

Сополимер	$M_n \cdot 10^3$	Содержание звеньев МАК, %	Эндотермические пики			Экзотермические пики		
			$T_{нач}, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	Q, Дж/г	$T_{нач}, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	Q, Дж/г
Блочный	65	32,5	110	125 168 205	– – –	– – –	280 320 380	– – –
Привитой	57	26,8	177,3 188,2 205,4	178,6 191,6 231,7	1,34 11,0 146,4	– – –	– – –	– – –
Статистический	50	30,6	189,5	237,9	204,8	–	–	–
ПБМА	50	0	230	290	>280		135	4,7

На ДСК-кривых для блочного и привитого сополимеров имеются эндотермические пики в интервале температур 120–180 °С, которые указывают на процессы элиминирования воды от соседних групп в цепях ПМАК. Для статистического СПЛ характерен сдвиг происходящих процессов в высокотемпературную область. Как следует из данных таблицы, введение в состав ПБМА звеньев МАК ускоряет момент начала разложения полимера, но снижает тепловой эффект процесса. Дальнейшее повышение температуры сопровождается термоокислением продуктов разложения изученных СПЛ, причем скорость процесса возрастает в следующем ряду: привитой > блочный > статистический.

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М. : Мир, 1988. 446с.
2. A.Cretu et al.//Polymer Degradation and Stability. 83 (2004) 399–404.
3. I.C.McNeil et al.// Polymer Degradation and Stability. 48 (1995) 89–97.

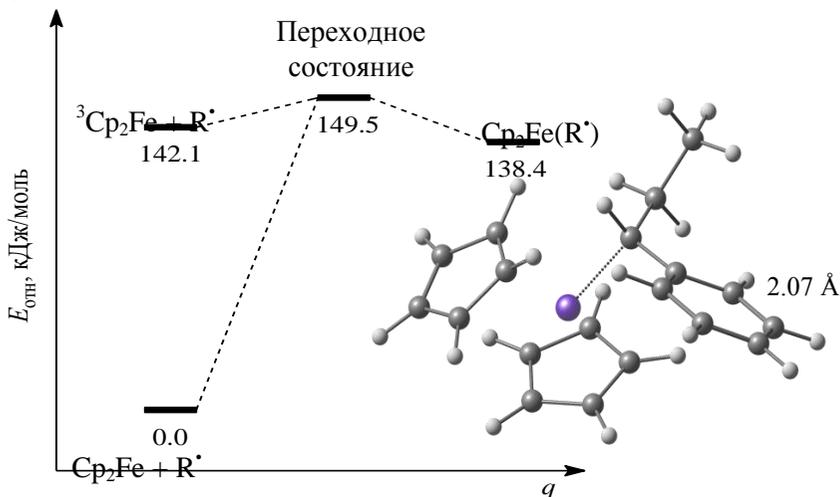
ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНО СВЯЗАННЫХ С ФЕРРОЦЕНОМ РАДИКАЛОВ РОСТА В УСЛОВИЯХ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Фризен А.К., Хурсан С.Л.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Фотоиницированная полимеризация стирола в присутствии ферроцена (Cp_2Fe) проявляет признаки безобрывного процесса, такие как незатухающая постполимеризация после прекращения облучения, линейный рост молекулярной массы полимера. В то же время полидисперсность получаемых образцов имеет значение около 2, т.е. несколько превышает таковую для живой полимеризации. Полагают, что это связано с формированием комплексно связанных с ферроценом радикалов роста $Cp_2Fe(R^*)$, которые ведут процесс полимеризации наряду со свободными радикалами. Для выяснения возможности их образования про-

ведено квантовохимическое моделирование взаимодействия ферроцена с модельным полистирольным радикалом $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{HPh}$. Расчеты проводили в программе «ПРИРОДА» методом РВЕ/3z. На диаграмме представлен энергетический профиль взаимодействия R^\bullet с молекулой ферроцена, находящейся в основном и в фотовозбужденном состоянии ($^3\text{Cp}_2\text{Fe}$). На рисунке показано строение комплексного центра роста $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{R}^\bullet)$.



Активные центры $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{R}^\bullet)$, способные вести безобрывную полимеризацию, легко образуются при УФ-облучении системы: энергия активации такого процесса составляет 7.4 кДж/моль; реакция же с участием невозбужденного ферроцена маловероятна, т.к. имеет большой энергетический барьер. Энергия активации реакции высвобождения радикала из комплекса невелика и составляет 11.1 кДж/моль. Видимо, этот процесс может происходить по мере гибели свободных радикалов в результате реакций обрыва.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-12043-офи) и фондом Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 9342.2006.3).