На правах рукописи

Осипов Андрей Анатольевич

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель:	**Терещенко Константин Алексеевич** доктор химических наук, доцент
Официальные оппоненты:	**Борецкая Августина Вадимовна** кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе, старший научный сотрудник **Янборисов Валерий Марсович** доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», кафедра физической химии и химической экологии, профессор
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится 29 апреля 2025 года в 10 ч на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А-330).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.03. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=164994&id_cat=141

Автореферат разослан «____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
кандидат химических наук, доцент Нуруллина Наталья Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Свободнорадикальная полимеризация широко используется для синтеза полимеров из-за простоты ее организации. При добавлении в этот процесс так называемых контролирующих агентов радикально растущие цепи начинают обратимо деактивироваться, молекулярная масса полимера растет медленнее, и ее становится проще контролировать. Но открытым остается вопрос, как в радикальной полимеризации добиться контроля стереорегулярности, то есть упорядоченности чередования заместителей полимерной цепи. Ю.Б. Монаков и его ученики показали, что добавление металлоцена в процесс синтеза полиметилметакрилата приводит к появлению координационных активных центров, что увеличивает синдиотактичность[1] полиметилметакрилата и придает полиметилметакрилату макроинициирующую способность[2].

Синдиотактический полиметилметакрилат стеклуется при более высокой температуре, чем изотактический, а значит, имеет более широкий температурный диапазон эксплуатации. Поэтому воздействие металлоценов на радикальную полимеризацию можно использовать в практических целях. Для прогноза этого воздействия нужно понять механизм каталитического действия металлоценов. Важно установить, как условия полимеризации влияют на способность металлоцена обратимо деактивировать радикальные активные центры и активировать координационные активные центры. Для ответа на этот вопрос В.М. Янборисов, Н.В. Улитин и К.А. Терещенко в своих исследованиях моделировали кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата, но с участием металлоцена только одного типа – ферроцена. Поэтому целостная картина о механизме каталитического действия всех, в том числе галогенсодержащих, металлоценов в радикальной полимеризации метилметакрилата еще не создана. Ее создание является актуальной научной задачей, так как формирует теоретический фундамент для обоснованного выбора типа металлоцена и условий синтеза полиметилметакрилата под конкретную область его применения: органическое стекло, искусственный акриловый камень или акриловый клей. Объектом исследования стала радикальная полимеризация метилметакрилата с участием галогенсодержащего металлоцена – цирконоцендихлорида. Предмет исследования – механизм каталитического действия цирконоцендихлорида[3]. Этот металлоцен выбран из-за его высокой активности в ионно-координационной полимеризации. Результаты данного исследования анализируются с точки зрения их практической значимости для технологии отверждения акри-

---

[1] Синдиотактичность в данной работе количественно выражается мольной долей синдиотактических триад.

[2] Цепи полиметилметакрилата, получаемого радикальной полимеризацией с участием металлоценов, содержат в качестве концевых групп фрагменты молекул металлоценов. Некоторые из этих концевых групп способны отщепляться от цепей полиметилметакрилата, оставляя на концах этих цепей радикальные активные центры полимеризации. Другие концевые группы являются координационными активными центрами полимеризации. Такие цепи полиметилметакрилата инициируют полимеризацию при добавлении их к новой порции метилметакрилата и входят в структуру получаемого при этом полиметилметакрилата. По определению такой полиметилметакрилат является макроинициатором. Макроинициирующая способность количественно определяется по тангенсу угла наклона временной зависимости конверсии метилметакрилата при его полимеризации с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

[3] Действие металлоценов на радикальную полимеризацию сложное. С одной стороны, металлоцены способствуют образованию координационных активных центров, то есть выступают как классические катализаторы координационной полимеризации. С другой стороны, металлоцены могут как ускорить радикальный рост цепи за счет того, что они катализируют распад инициатора полимеризации, так и замедлить его за счет того, что они вступают в реакцию с радикально растущими цепями, обратимо деактивируя их. В результате скорость радикальной полимеризации с участием металлоценов может быть меньше, равной или больше скорости свободнорадикальной полимеризации в зависимости от типа металлоцена и его концентрации. То есть нельзя сказать, что металлоцены оказывают на радикальную полимеризацию однозначно каталитическое действие, но можно сказать, что есть реакции радикальной полимеризации, которые металлоценами однозначно катализируются. С учетом этой оговорки действие цирконоцендихлорида на радикальную полимеризацию метилметакрилата в данной работе называется каталитическим действием.

лового клея, что обусловлено востребованностью последнего в автомобилестроении, судостроении, машиностроении и электронике.

Цель работы – теоретическое описание кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в этом процессе.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие **задачи**.

1. Обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования, установление наиболее значимых реакций этого механизма и температурных зависимостей констант скоростей этих реакций.

2. Установление влияния начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата.

3. Установление влияния конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.

4. Установление влияния начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на макроинициирующую способность полиметилметакрилата.

Научная новизна

В рамках кинетического моделирования обоснован механизм каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата, включающий в себя следующие реакции: взаимодействие цирконоцендихлорида с инициатором (ускоряющее распад инициатора); образование неактивного комплекса цирконоцендихлорида с метилметакрилатом; взаимодействие цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями, приводящее к образованию координационных активных центров двух типов и координационному росту цепи на них; распад цирконоцендихлорида с образованием свободных радикалов (при фотоинициировании). Установлены наиболее значимые реакции этого механизма. Установлено, что координационные активные центры образуются по реакциям с наименьшими стерическими затруднениями, в которых атом циркония в аддуктах цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями имеет не более 4-х лигандов.

В результате кинетических расчетов установлено влияние температуры полимеризации, отношения концентрации цирконоцендихлорида к концентрации инициаторов (пероксида бензоила, гидропероксида этилбензола и аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия) на соотношение скоростей радикального и координационного роста цепи, скорость полимеризации, молекулярные характеристики и макроинициирующую способность полиметилметакрилата.

Установлено, что в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида формируются не только радикальные и координационные активные центры, но и их спящие формы. Спящие формы координационных активных центров теряют стабильность и превращаются в их активные формы при увеличении конверсии метилметакрилата и уменьшении концентрации радикально растущих цепей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации: 1. формируют представления о детальной кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на формирование и функционирование радикальных и координационных активных центров в данном процессе. 2. формируют

теоретический фундамент для разработки технологий синтеза полиметилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, позволяющих контролировать его стереорегулярность. 3. позволяют оценивать время отверждения акриловых клеев, содержащих в своем составе цирконоцендихлорид или полиметилметакрилат, который получен с участием цирконоцендихлорида.

Методология и методы исследования

Кинетическое обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата осуществлялось по принципу выдвижения гипотезы и ее подтверждения.

Гипотеза заключалась в том, что цирконоцендихлорид в радикальной полимеризации метилметакрилата вступает в реакции согласно механизму, полученному А.К. Фризен с помощью квантово-химического моделирования и опубликованному в открытых источниках. Квантово-химическое моделирование проводилось в программе Priroda 06 методом PBE/3z и в программе Gaussian'09 методом TPSSTPSS/TZVP.

Верификация гипотезы осуществлялась путем построения такой кинетической модели радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, которая обеспечивает удовлетворительный уровень согласования следующих расчетных и экспериментальных данных:

1. временных зависимостей конверсии метилметакрилата (по данным дилатометрии);

2. конверсионных зависимостей средних молекулярных масс полиметилметакрилата (определенных методом гель-проникающей хроматографии);

3. значений доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата (определенных методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии).

Эти экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и опубликованы в открытых источниках.

Успешное прохождение такой верификации означает, что результаты квантово-химического и кинетического моделирования, а также результаты экспериментального исследования кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендхлорида, находятся во взаимном согласовании друг с другом, то есть выдвинутая гипотеза верифицирована по всем имеющимся данным, а данные не имеют внутренних противоречий.

Поскольку в использованных экспериментальных данных отсутствовала информация о статистических свойствах распределения погрешности измерений, гипотеза подтверждалась не в рамках статистического анализа. Вместо этого применен подход, заключающийся в расчете интервалов неопределенности по параметрам модели, каждая точка внутри которых описывает экспериментальные данные в пределах их погрешности. Количественно эти погрешности по каждому типу данных (в виде относительных погрешностей) оценены по экспериментальным данным, полученным по тем же методологиям, из открытых источников. Так как экспериментальные данные оценивались относительными погрешностями, точность кинетической модели оценивалась средними абсолютными ошибками в процентах (mean absolute percentage error, MAPE). Таким образом, гипотеза считалась верифицированной, поскольку параметры кинетической модели имели ненулевые интервалы неопределенности, что соответствовало условию MAPE < относительной погрешности эксперимента по всем типам экспериментальных данных.

