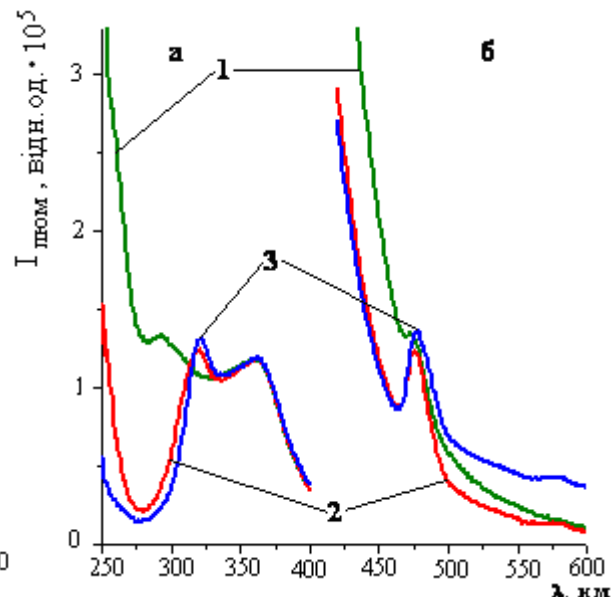


Рис. 3. Спектри: а) збудження ($\lambda_{\text{изл.}} = 475 \text{ нм}$); б) люмінесценції систем: Tm-ПМГД ($\lambda_{\text{збудж.}} = 295 \text{ нм}$) – 1; Tm-КП-1 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 319 \text{ нм}$) – 2; Tm-КПс-3 ($\lambda_{\text{збудж.}} = 320 \text{ нм}$) – 3. ($C_{\text{Tm}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{ПМГД}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C_{\text{КПс-1}} = 0,05 \text{ мг/мл}$; $C_{\text{КПс-3}} = 0,3 \text{ мг/мл}$; $\text{pH} = 8,0$).

ДОДАТОК В

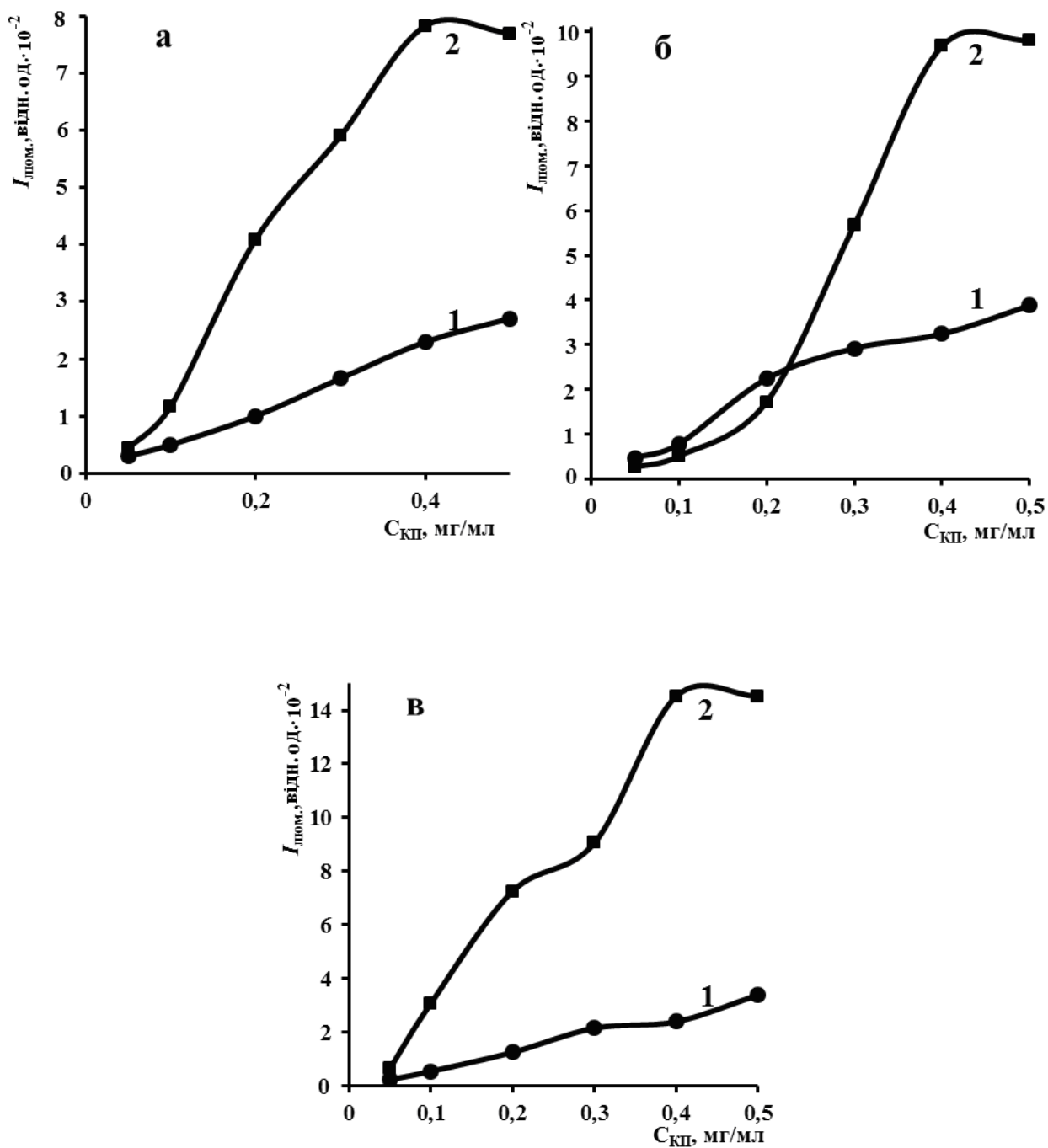


Рис. 4. Залежність інтенсивності люмінесценції від кількості КП в розчині комплексів Tb^{3+} ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) з КП на основі ПММА і β -дикетонів лінійної (а) і розгалуженої будови (б, в), отриманих при співвідношенні $\beta\text{d} : \text{MMA}$ 1:2 (б) і 1:5 (а, в). Замісники: $-\text{CF}_3$ – 1 і $-\text{C}_6\text{H}_5$ – 2.