Для записи уравнений кинетической модели использовался метод производящих функций. Температурные зависимости констант скоростей реакций определялись в резуль-

тате решения обратной кинетической задачи. То есть параметры этих температурных зависимостей являлись переменными функционала расхождения между расчетными и экспериментальными данными и были установлены в результате его минимизации.

Положения, выносимые на защиту

1. Кинетически обоснованный механизм каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата.

2. Температурные зависимости констант скоростей радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и радикальной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

3. Кинетические закономерности радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и обоснованный с помощью кинетических расчетов механизм каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи (с учетом выделения в нем наиболее значимых реакций).

4. Закономерности влияния условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации, молекулярные характеристики полиметилметакрилата и его макроинициирующую способность.

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена их согласованием с экспериментальными данными и данными квантово-химического моделирования, опубликованными в открытых источниках.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 2: «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных… каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических… и других методов исследования.»; п. 3 в части «усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций»; п. 6 в части «математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на XIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023), XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024), IX Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2024)» (Казань, 2024).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 5 публикаций в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 258 страницах, содержит 58 рисунков и 5 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 362 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрены современные представления о механизмах катализа и ингибирования радикальной полимеризации. Рассмотрен классический механизм свободнорадикальной полимеризации. Рассмотрены различные механизмы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, в которых под действием контролирующих агентов (в некоторых механизмах называемых катализаторами) происходит катализ одних реакций и замедление других реакций механизма свободнорадикальной полимеризации.

В главе 2 представлено решение задачи обоснования механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования, а именно представлены кинетическая модель радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и алгоритм построения этой модели; сопоставление результатов расчетов по кинетической модели с экспериментальными данными о кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида в присутствии инициаторов двух типов: пероксида бензоила и азобисизобутиронитрила; оценка точности кинетической модели, оценка интервалов неопределенности параметров кинетической модели.

Кинетическая модель построена на основе кинетической схемы, включающей реакции свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата:

1. распад инициатора I на свободные радикалы $R(0)$

$$I \xrightarrow{k_d} 2R(0);$$

2. присоединение молекулы метилметакрилата M к свободному радикалу

$$R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1);$$

3. радикальный рост цепи $R(n)$

$$R(n) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(n+1);$$

4. передача цепи на метилметакрилат

$$R(n) + M \xrightarrow{k_{tr}} R(1) + P(n);$$

5. рекомбинация радикально растущих цепей

$$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{rec}} P(n+z);$$

6. диспропорционирование радикально растущих цепей:

$$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{disp}} P(n) + P(z).$$

Здесь далее k – константа скорости реакции, $P(n)$ – неактивные цепи, n и z – степень полимеризации.

Также в кинетическую схему вошли реакции гипотетического механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата (рис. 1), записанные исходя из результатов квантово-химических расчетов, которые представлены в работе [1]. Согласно этому механизму, цирконоцендихлорид образует аддукты с растущими цепями и молекулами метилметакрилата Ad_{abc}. Аддукты отличаются друг от друга и кодируются количеством циклопентадиенильных колец (индекс a), количеством атомов хлора (индекс b), количеством скоординированных молекул мономера (индекс c).

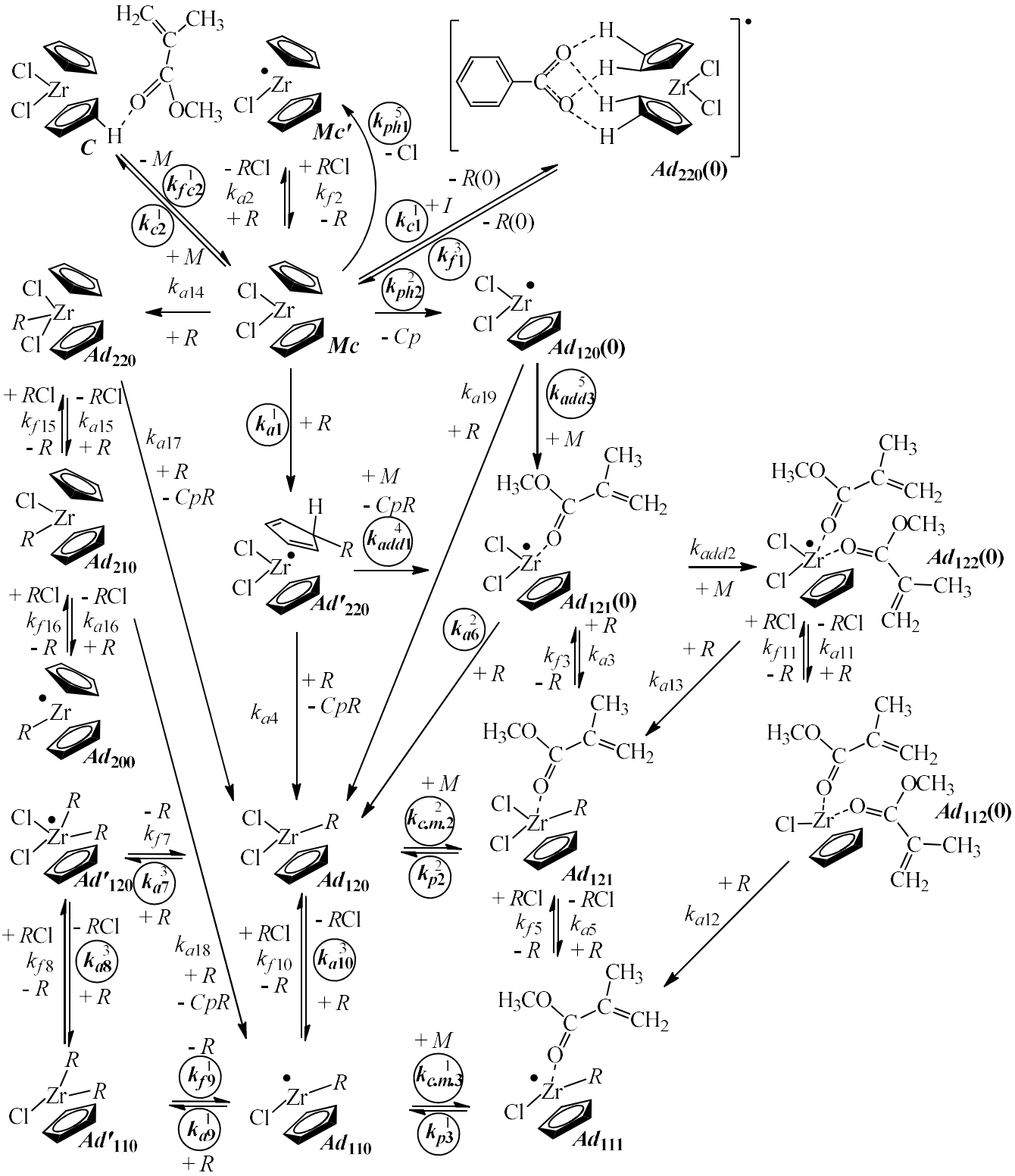

Рис. 1. Реакции цирконоцендихлорида и его аддуктов с радикально растущей цепью *R*, инициатором *I*, метилметакрилатом *M*; относительную ширину интервала неопределенности предэкспоненциального множителя константы скорости реакции характеризует число в круге вблизи соответствующей константы скорости согласно следующей расшифровке: интервал неопределенности предэкспоненциального множителя константы скорости реакции из табл. 2 больше или равен ±0% (1), ±20% (2), ±40% (3), ±60% (4), ±80% (5), ±100% (константы скорости не в кругах) от самого значения предэкспоненциального множителя (если подходят несколько интервалов, выбирается наибольший из них); чем меньше цифра в круге – тем значимее реакция; *Cp* – циклопентадиенильное кольцо

Присоединяясь к аддукту, растущая цепь обратимо деактивируется (рис. 1) по реакциям металлоорганически-опосредованной радикальной полимеризации (от англ. Organometallic Mediated Radical Polymerization, или OMRP). В других реакциях растущая цепь обратимо деактивируется (рис. 1), отщепляя от аддукта атом хлора, по реакциям радикальной полимеризации с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Polymerization, или ATRP). Через эти две группы реакций цирконоцендихлорид ингибирует радикальный рост и обрыв цепи. Конечным итогом всех этих превращений является образование координационных активных центров 1-го типа Ad_{121} и координационных активных центров 2-го типа Ad_{111}. Цирконоцендихлорид также может обратимо деактивироваться за счет комплексообразования с метилметакрилатом и может способствовать распаду инициатора, катализируя тем самым радикальный рост цепи. Для объяснения экспериментально наблюдаемой фотоинициирующей способности цирконоцендихлорида в данном механизме учтены фотохимические реакции распада металлоцена на свободные радикалы под действием УФ-излучения.