ДОДАТОК В

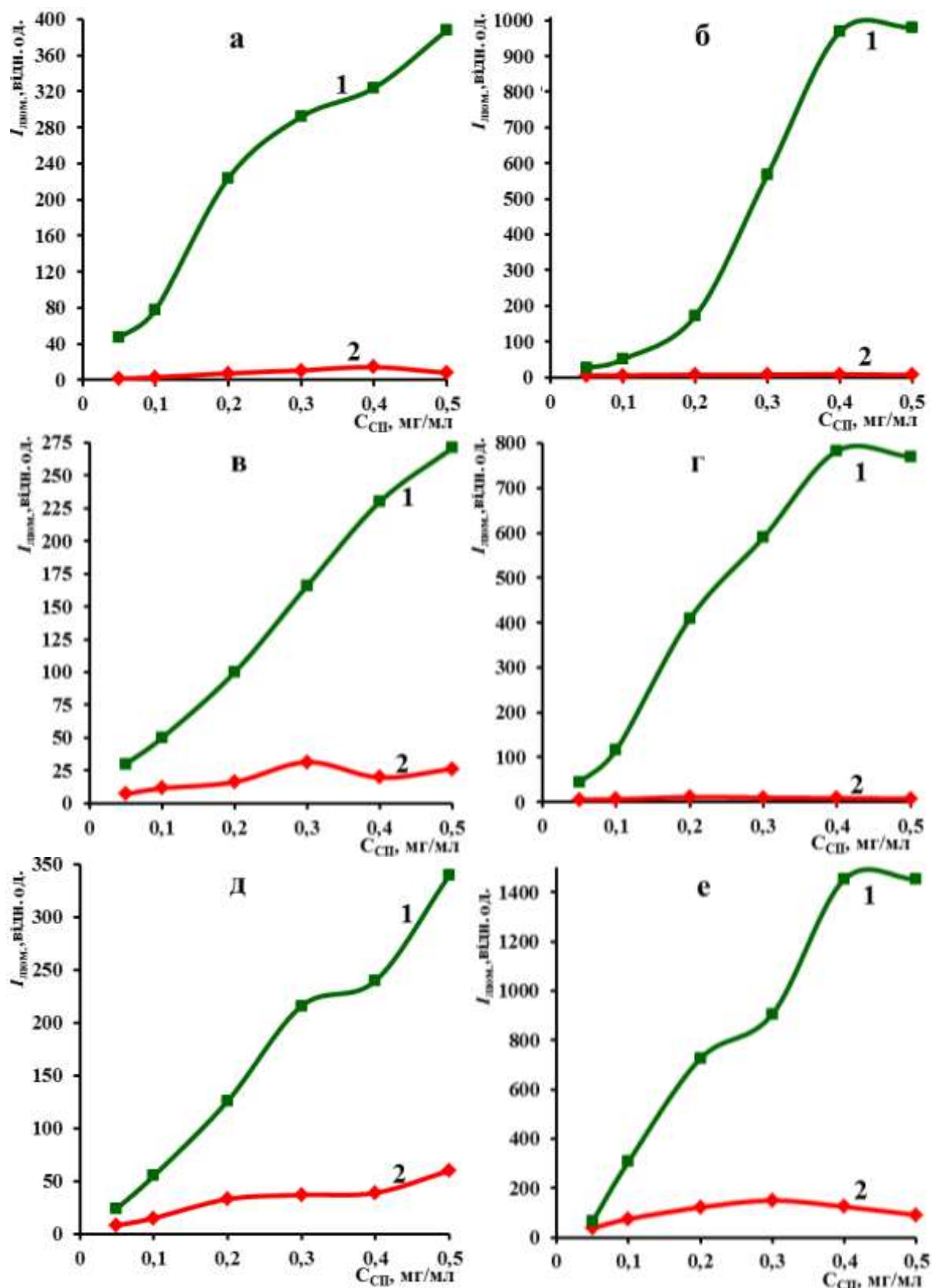


Рис. 5. Залежність $I_{\text{люм.}}$ комплексів Tb^{3+} кополімерів ПММА – 1 та ПС – 2 з розгалуженими (а, б, д, е) та лінійними (в, г) β -дикетонами, які містять замісники: $-\text{CF}_3$ (а, в, д) та $-\text{C}_6\text{H}_5$ (б, г, е), від кількості кополімеру у розчині.
 $C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

ДОДАТОК В

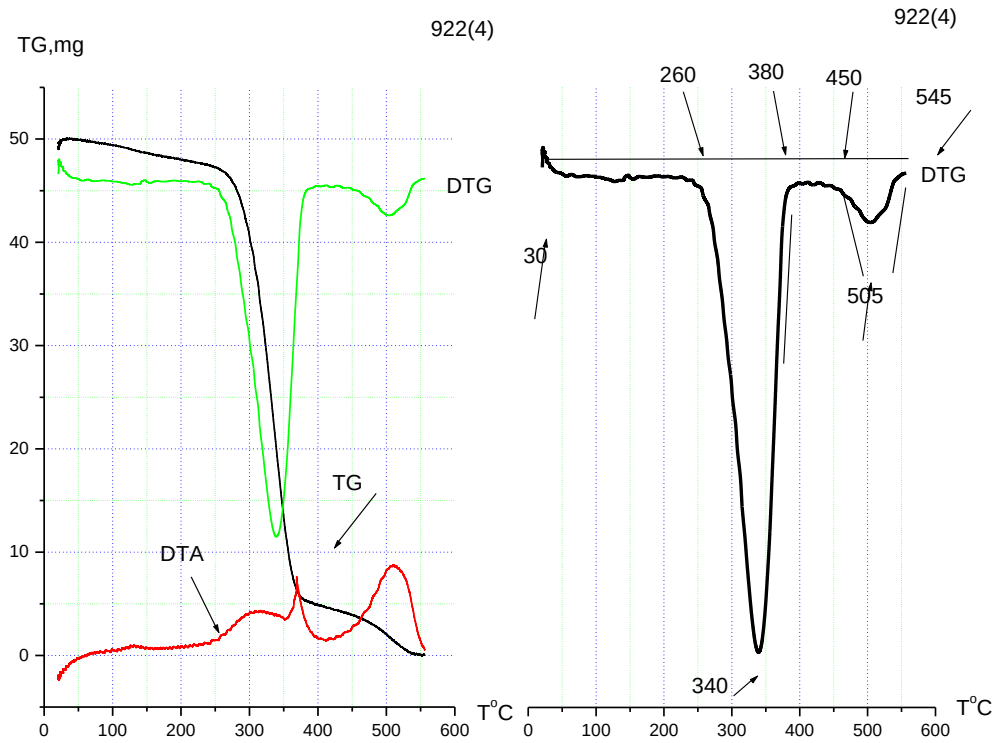


Рис.6. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **1** (табл. 6.12).

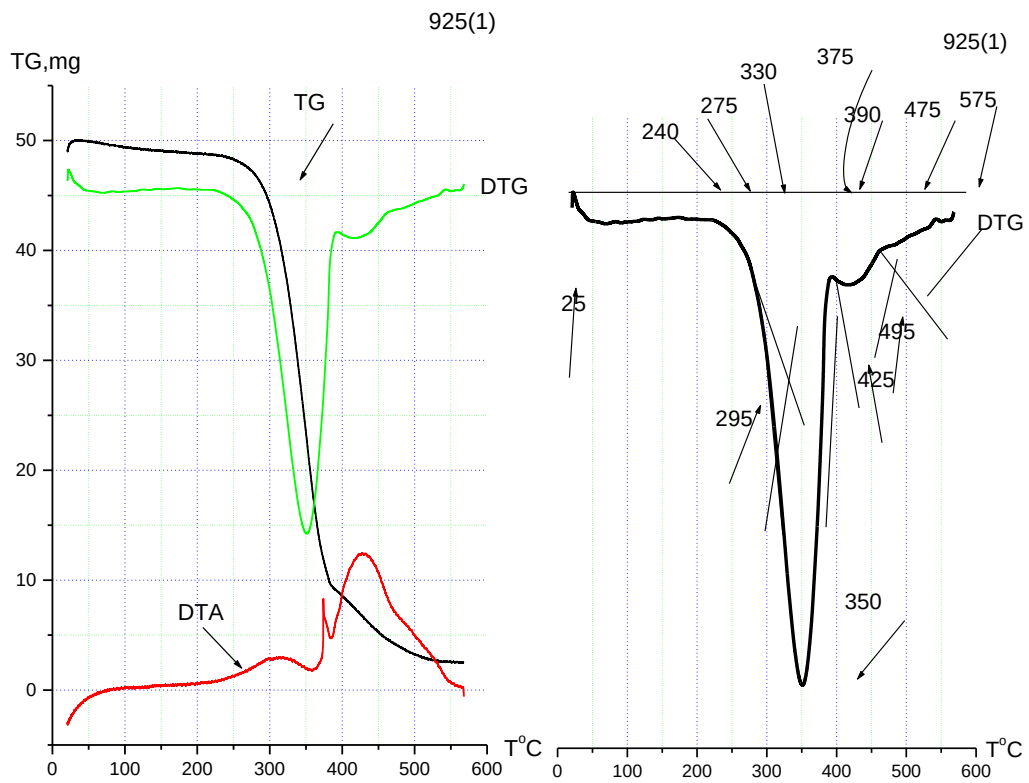


Рис. 7. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **2** (табл. 6.12).

ДОДАТОК В

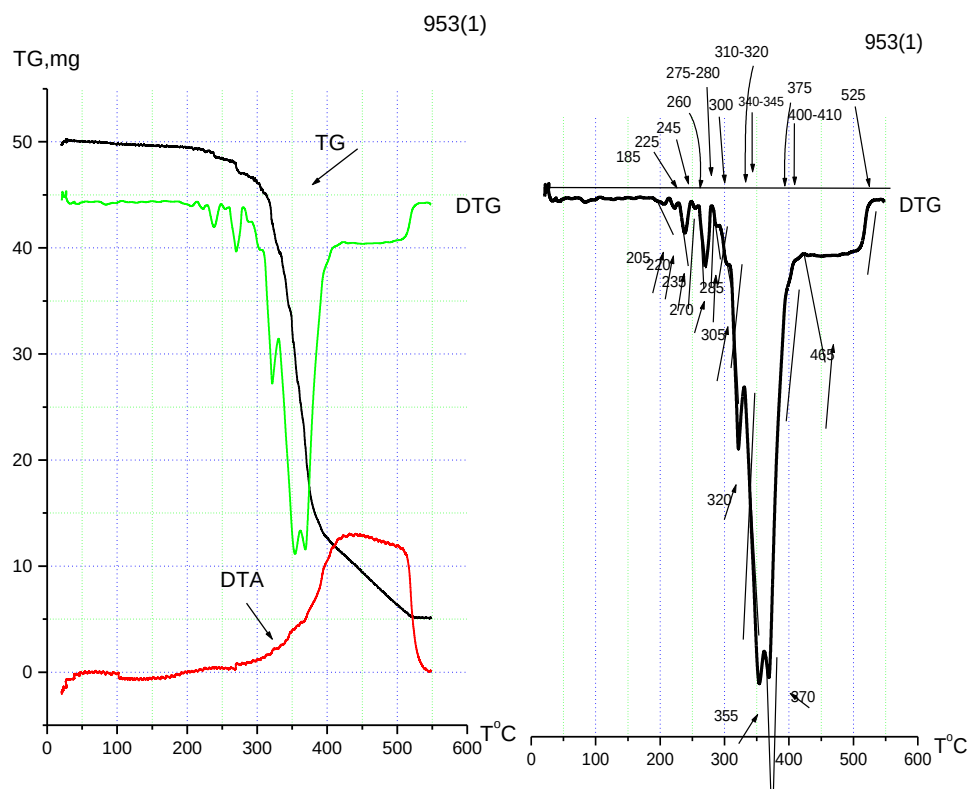


Рис. 8. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **8** (табл. 6.12).

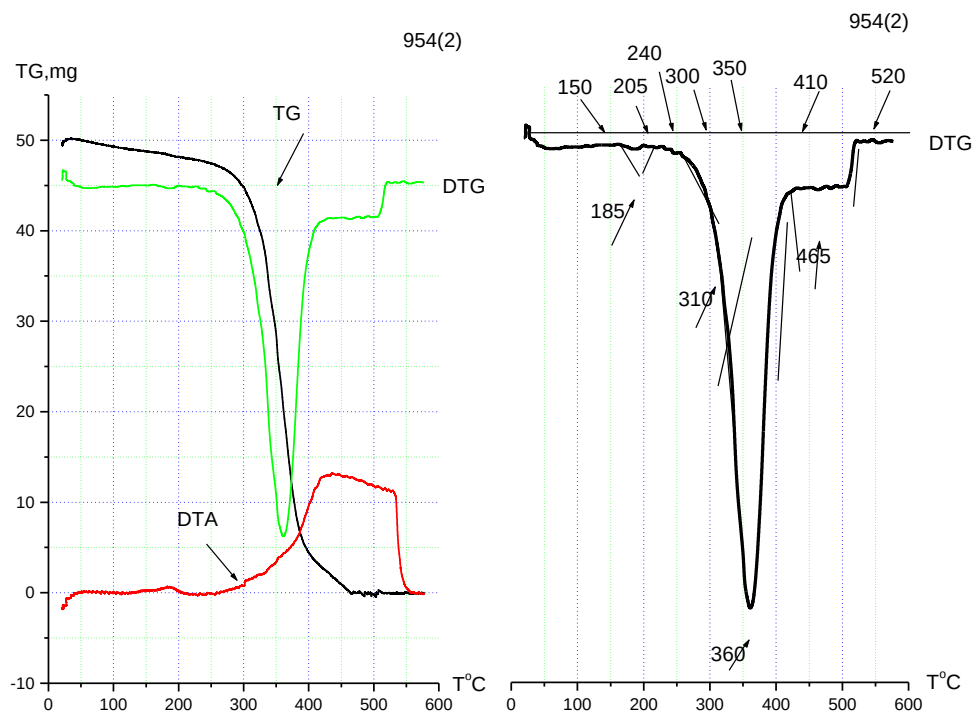


Рис.9. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **9** (табл. 6.12).