На основе перечисленных реакций по закону действующих масс составлена система дифференциальных уравнений, записанных относительно концентраций компонентов реакционной системы $[c(n)]$ или $[c(n,z)]$ (c – компонент реакционной системы, степени полимеризации n и z одновременно используются, когда в составе высокомолекулярного компонента реакционной системы присутствует две отдельно скоординированные к атому циркония полимерные цепи). Степень полимеризации цепей не ограничена сверху, поэтому количество уравнений в этой системе бесконечно. Система была переписана относительно бесконечных сумм, не имеющих физического смысла – производящих функций:

$$\Phi_i = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [c_i(n)] \,,\ \Phi_i = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [c_i(n,z)],$$

где s и q – фиктивные переменные, i – порядковый номер высокомолекулярного компонента реакционной системы. Количество уравнений системы стало конечным. Затем система опять была переписана, но уже относительно бесконечных сумм, имеющих физический смысл – статистических моментов молекулярно-массового распределения:

$$\mu_{ix} = \sum_{n=1}^{\infty} n^x [c_i(n)] \,,\ \mu_{ixy} = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{z=1}^{\infty} n^x z^y [c_i(n,z)] \,,$$

где x и y – порядок статистического момента.

Статистические моменты необходимы для расчета среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата:

$$M_n = m\frac{\sum_i (\mu_{i1} + \mu_{i10} + \mu_{i01})}{\sum_i (\mu_{i0} + \mu_{i00})},\ M_w = m\frac{\sum_i (\mu_{i2} + \mu_{i20} + 2\mu_{i11} + \mu_{i02})}{\sum_i (\mu_{i1} + \mu_{i10} + \mu_{i01})},$$

где m – молекулярная масса метилметакрилата.

Также кинетическая модель позволяет рассчитывать конверсию метилметакрилата (общую – U или $U_{сум}$, а также на каждом типе активных центров – U_p, $U_{к1}$, $U_{к2}$) и мольную долю синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата S:

$$U = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0},\ U_p = \frac{[M_1]}{[M]_0},\ U_{к1} = \frac{[M_2]}{[M]_0},\ U_{к2} = \frac{[M_3]}{[M]_0},\ S = \sum_j \left(\left(\frac{[syn_j]}{[syn_j] + [iso_j]} \right)^2 q_j \right),\ q_j = \frac{[M_j]}{[M]_0 - [M]},$$

где $[M_j]$ – концентрация метилметакрилата, заполимеризовавшегося на активных центрах определенного типа (j = 1 – радикальные активные центры, j = 2 – координационные активные центры 1-го типа, j = 3 – координационные активные центры 2-го типа); $[syn]$ –

концентрация диад звеньев с *транс*-расположением карбонильных групп (эти диады приводят к формированию синдиотактических триад); [*iso*] – концентрация диад звеньев с *цис*-расположением карбонильных групп (эти диады приводят к формированию изотактических триад).

Значения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата взяты из литературных источников. Температурные зависимости констант скоростей реакций, обусловленных наличием в реакционной системе цирконоцендихлорида, определялись в результате решения обратной кинетической задачи. При решении обратной кинетической задачи минимизировалось расхождение между расчетными и экспериментальными данными:

$$F = \sum_j \left(\frac{U_j^p - U_j^э}{U_j^э} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{M_{n,j}^p - M_{n,j}^э}{M_{n,j}^э} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{M_{w,j}^p - M_{w,j}^э}{M_{w,j}^э} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{S_j^p - S_j^э}{S_j^э} \right)^2 .$$

Здесь j – порядковый номер экспериментальной точки, э – экспериментальные значения, p – расчетные значения. По результатам этого решения кинетическая модель описала временные зависимости конверсии метилметакрилата в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, инициируемой азобисизобутиронитрилом (рис. 2, *а*), пероксидом бензоила (рис. 2, *б*), УФ-излучением (рис. 2, *в*), полиметилметакрилатным макроинициатором (рис. 2, *г*), который был получен с участием цирконоцендихлорида. Также модель описала конверсионные зависимости молекулярных масс полиметилметакрилата (рис. 3) и значения мольной доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата при инициировании полимеризации пероксидом бензоила (табл. 1).

Точность кинетической модели оценена по значениям средних абсолютных ошибок в процентах (mean absolute percentage error, MAPE) при описании моделью экспериментальных временных зависимостей конверсии метилметакрилата δ_U (рис. 2), среднечисленной молекулярной массы полиметилметакрилата δ_{M_n} (рис. 3), среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата δ_{M_w} (рис. 3) и доли синдиотактических триад δ_S (табл. 1):

$$\delta_U = \frac{1}{J_U} \sum_j \left| \frac{U_j^p - U_j^э}{U_j^э} \right| = 24.3\%, \qquad \delta_{M_n} = \frac{1}{J_{M_n}} \sum_j \left| \frac{M_{n,j}^p - M_{n,j}^э}{M_{n,j}^э} \right| = 27.2\%,$$

$$\delta_{M_w} = \frac{1}{J_{M_w}} \sum_j \left| \frac{M_{w,j}^p - M_{w,j}^э}{M_{w,j}^э} \right| = 17.2\%, \qquad \delta_S = \frac{1}{J_S} \sum_j \left| \frac{S_j^p - S_j^э}{S_j^э} \right| = 2.0\%,$$

где J_U, J_{M_n}, J_{M_w} и J_S – суммарное количество соответствующих экспериментальных точек, j – порядковый номер экспериментальной точки. Поскольку средние относительные ошибки в процентах не превысили соответствующие предельно допустимые расхождения между расчетными и экспериментальными данными:

$$\delta_U < 25\%, \ \delta_{M_n} < 33.4\%, \ \delta_{M_w} < 17.7\%, \ \delta_S < 2.5\%,$$

точность кинетической модели признана удовлетворительной.

Предельно допустимые средние относительные ошибки в процентах приняты, исходя из методик получения соответствующих экспериментальных данных (25% для U [2], 33.4% и 17.7% для M_n и M_w соответственно [3]). Средние расхождения между ближайшими экспериментальными значениями доли синдиотактических триад в составе

полиметилметакрилата в табл. 1 составляют 2.5%. Поэтому предельно допустимое расхождение между расчетными и экспериментальными значениями доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата принято равным 2.5%. Такое решение принято для того, чтобы считать удовлетворительными только те решения обратной кинетической задачи, при которых экспериментальные и расчетные тенденции влияния условий полимеризации метилметакрилата на долю синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата совпадают. Таким образом, гипотеза о механизме каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата верифицирована, рассмотренный механизм каталитического действия цирконоцендихлорида кинетически обоснован.