ДОДАТОК В

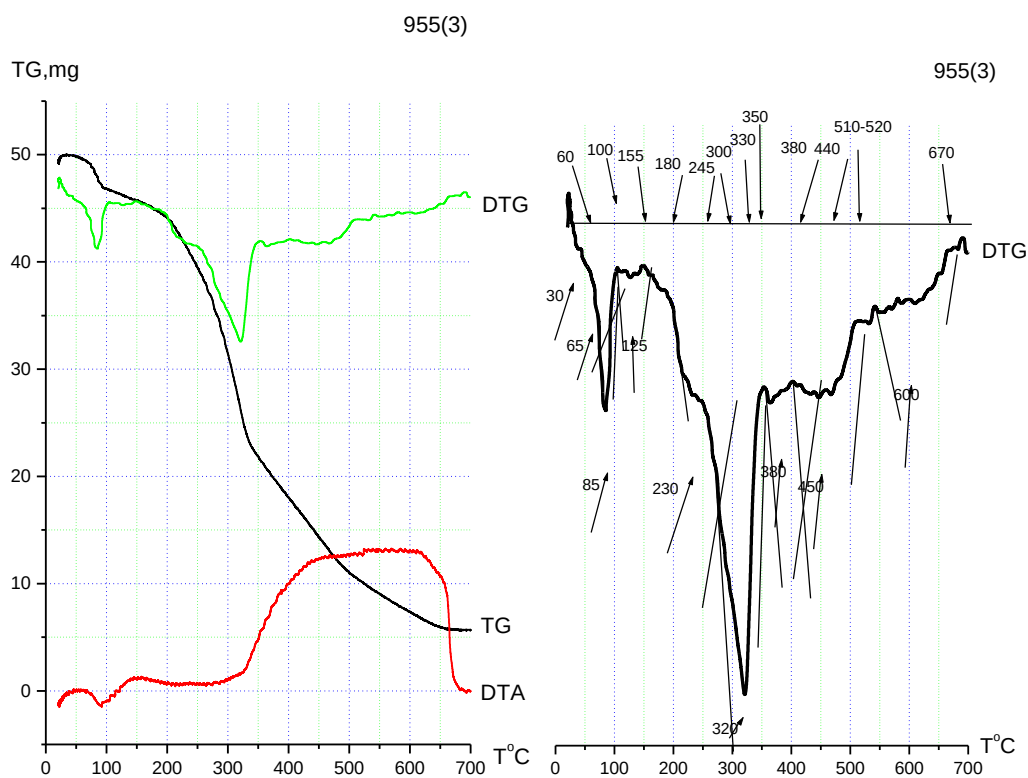


Рис.10. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **10** (табл. 6.12).

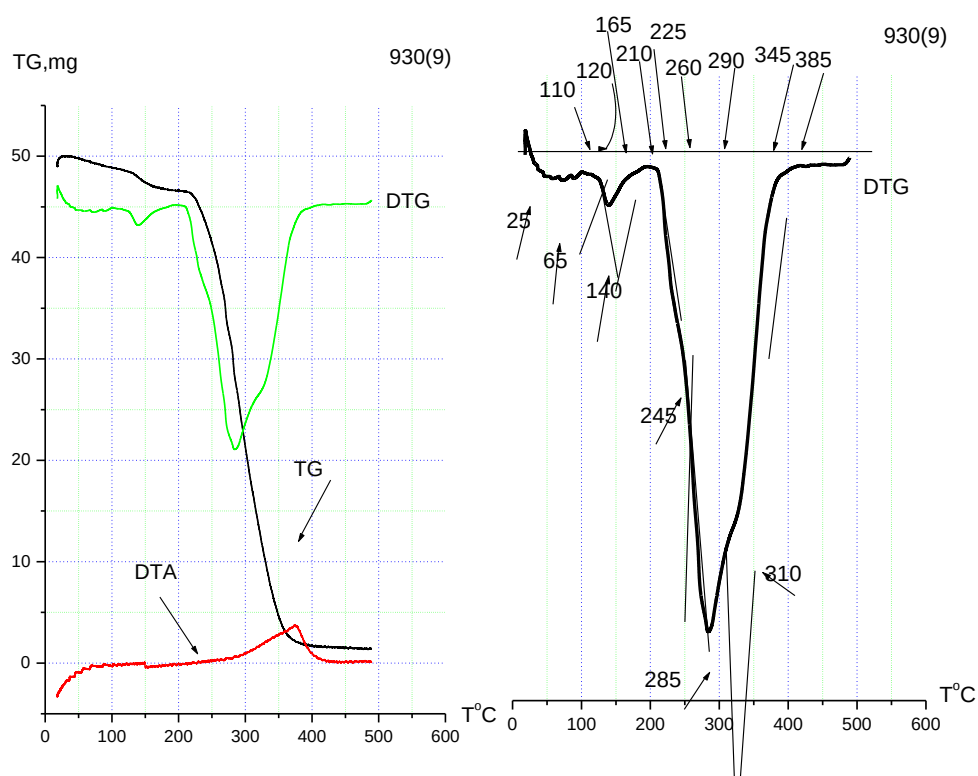


Рис.11. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **1-м** (табл. 6.14).

ДОДАТОК В

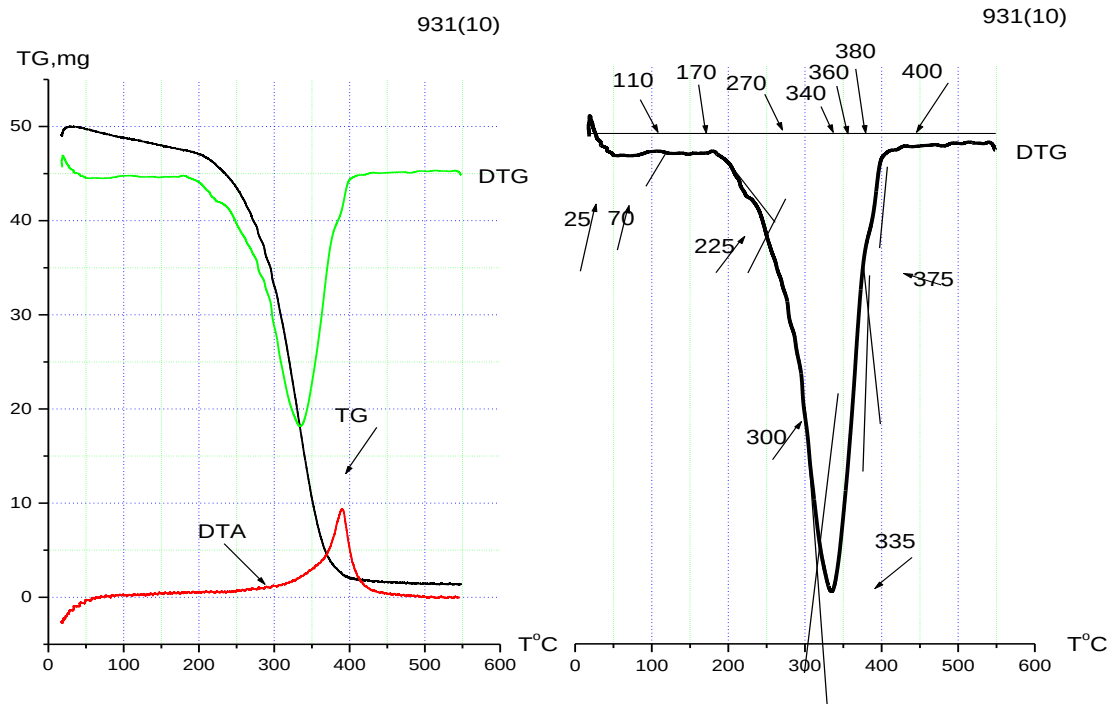


Рис.12. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **2-м** (табл. 6.14).

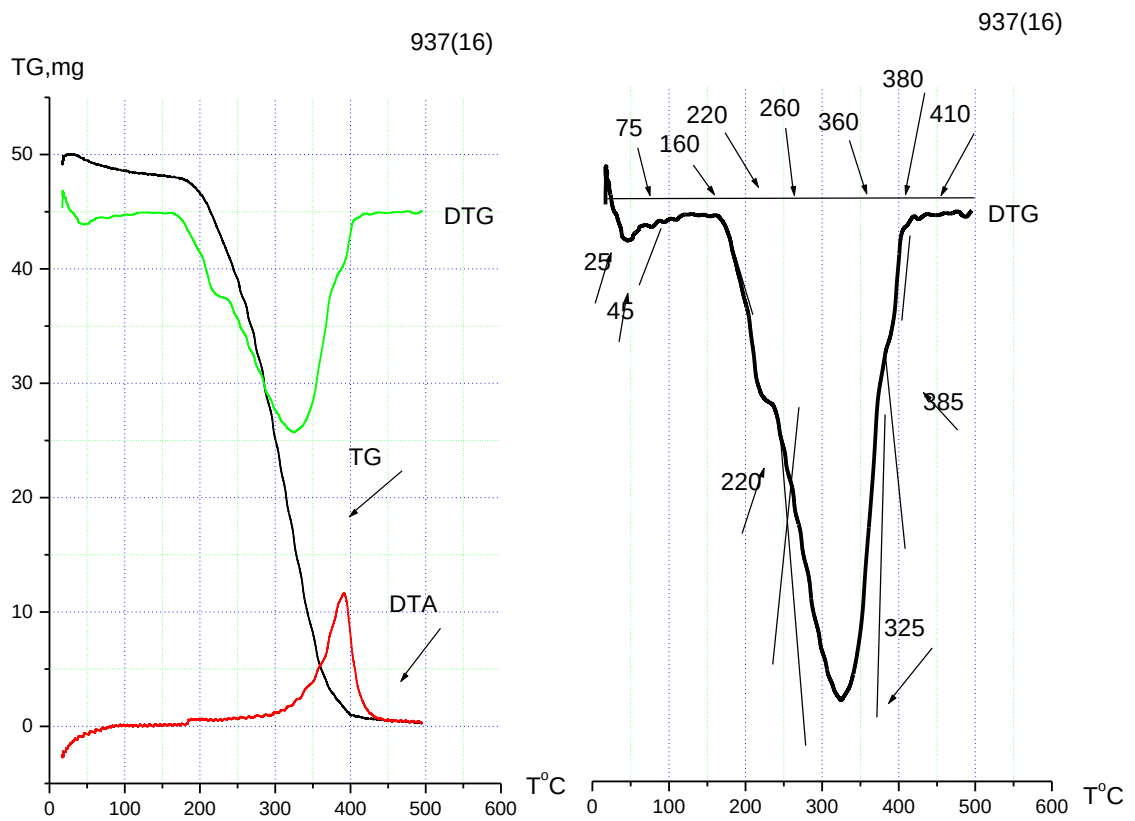
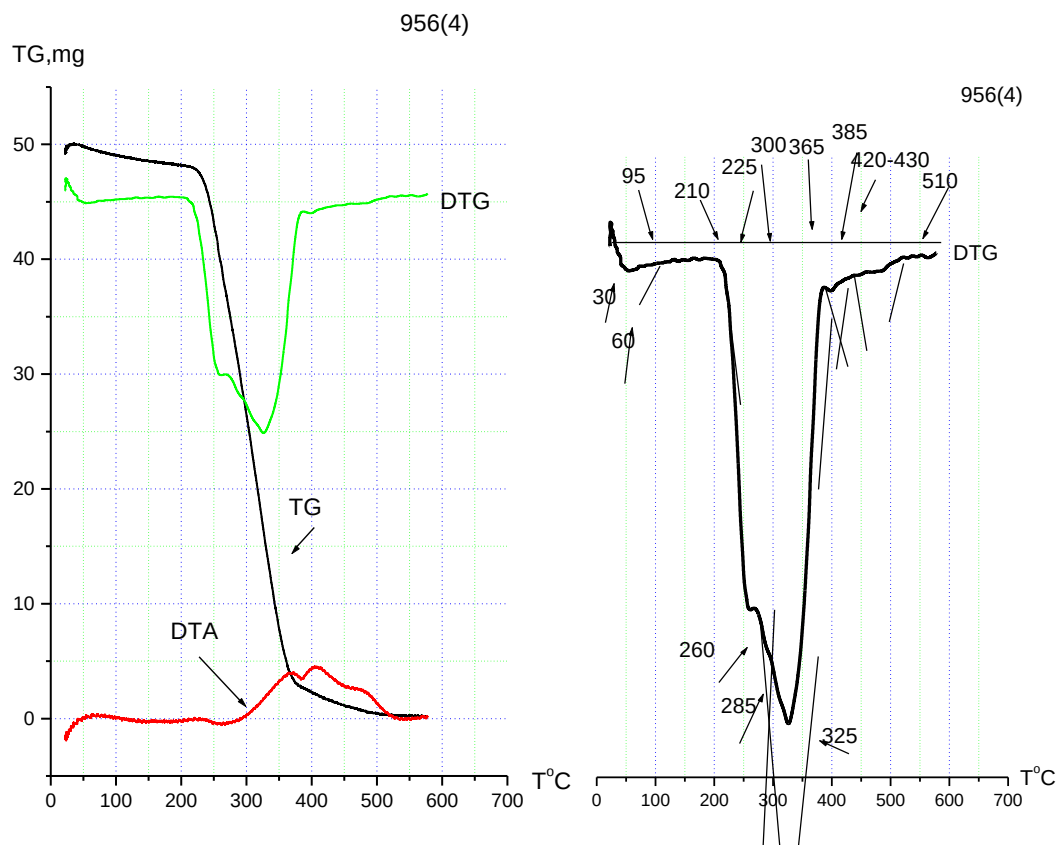
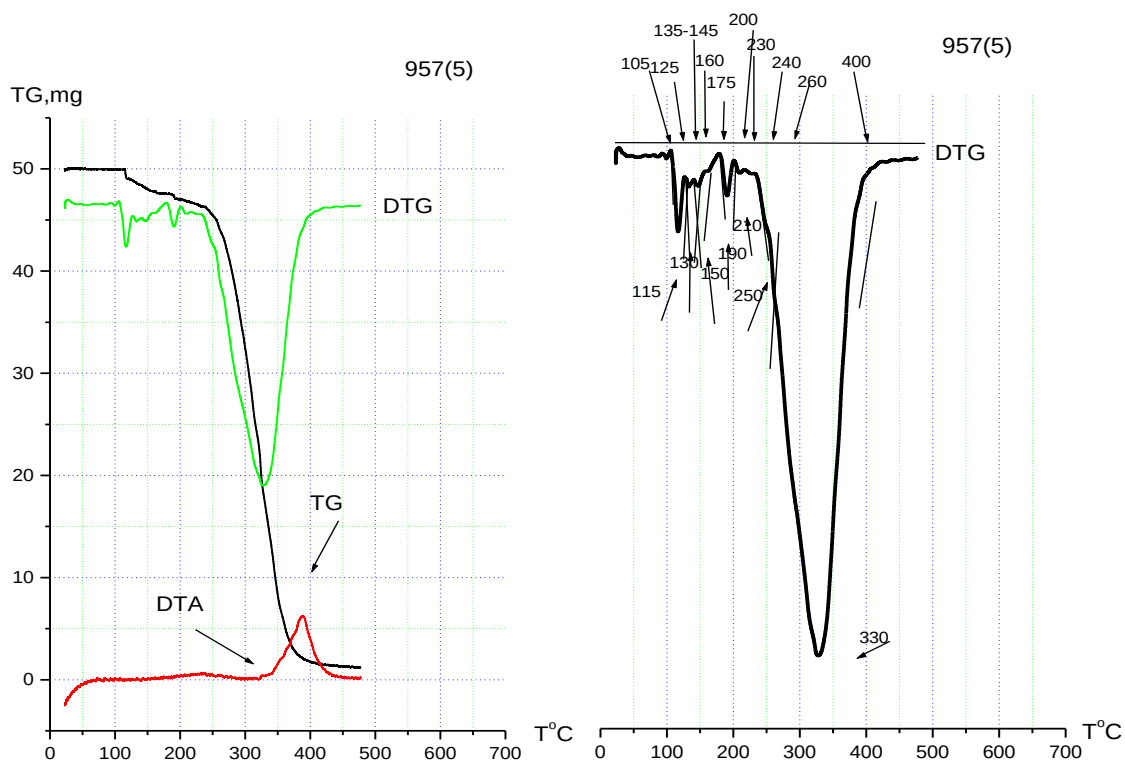


Рис.13. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **4-м** (табл. 6.14).