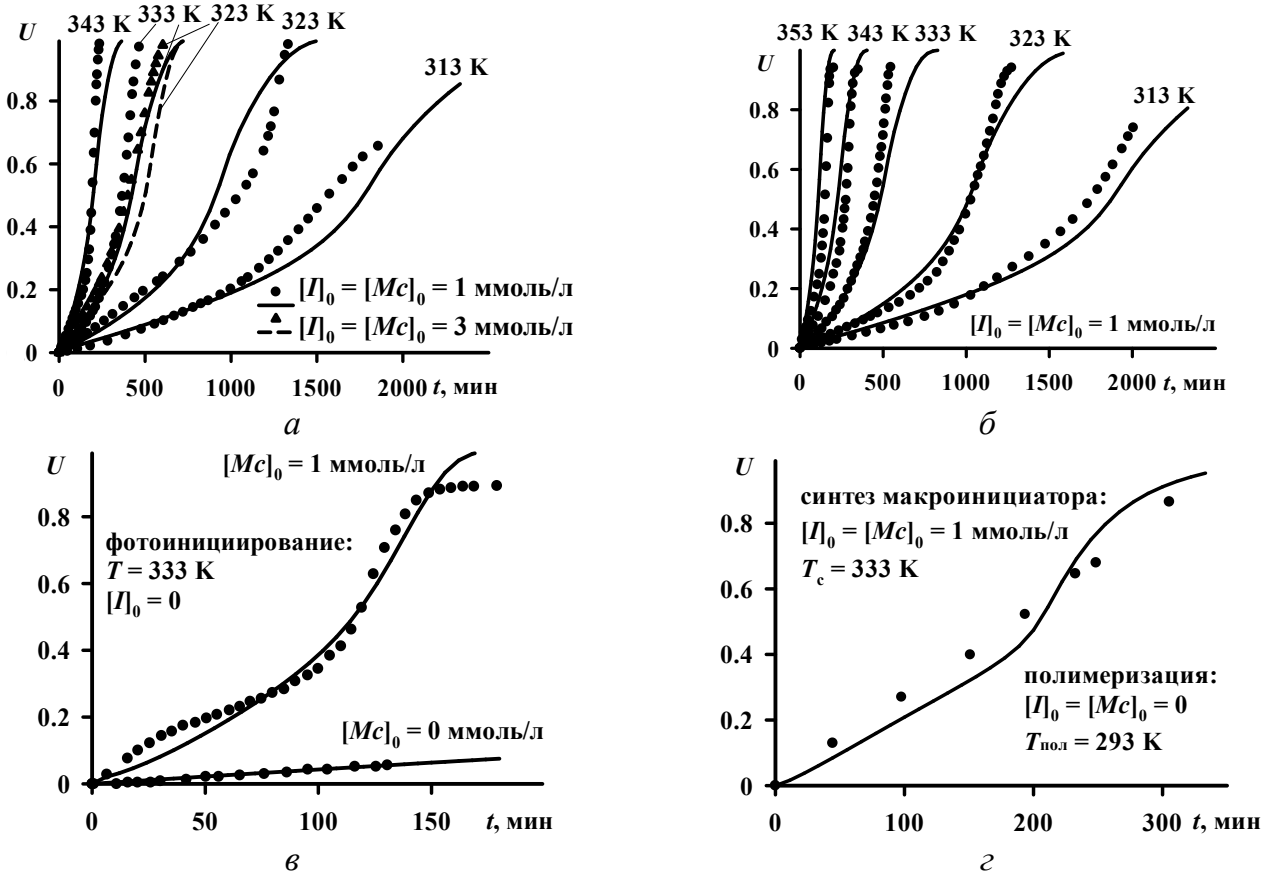

Рис. 2. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием инициирующей системы[4] АИБН + ЦЦ (*а*), ПБ + ЦЦ (*б*), ЦЦ в условиях постоянного облучения светом со спектром длин волн λ = 365-400 нм (*в*) и в полимеризации метилметакрилата присутствии полиметилметакрилатного макроинициатора (*г*); точки – эксперимент [4-6], линии – расчет; $[M]_0$ = 9.4 моль/л; на *а*, *б* цифры вблизи кривых – температуры полимеризации; макроинициатор получен в процессе, изображенном на рис. 2, *б* при T = 333 K, макроинициатор отбирался при конверсии метилметакрилата U = 0.6 и вводился в реакционную систему в количестве 3% от массы метилметакрилата

[4] Под инициирующей системой здесь и далее понимается система, состоящая из инициатора радикальной полимеризации и цирконоцендихлорида. В работе используются следующие условные обозначения: ПБ + ЦЦ – инициирующая система, состоящая из пероксида бензоила и цирконоцендихлорида; ГПЭБ + ЦЦ – инициирующая система, состоящая из гидропероксида этилбензола и цирконоцендихлорида; ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ – инициирующая система, состоящая из аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия и цирконоцендихлорида; АИБН + ЦЦ – инициирующая система, состоящая из азобисизобутиронитрила и цирконоцендихлорида.

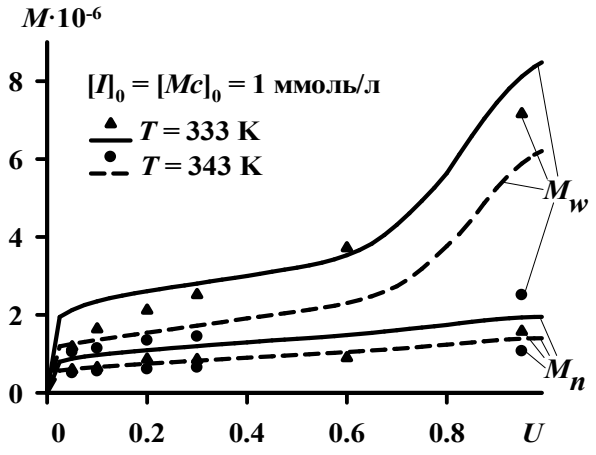

Рис. 3. Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ; точки – эксперимент [4], линии – расчет; $[M]_0$ = 9.4 моль/л

Таблица 2

Доля синдиотактических триад S в полиметилметакрилате при конверсии метилметакрилата U = 0.95, $[I]_0$ = 1 ммоль/л, $[M]_0$ = 9.4 моль/л при различной температуре полимеризации T и начальной концентрации цирконоцендихлорида $[Mc]_0$

$[Mc]_0$, ммоль/л	T, K	S	
		эксп.[5]	расч.
0.5	333	0.62	0.647
1.0	333	0.65	0.656
0.5	278	0.69	0.704
0.2	303	0.70	0.696
0.5	303	0.72	0.705

Найденные в результате решения обратной кинетической задачи параметры приведены в табл. 3 с учетом их интервалов неопределенности, в пределах которых средние относительные ошибки δ_U, δ_{M_n}, δ_{M_w} и δ_S не превысили соответствующие предельно допустимые относительные расхождения между расчетными и экспериментальными данными. Интервалы неопределенности каждого параметра определялись в результате многократных расчетов δ_U, δ_{M_n}, δ_{M_w} и δ_S при переборе значения этого параметра с фиксированным шагом. При расчете интервала неопределенности каждого параметра значения остальных параметров оставались неизменными и равными соответствующим значениям, полученным в результате решения обратной кинетической задачи. Если у параметра не приведена верхняя граница интервала неопределенности, то значение этой границы минимум на порядок больше, чем само значение параметра; если у параметра не приведена нижняя граница интервала неопределенности, то минимальное значение параметра равно нулю.

Таблица 3

Температурные аррениусовские зависимости констант скоростей реакций радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида

Реакции	Температурные зависимости констант скоростей
1	2
Реакции свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата	
$I \xrightarrow{k_d} 2R(0)$	эффективность инициирования $f_0 = 1$, $k_d = 1.18\cdot10^{14} e^{-125450/(RT)}$ *
$R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1)$	$k_{p1} = 2.67\cdot10^{6} e^{-22360/(RT)}$
$R(n) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(n+1)$ **	$k_{p1} = 2.67\cdot10^{6} e^{-22360/(RT)}$
$R(n) + M \xrightarrow{k_{tr}} R(1) + P(n)$	$k_{tr} = 5\cdot10^{5} e^{-45270/(RT)}$
$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{rec}} P(n+z)$	$k_{rec0} + k_{disp0} = 3.74\cdot10^{8} e^{-5600/(RT)}$, $k_{rec0}/k_{disp0} = 3.96\cdot10^{-4} e^{2060/T}$.
$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{disp}} P(n) + P(z)$	