ДОДАТОК В

Рис.14. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **6-п** (табл. 6.14).Рис.15. Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку **7-п** (табл. 6.14).

ДОДАТОК В

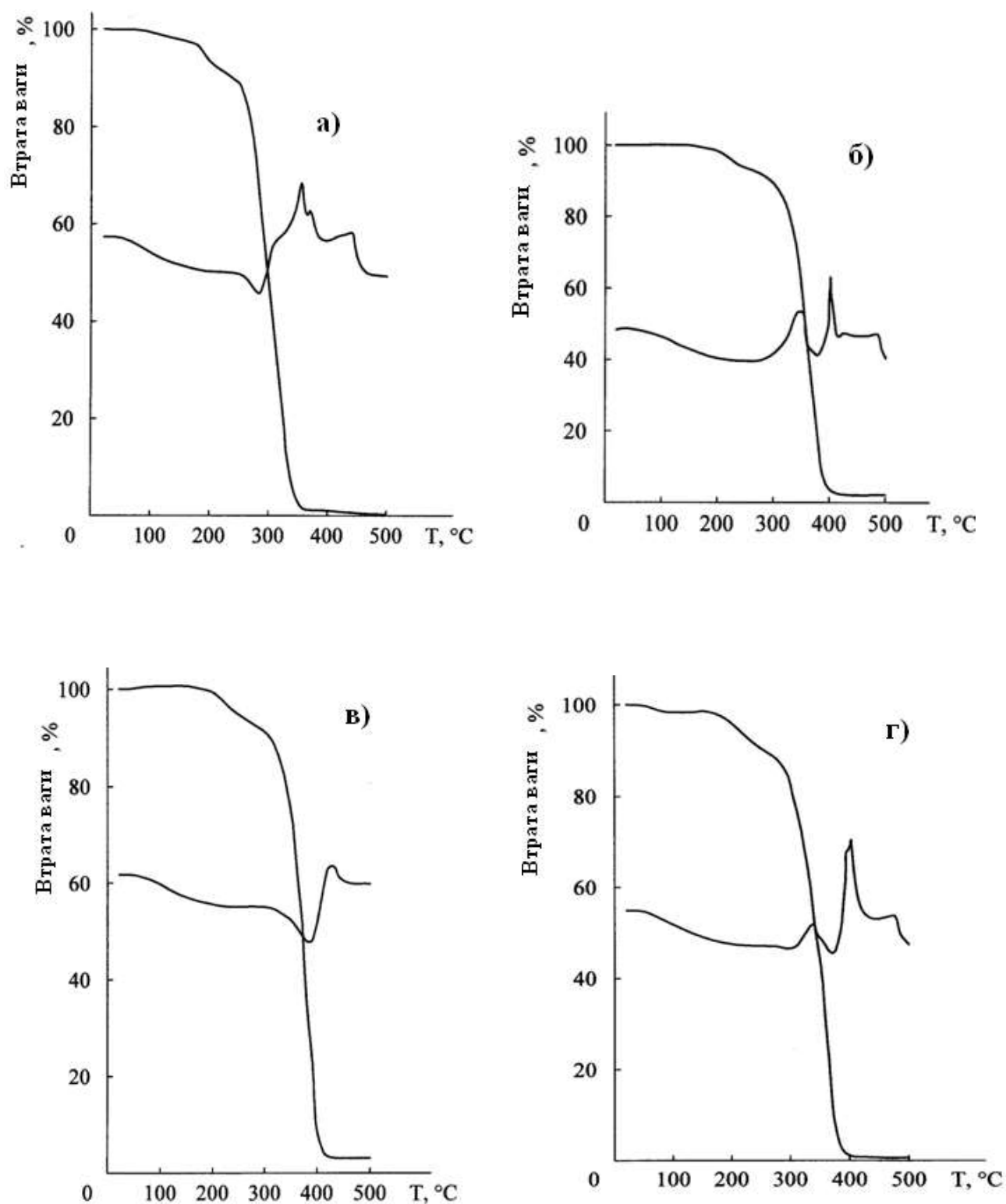


Рис.16. Графічне зображення ТГ та ДТА зразків ПММА:

а) 6-м; б) 7-м; в) 8-м; г) 9-м (табл. 6.15).