Продолжение табл. 3

1	2
Взаимодействие цирконоцендихлорида *Mc* с инициатором *I* с последующим распадом аддукта $Ad_{220}(0)$	
$I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0)$	$k_{c1} = 1.59^{+0.54}_{-0.25} \cdot 10^{10} e^{-69730^{+350}_{-700}/(RT)}$
$Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0)$	$k_{f1} = 4.45_{-2.36} \cdot 10^{16} e^{-134280^{+2010}_{-10740}/(RT)}$
Взаимодействие цирконоцендихлорида *Mc* с радикально растущей цепью *R* и реакции с участием образующихся при этом аддуктов	
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n)$	$k_{a1} = 9.19^{+0.92}_{-1.19} \cdot 10^{9} e^{-41360^{+210}_{-210}/(RT)}$
$Mc + R(n) \underset{k_{f2}}{\overset{k_{a2}}{\rightleftarrows}} Mc' + R'(n)$	$k_{a2} = 1.58^{+11.09} \cdot 10^{14} e^{-78570_{-5890}/(RT)}$ $k_{f2} = 3.06 \cdot 10^{11} e^{-105130/(RT)}$
$Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add1}} Ad_{121}(0) + P(n)$	$k_{add1} = 4.66_{-3.68} \cdot 10^{16} e^{-108860^{+3810}/(RT)}$
$Ad_{121}(0) + R(n) \underset{k_{f3}}{\overset{k_{a3}}{\rightleftarrows}} Ad_{121}(n)$	$k_{a3} = 2.34 \cdot 10^{9} e^{-39360_{-6690}/(RT)}$ $k_{f3} = 1.05 \cdot 10^{11} e^{-117620_{-30580}/(RT)}$
$Ad'_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{120}(z) + P(n)$	$k_{a4} = 1.50^{+5.09} \cdot 10^{9} e^{-11140_{-4120}/(RT)}$
$Ad_{120}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.2}} Ad_{121}(n)$	$k_{c.m.2} = 2.73^{+0.85} \cdot 10^{9} e^{-51640_{-520}/(RT)}$
$Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{p2i}} Ad_{120}(n+1)$ *** $Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{p2s}} Ad_{120}(n+1)$	$k_{p2i} = 9.60^{+17.28}_{-4.03} \cdot 10^{12} e^{-77910^{+1560}_{-3120}/(RT)}$ $k_{p2s} = 4.11^{+1.36}_{-3.21} \cdot 10^{9} e^{-50650^{+4050}_{-760}/(RT)}$
$Ad_{121}(n) + R(z) \underset{k_{f5}}{\overset{k_{a5}}{\rightleftarrows}} Ad_{111}(n) + R'(z)$	$k_{a5} = 7.33 \cdot 10^{11} e^{-44110_{-9700}/(RT)}$ $k_{f5} = 2.45 \cdot 10^{9} e^{-89440_{-42930}/(RT)}$
$Ad_{121}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a6}} Ad_{120}(n+1)$	$k_{a6} = 3.99^{+3.99}_{-1.12} \cdot 10^{7} e^{-21710^{+870}_{-2060}/(RT)}$
$Ad_{120}(n) + R(z) \underset{k_{f7}}{\overset{k_{a7}}{\rightleftarrows}} Ad'_{120}(n,z)$	$k_{a7} = 2.79^{+2.40}_{-1.54} \cdot 10^{15} e^{-53810^{+2150}_{-1610}/(RT)}$ $k_{f7} = 2.44 \cdot 10^{12} e^{-121140_{-12110}/(RT)}$
$Ad'_{120}(n,z) + R(m) \underset{k_{f8}}{\overset{k_{a8}}{\rightleftarrows}} Ad'_{110}(n,z) + R'(m)$	$k_{a8} = 1.80_{-1.06} \cdot 10^{10} e^{-34490^{+2410}/(RT)}$ $k_{f8} = 1.65 \cdot 10^{12} e^{-108400_{-34680}/(RT)}$
$Ad_{110}(n) + R(z) \underset{k_{f9}}{\overset{k_{a9}}{\rightleftarrows}} Ad'_{110}(n,z)$	$k_{a9} = 2.37^{+0.52}_{-0.20} \cdot 10^{15} e^{-62230^{+250}_{-310}/(RT)}$ $k_{f9} = 9.22^{+1.11}_{-1.48} \cdot 10^{7} e^{-74010^{+370}_{-300}/(RT)}$
$Ad_{120}(n) + R(z) \underset{k_{f10}}{\overset{k_{a10}}{\rightleftarrows}} Ad_{110}(n) + R'(z)$	$k_{a10} = 1.37^{+2.47}_{-0.77} \cdot 10^{10} e^{-21580^{+2160}_{-2800}/(RT)}$ $k_{f10} = 4.11 \cdot 10^{13} e^{-115760_{-37040}/(RT)}$
$Ad_{110}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.3}} Ad_{111}(n)$	$k_{c.m.3} = 2.50^{+0.14}_{-0.25} \cdot 10^{4} e^{-22220^{+220}_{-110}/(RT)}$

Окончание табл. 3

1	2
$Ad_{111}(n) \xrightarrow{k_{p3i}} Ad_{110}(n+1)$ $Ad_{111}(n) \xrightarrow{k_{p3s}} Ad_{110}(n+1)$	$k_{p3i} = 3.92^{+0.71}_{-0.43} \cdot 10^{7} e^{-35960^{+180}_{-180}/(RT)}$ $k_{p3s} = 4.97^{+0.60}_{-0.75} \cdot 10^{8} e^{-38100^{+380}_{-190}/(RT)}$
$Ad_{121}(0) + M \xrightarrow{k_{add2}} Ad_{122}(0)$	$k_{add2} = 4.56^{+11.85} \cdot 10^{11} e^{-110440_{-3310}/(RT)}$
$Ad_{122}(0) + R(n) \underset{k_{f11}}{\overset{k_{a11}}{\rightleftarrows}} Ad_{112}(0) + R'(n)$	$k_{a11} = 1.37 \cdot 10^{9} e^{-30490/(RT)}$ $k_{f11} = 4.09 \cdot 10^{12} e^{-111770/(RT)}$
$Ad_{112}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a12}} Ad_{111}(n+1)$	$k_{a12} = 7.04 \cdot 10^{12} e^{-50410/(RT)}$
$Ad_{122}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a13}} Ad_{121}(n+1)$	$k_{a13} = 3.89 \cdot 10^{9} e^{-25330/(RT)}$
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a14}} Ad_{220}(n)$	$k_{a14} = 9.12^{+12.77} \cdot 10^{12} e^{-67780_{-2710}/(RT)}$
$Ad_{220}(n) + R(z) \underset{k_{f15}}{\overset{k_{a15}}{\rightleftarrows}} Ad_{210}(n) + R'(z)$	$k_{a15} = 2.68 \cdot 10^{10} e^{-35250/(RT)}$ $k_{f15} = 1.59 \cdot 10^{12} e^{-105950/(RT)}$
$Ad_{210}(n) + R(z) \underset{k_{f16}}{\overset{k_{a16}}{\rightleftarrows}} Ad_{200}(n) + R'(z)$	$k_{a16} = 8.81 \cdot 10^{12} e^{-49780/(RT)}$ $k_{f16} = 1.62 \cdot 10^{12} e^{-107150/(RT)}$
$Ad_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a17}} Ad_{120}(n) + P(z)$	$k_{a17} = 2.73 \cdot 10^{9} e^{-26810/(RT)}$
$Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a18}} Ad_{110}(n) + P(z)$	$k_{a18} = 5.60 \cdot 10^{10} e^{-36850/(RT)}$
Реакции, обусловленные фотоинициированием	
$M \xrightarrow{k_{ph0}} 2R(0)$	$k_{ph0} = 2.11^{+11.37} \cdot 10^{-10}$ при 333 K.
$Mc \xrightarrow{k_{ph1}} Mc' + R(0)$	$k_{ph1} = 2.28_{-2.14} \cdot 10^{-3}$ при 333 K.
$Mc \xrightarrow{k_{ph2}} Ad_{120}(0) + R(0)$	$k_{ph2} = 2.25^{+1.04}_{-0.45} \cdot 10^{-3}$ при 333 K.
$Ad_{120}(0) + M \xrightarrow{k_{add3}} Ad_{121}(0)$	$k_{add3} = 1.06_{-1.05} \cdot 10^{5}$ при 333 K.
$Ad_{120}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a19}} Ad_{120}(n)$	$k_{a19} = 1.14 \cdot 10^{5}$ при 333 K.
Реакция цирконоцендихлорида с метилметакрилатом	
$Mc + M \underset{k_{fc2}}{\overset{k_{c2}}{\rightleftarrows}} C$	$k_{c2} = 2.20^{+0.22}_{-0.53} \cdot 10^{12} e^{-94280^{+470}_{-230}/(RT)}$ $k_{fc2} = 2.55^{+2.12}_{-0.48} \cdot 10^{11} e^{-100170^{+500}_{-1500}/(RT)}$

* размерность констант скоростей моно- и бимолекулярных реакций – 1/с и л/(моль·с);
** n, z, m – степени полимеризации цепей (n = 1, 2, 3…, z = 1, 2, 3…, m = 1, 2, 3…);
*** индексы i и s означают, что реакции приводят к образованию синдиотактических и изотактических триад соответственно (реакции с индексами i и s полагаются одной реакцией при подсчете суммарного количества реакций)

Из интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций из табл. 2 следует, что в механизме каталитического действия цирконоцендихлорида из 42 реакций значимыми являются только 19. Каждую из оставшихся незначимых реакций, чьи константы скоростей на рис. 1 не обведены кругом, можно исключить из

рассматриваемого механизма. Установлено, что среди всех путей образования координационных активных центров самым значимым (то есть имеющим наибольшую скорость) является путь, характеризующийся наименьшими стерическими затруднениями. Согласно ему, циклопентадиенильное кольцо должно оторваться от цирконоцендихлорида до того, как в координационную сферу циркония сможет войти другая группа атомов (то есть крайний левый путь на рис. 1 отсекается), при этом к атому циркония должно одновременно координироваться не более одной молекулы метилметакрилата (то есть крайний правый путь на рис. 1 отсекается). Обратимая деактивация цирконоцендихлорида за счет комплексообразования с метилметакрилатом также является значимой. Ее скорость влияет на равновесную концентрацию цирконоцендихлорида и, следовательно, на скорости всех реакций с его участием. В то же время большинство реакций OMRP и ATRP механизмов оказались незначимыми, а значимость оставшегося меньшинства реакций OMRP и ATRP механизмов обусловлена тем, что они контролируют концентрацию не радикальных, а координационных активных центров (рис. 1). Наряду с этим распад инициатора под действием цирконоцендихлорида оказался одной из самых значимых реакций. Это говорит о том, что цирконоцендихлорид работает не как контролирующий агент радикальной полимеризации, а как катализатор одновременно и радикального, и координационного роста цепи.

В главе 3 представлены результаты вычислительных экспериментов, проведенных с применением кинетической модели и нацеленных на решение 2-ой, 3-ей и 4-ой задач диссертации.

В вычислительных экспериментах для сравнения рассматривалось три типа инициатора с разной скоростью распада. Наименьшая скорость у гидропероксида этилбензола, средняя – у пероксида бензоила, наибольшая – у аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия. Значения констант скоростей распада этих инициаторов установлены сотрудниками кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» при кинетическом моделировании окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола. Сначала было установлено влияние начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата. Установлено, что независимо от типа инициатора увеличение температуры полимеризации приводит к возрастанию скорости полимеризации, снижению среднемассовых молекулярных масс полиметилметакрилата и доли синдиотактических триад в его составе (рис. 4). Это вызвано увеличением концентрации радикально растущих цепей и в среднем снижением синдиотактичности полиметилметакрилата, получаемого на каждом типе активных центров (табл. 4).

Независимо от типа инициатора увеличение отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора уменьшает скорость радикального и увеличивает скорость координационного роста цепи, что уменьшает время полимеризации в случае гидропероксидных инициаторов и не изменяет его в случае пероксида бензоила (рис. 5). Из-за этого среднемассовая молекулярная масса цепей уменьшается при инициировании гидропероксидными инициаторами и увеличивается при инициировании пероксидом бензоила. Синдиотактичность растет независимо от типа инициатора (рис. 5).

$$S_{к1} = \left(\frac{k_{p2s}}{k_{p2i} + k_{p2s}} \right)^2,$$

$$S_{к2} = \left(\frac{k_{p3s}}{k_{p3i} + k_{p3s}} \right)^2$$

Таблица 4

Синдиотактичность полиметилметакрилата, полученного на активных центрах различных типов и всех типов в сумме при U = 0.95; $[I]_0 = [Mc]_0$ = 1 ммоль/л, $[M]_0$ = 9.4 моль/л

T, K	S_p	$S_{к1}$	$S_{к2}$	S (ПБ + ЦЦ)	S (ГПЭБ + ЦЦ)	S (ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ)
323	0.64	0.84	0.72	0.68	0.70	0.69
333	0.62	0.79	0.73	0.66	0.69	0.68
343	0.6	0.74	0.73	0.64	0.66	0.68

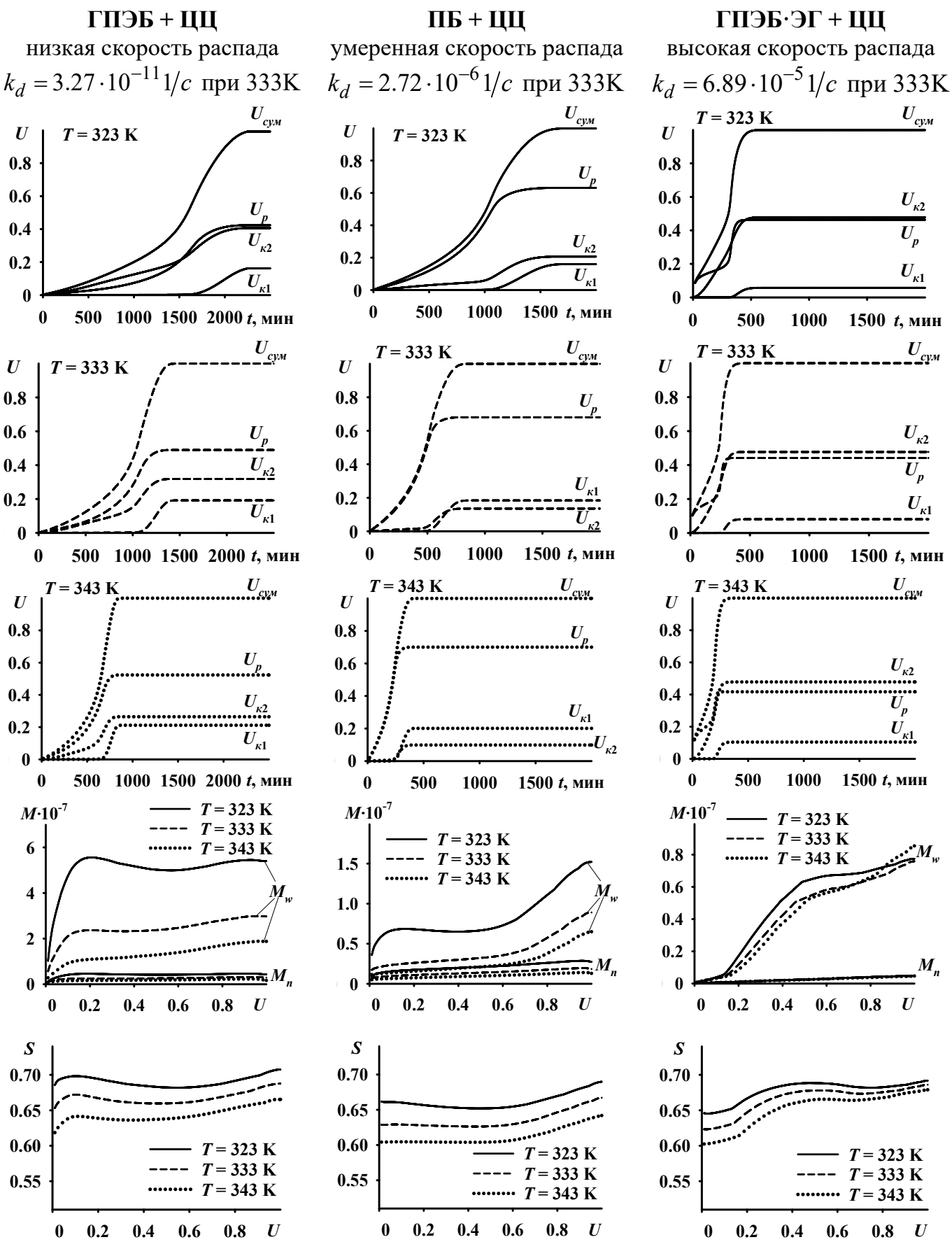

Рис. 4. Влияние температуры полимеризации на конверсию метилметакрилата U, среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы и синдиотактичность S полиметилметакрилата в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида; $[I]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