ДОДАТОК В

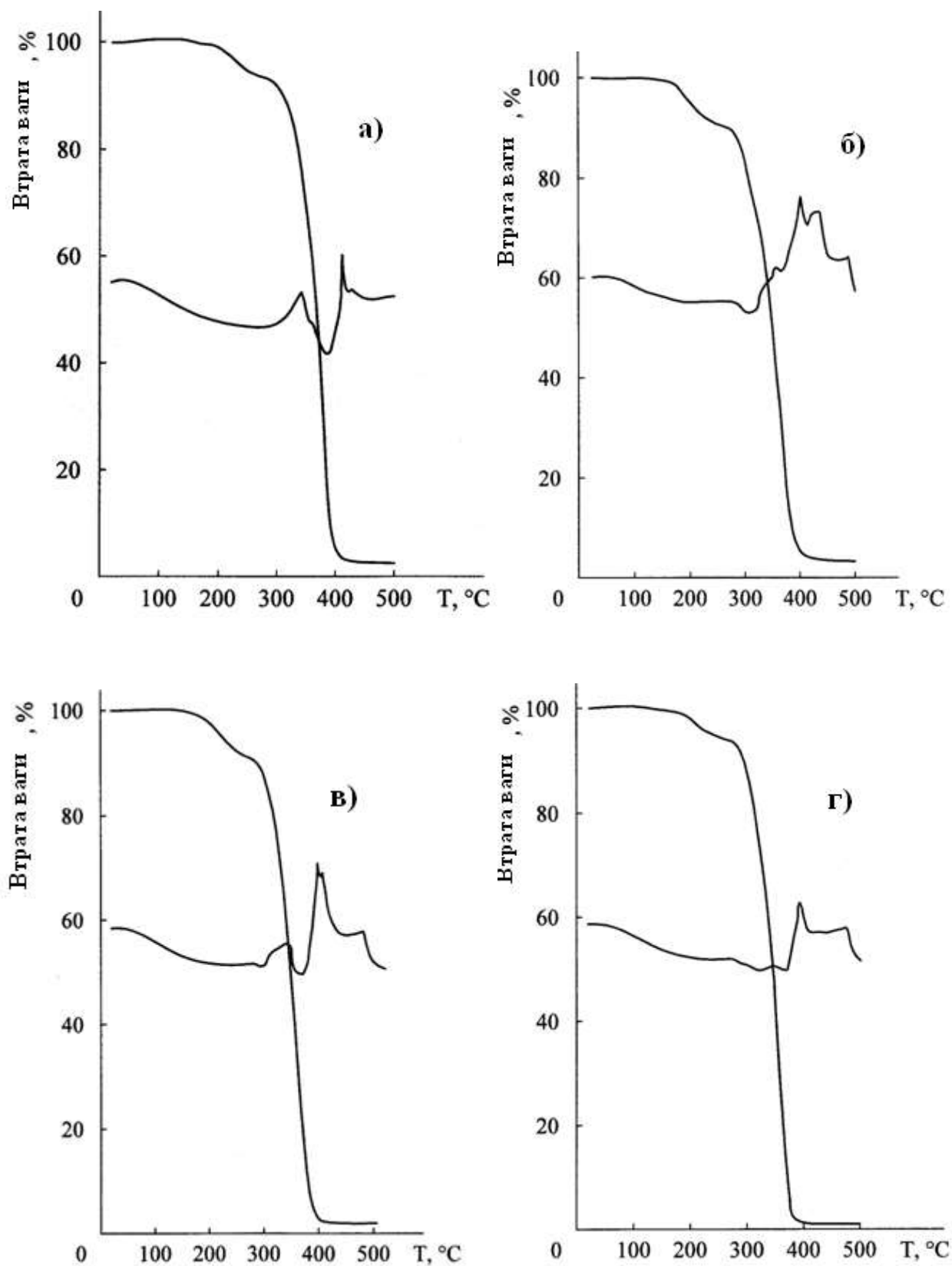


Рис.17. Графічне зображення ТГ та ДТА зразків ПММА:

а) *11-м*; б) *12-м*; в) *13-м*; г) *14-м* (табл. 6.15).

ДОДАТОК В

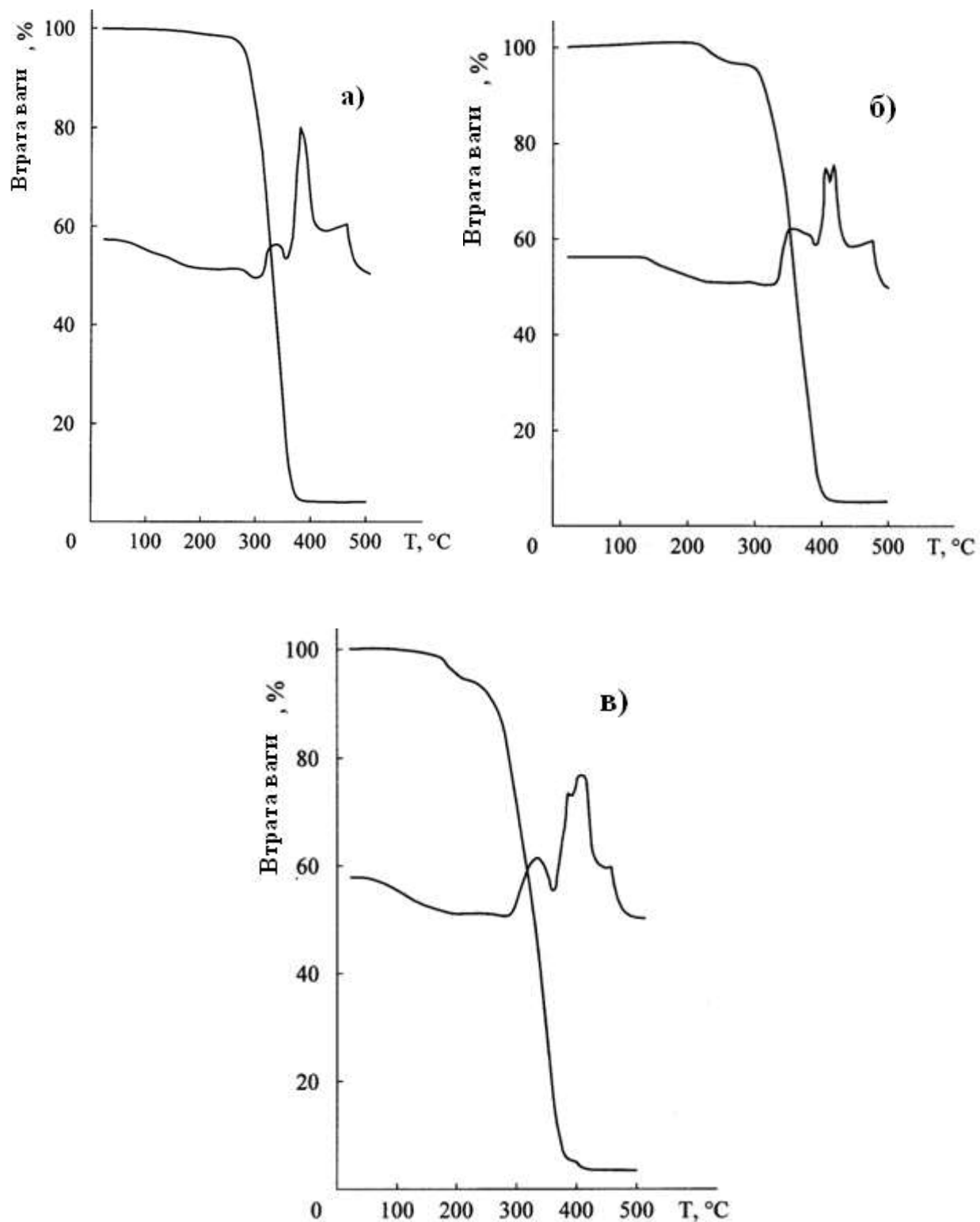


Рис.18. Графічне зображення ТГ та ДТА зразків ПММА:

а) 15-м; б) 16-м; в) 17-м (табл. 6.15).