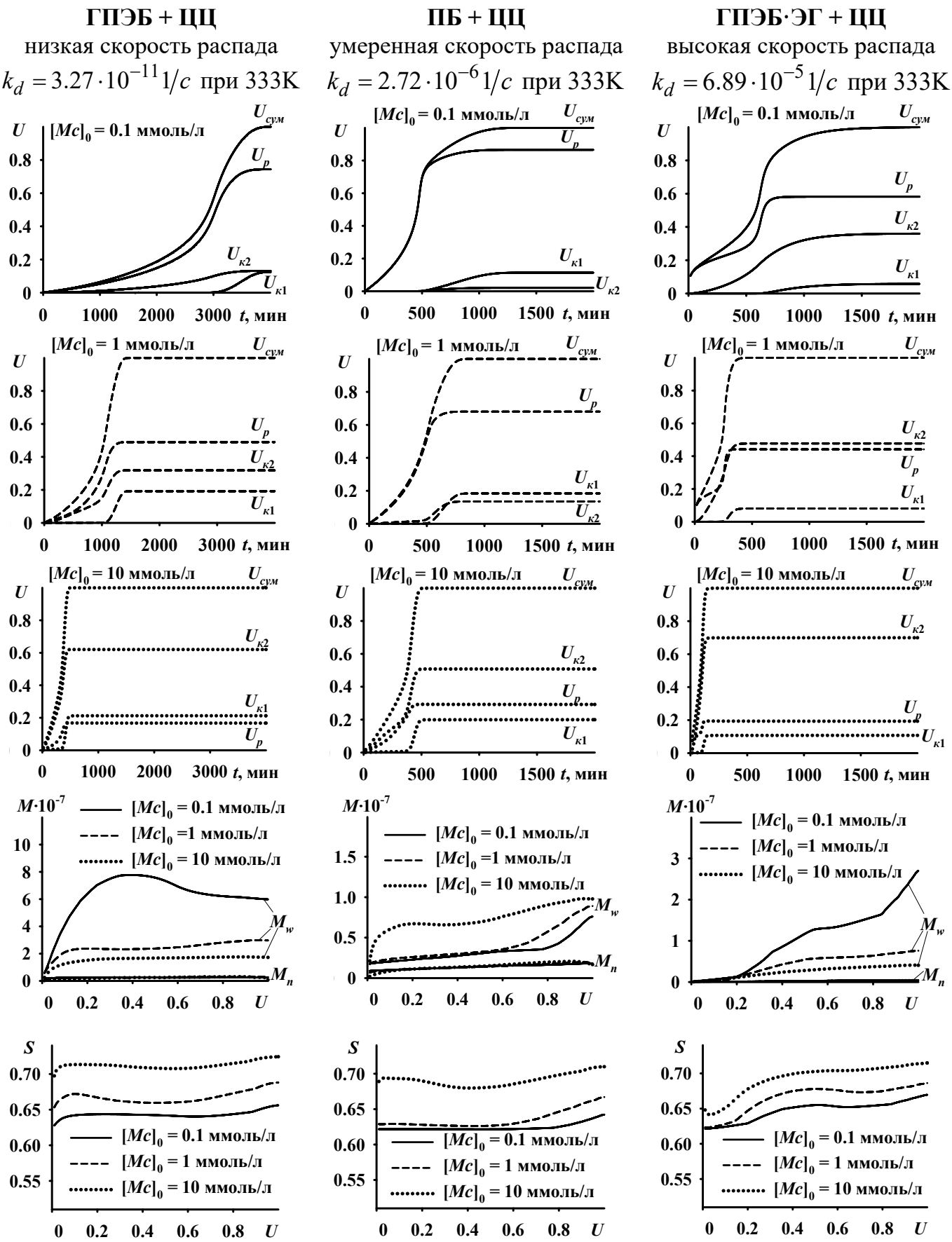

Рис. 5. Влияние отношения $[Mc]_0/[I]_0$ на конверсию метилметакрилата U, среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы и синдиотактичность S полиметилметакрилата в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида; T = 333 K, $[I]_0$ = 1 ммоль/л, $[M]_0$ = 9.4 моль/л

Полученные результаты позволяют среди всех рассмотренных вариантов выбрать оптимальные условия отверждения акриловых клеев с цирконоцендихлоридом в роли активатора. Для высокой скорости отверждения такого клея необходимы высокая температура (343 K), высокое отношение начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора, равное 10 (при начальной концентрации инициатора 1 ммоль/л), и наиболее быстро распадающийся инициатор – аддукт гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия. Однако при увеличении скорости отверждения клея наблюдается снижение молекулярной массы полиметилметакрилата и доли синдиотактических триад в его составе, что должно негативно отражаться на физико-механических характеристиках клеевого соединения. Для улучшения этих характеристик необходимо отверждать клей при низкой температуре (323 K) и низком отношении начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора, равном 0.1 (при начальной концентрации инициатора 1 ммоль/л), под действием наиболее медленно распадающегося инициатора– гидропероксида этилбензола.

С применением кинетической модели был проведен анализ функционирования радикальных и координационных активных центров в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, инициируемой пероксидом бензоила, при различной конверсии метилметакрилата.

Согласно установленному механизму каталитического действия цирконоцендихлорида (рис. 1) в радикальной полимеризации метилметакрилата формируются координационные активные центры двух типов, каждый из которых имеет три формы: активную (со скоординированной молекулой метилметакрилата), промежуточную (с вакансиями для координации молекулы метилметакрилата) и спящую (без скоординированных молекул метилметакрилата и без вакансий). Механизм перехода между формами координационных активных центров предложено называть металлоорганически опосредованной радикально-координационной полимеризацией (OMRCP). В отличие от OMRP, в которой фигурируют две формы радикального активного центра и одна обратимая реакция перехода между ними, OMRCP содержит три формы координационного активного центра и две обратимые реакции между ними. Типы активных центров переходят друг в друга по реакциям ATRP.

Расчеты проводились для полимеризации, инициируемой пероксидом бензоила при температуре 333 K и эквимолярном соотношении цирконоцендихлорида и пероксида бензоила. В этом процессе все временные зависимости конверсии метилметакрилата не зависимо от типа центра, на котором он заполимеризовался, имеют S-образный вид (рис. 6, *а*). Во всех случаях это вызвано гель-эффектом, то есть возникновением диффузионных ограничений реакций с увеличением конверсии метилметакрилата. Чем выше значение константы скорости реакции в кинетической области, тем быстрее снижается кажущееся значение этой константы (рис. 6, *б, в*). Из-за снижения констант скоростей рекомбинации и диспропорционирования концентрации радикально растущих цепей увеличиваются, скорость радикального роста цепи возрастает (рис. 6, *а*). В случае координационного роста цепи снижение констант скоростей изменяет пропорции между скоростями прямых и обратных реакций механизма OMRCP. Сначала снижается k_{a7}, затем k_{a10}, затем k_{a9}, затем k_{a8}, затем k_{f10}. k_{f7} и k_{f9} не снижаются, потому что они мономолекулярные (рис. 6, *б, в*). В результате спящие формы координационных активных центров переходят в активные формы (рис. 6, *б, в*), и скорость координационного роста цепи растет (рис. 6, *а*). Квазиравновесие между типами координационных активных центров смещается в сторону образования координационных активных центров 1-го типа (рис. 6, *б, в*).

Далее установлено влияние начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на макроинициирующую способность полиметилметакрилата.

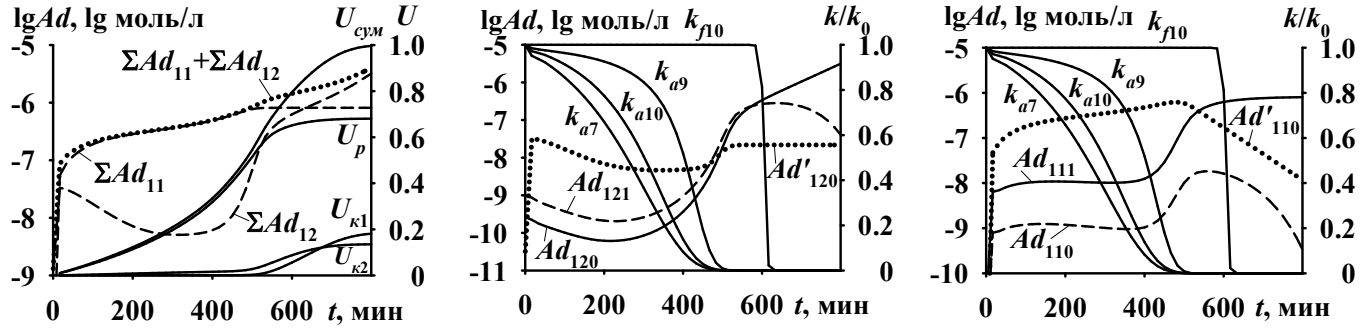

Рис. 6. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U (*а*), суммы концентраций аддуктов цирконоцендихлорида различных типов $\Sigma Ad_{11} = \mu_{1100} + \mu'_{11000} + \mu_{1110}$ (*а*), $\Sigma Ad_{12} = \mu_{1200} + \mu'_{12000} + \mu_{1210}$ (*а*), концентраций аддуктов Ad_{120} (*б*), Ad'_{120} (*б*), Ad_{121} (*б*), Ad_{110} (*в*), Ad'_{110} (*в*), Ad_{111} (*в*) и отношений различных диффузионно ограничиваемых констант скоростей реакций к своему начальному значению k/k_0 (*б*, *в*); температура полимеризации T = 333 K; $[I]_0 = [Mc]_0$ = 1 ммоль/л, $[M]_0$ = 9.4 ммоль/л, начальные концентрации остальных компонентов реакционной системы равны 0

Установлено, что для большинства типов инициатора концентрации координационных активных центров в макроинициаторе незначительно возрастают при увеличении температуры синтеза макроинициатора от 323 K до 343 K и значительно возрастают при увеличении отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора от 0.1 до 10 (рис. 7).