ДОДАТОК В

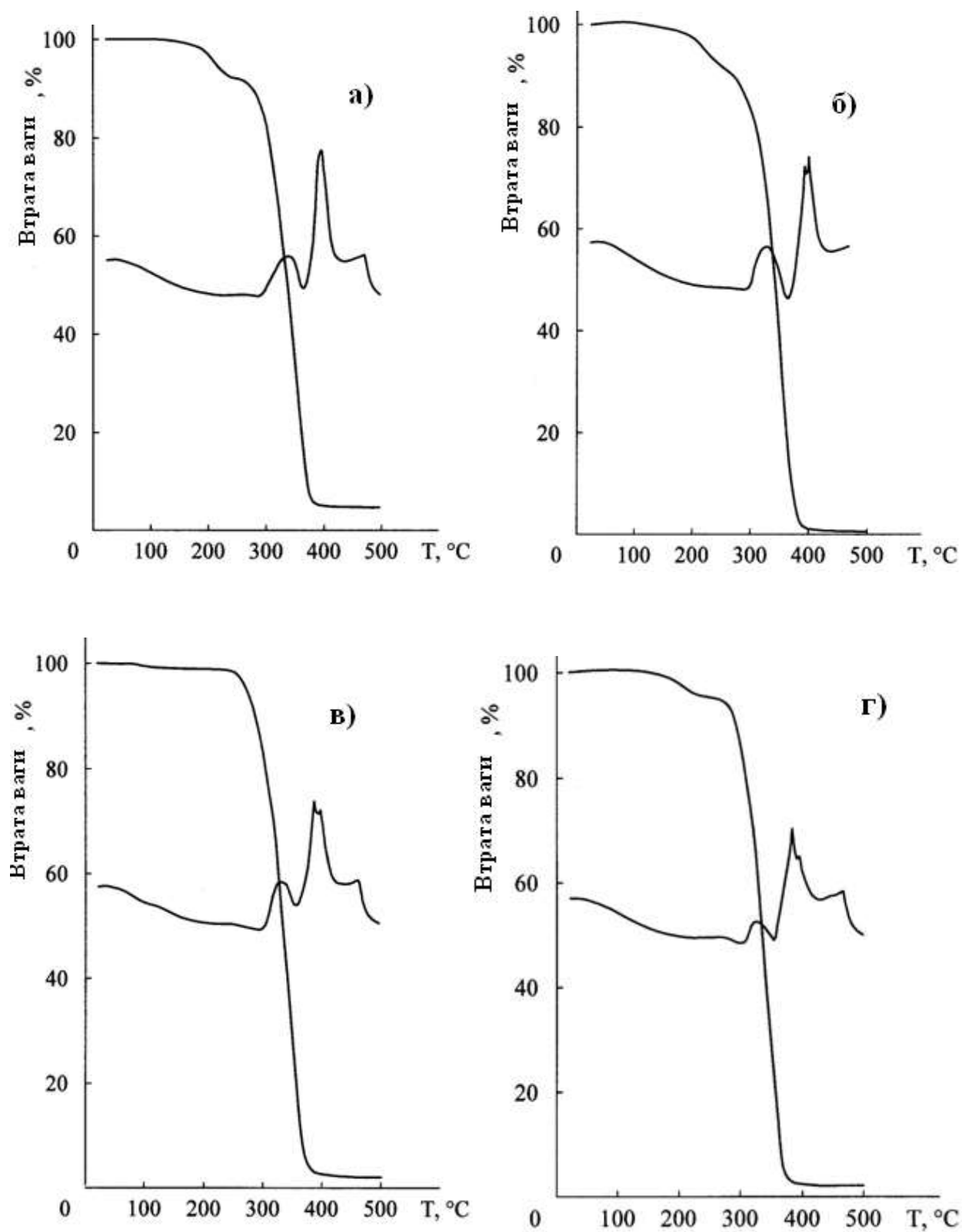


Рис.19. Графічне зображення ТГ та ДТА зразків ПММА:

а) 18-м; б) 19-м; в) 20-м; г) 8-п (табл. 6.16).

ДОДАТОК Г (список научных работ)

Список научных работ, опубликованных за темой диссертации:

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 (**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.
3. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.** *β -Дикетонаты и их комплексы с переходными металлами как компоненты полимеризационных процессов*. Вісник ОНУ. Хімія. 2003. Т. 8, № 3. С. 67-90.
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.
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/B:RUO.0000043895.61512.77 (**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.
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.
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 (**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 (**Scopus**).
10. **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В., Волошановский И.С. *Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации*

метил-метакрилата. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 9. С. 1573-1578. DOI: 10.1134/S0965545X06090045 (**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.

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.

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 (**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 (**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.

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 (**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.

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.

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.

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.
21. Волошановский И.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова Е.В. *Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, иницированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II).* Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 18-25.
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.
23. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Буренкова Е.В. *Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницированной метакрилоилацетонатом кобальта (II).* Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 2. С. 49-56
24. Счастливцев 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.
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 (**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.
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 (**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.
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

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 -дикетонів. Український хімічний журнал. 2017. Т. 83, № 9. С. 40-46.
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 (*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

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.

40. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Петрова Е.В., Манаева Т.И. *Кинетические особенности радикалообразования и полимеризации с участием β -дикетонатов переходных металлов*. Матеріали Міжнародної конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії”. Донецьк, 30 серпня - 02 вересня 2004, С. 129.

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 нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”. Львів, 14-16 вересня 2004. С. 298.

42. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Бербат Т.И., Краснова Е.А. *Макроинициаторы на основе винил- β -дикетонатов меди (II)*. Тези доповідей XX Української конференції з органічної хімії. Частина I. Одеса, 20-24 вересня 2004. С.146.

43. **Шевченко О.В.**, Волошановский И.С., Петрова Е.В., Бутова Т.Д. *Синтез макроинициаторов 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.

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.

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.

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.

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.

48. **Шевченко О.В.**, Цымбалюк К.К., Бербат Т.И., Волошановский И.С. *Особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной*

ацетилацетонатами кобальта (II) и кобальта (III). Тезисы XXII Международной Чугаевской конференции по коорд. химии. Кишинев, 20-24 июня 2005. С.554

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.

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.

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.

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.

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.

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.

55. Волошановский И.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.

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.

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.
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.
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.
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.
61. Волошановський І.С., **Шевченко О.В.**, Буренкова К.В. *Деріватографічне 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.
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.
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.
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.
65. **Шевченко О.В.**, Волошановський І.С., Буренкова Е.В., Солонченко О.В. *Оптимизация метода синтеза макрохелатов, содержащих β -дикетонатные фрагменты.* Abstracts of VI Polish-Ukrainian scientific conference “Polymers of special applications”. Dnepropetrovsk, Ukraine, 20-23 September 2010. P.25.

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.
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.
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.
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.
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.
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.
72. **Шевченко О.**, Счастливцев 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.
73. Счастливцев А.С., **Шевченко О.В.**, Сліденко І.В., Гоменюк І.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.
74. Счастливцев 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.

75. **Шевченко О.В.**, Счастливец А.С., Волошановский И.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.
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.
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.
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.
79. Горохова А., **Шевченко О.**, Буренкова К., Волошановський І. *Стійкість до термоокислювальної деструкції полімерних біметалічних комплексів стиролу з вініл- β -дикетонатами кобальту та марганцю*. Збірник наук. праць XV наукової конференції "Львівські хімічні читання-2015". Львів, 24-27 травня 2015. С. Ф12.
80. **Шевченко О.**, Коваленко В., Мешкова С. *Синтез і люмінесценція комплексів європія (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.
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.
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.
83. **Шевченко О.**, Прозоркевич Т., Буренкова К. *Особливості радикальної полімеризації стиролу в присутності ацетилацетонату марганцю (II)*. Збірник

наук. праць XV наукової конференції “Львівські хімічні читання-2017”.

Львів, 28-31 травня 2017. С. Ф 6.

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.

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.

86. Буренкова К.В., **Шевченко О.В.**, Лисенко А.Д. *Вплив деяких чинників на хелатоутворення 5-метил-5-гексен-2,4-діону, іммобілізованого на поліметилметакрилатній матриці*. Тези доповідей XIV Української конференції з високомолекулярних сполук. Київ, 15-18 жовтня. 2018. С.327-329.

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.

Наукові праці, що додатково відображають наукові результати дисертації

88. 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.

89. 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.