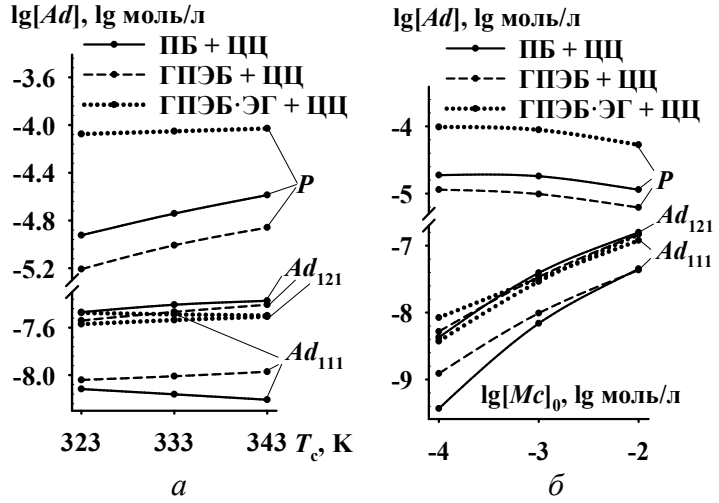

Рис. 7. Концентрации компонентов макроинициатора, синтезированного при различной температуре (*а*) и различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ (*б*); отбор макроинициатора в процессе его синтеза проводился при конверсии метилметакрилата U = 0,6; в реакционную систему макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата

Скорость полимеризации метилметакрилата в присутствии макроинициатора возрастает с увеличением концентрации координационных активных центров в нем (рис. 8, *а*, *б*) и увеличением температуры полимеризации (рис. 8, *в*).

Синдиотактичность полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией с участием цирконоцендихлорида (табл. 4), и полиметилметакрилата, полученного под действием полиметилметакрилатного макроинициатора (рис. 8, *г-е*), примерно равны друг другу и меньше, чем у полиметилметакрилата, полученного только на координацион-

ных активных центрах (табл. 4). Это происходит, потому что часть макроинициирующей способности обеспечивается за счет образования радикальных активных центров при распаде содержащихся в макроинициаторе аддуктов. После отбора макроинициатора и его введения в новую реакционную систему, в которой без инициатора не образуются новые радикалы, в обратимых реакциях между аддуктами начинает преобладать распад спящих форм координационных активных центров с образованием радикально растущих цепей. То есть макроинициатор подчиняется принципу динамического единства с реакционной системой, который подобен принципу динамического единства системы реактанты–катализатор, постулированному академиком Г.К. Боресковым для гетерогенного катализа.

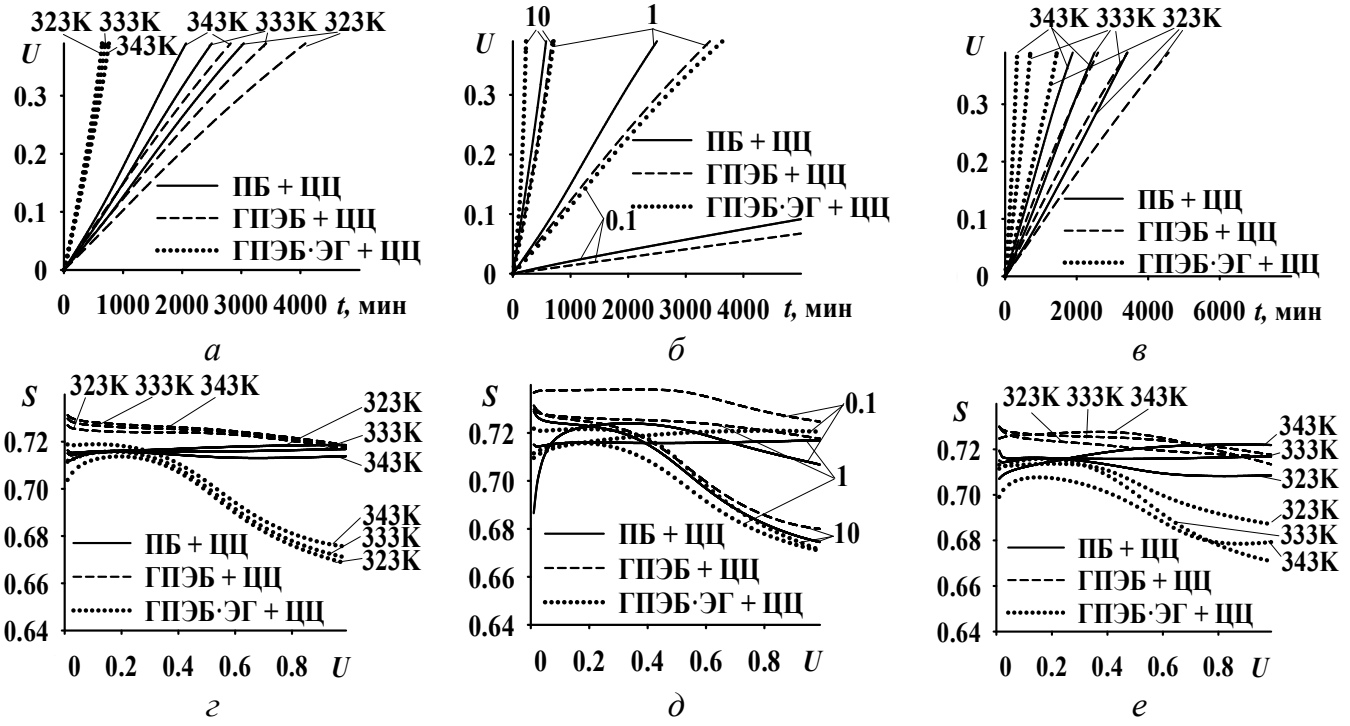

Рис. 8. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (*а-в*) в его полимеризации с участием полиметилметакрилатного макроинициатора и синдиотактичности получаемого полиметилметакрилата (*г-е*) при различной температуре синтеза макроинициатора $T_с$ (*а*, *г*), различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ при синтезе макроинициатора (*б*, *д*) и различной температуре полимеризации $T_{пол}$ (*в*, *е*); стандартные условия синтеза макроинициатора: $T_с$ = 333 K, $[I]_0 = [Mc]_0$ = 1 ммоль/л, отбор макроинициатора в процессе его синтеза проводился при конверсии метилметакрилата U = 0.6; стандартные условия полимеризации с участием макроинициатора: $T_{пол}$ = 333 K, $[I]_0 = [Mc]_0$ = 0 ммоль/л, в реакционную систему макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; если условия процессов отличаются от стандартных, они указаны на рисунке

Исходя из установленных закономерностей отверждение акрилового клея под действием макроинициатора не дает выигрыша с точки зрения стереорегулярности полиметилметакрилата, но сильно уступает в скорости отверждению акриловых клеев под действием низкомолекулярных инициаторов и цирконоцендихлорида, применение макроинициатора для отверждения акрилового клея нецелесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках кинетического моделирования радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида получены следующие результаты.

1. Обоснован механизм каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата. Установлено 40 температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций этого механизма и 5 значений констант скоростей фотоинициируемых реакций при температуре 333 K. Установлено, что этот механизм включает 19 значимых для кинетики полимеризации реакций. Показано, что в данной полимеризации цирконоцендихлорид в большей степени работает не как контролирующий агент радикальной полимеризации, а как катализатор одновременно и радикального, и координационного роста цепи, причем образование координационных активных центров 2-х типов происходит по реакциям с наименьшими стерическими затруднениями.

2. Установлено, что при концентрациях инициатора и цирконоцендихлорида, равных 1 ммоль/л, увеличение температуры от 323 K до 343 K приводит к возрастанию скорости радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (в 5 раз, в 2 раза и в 1.5 раза при инициировании пероксидом бензоила (ПБ), гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ) и аддуктом гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия (ГПЭБ·ЭГ) соответственно), снижению среднемассовых молекулярных масс полиметилметакрилата и доли синдиотактических триад в его составе (в общем диапазоне от 0.70 до 0.64 и более узких диапазонах в зависимости от типа инициатора). Это вызвано увеличением концентрации радикально растущих цепей и снижением доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате, получаемом на каждом типе активных центров.

При температуре 333 K и начальной концентрации инициатора 1 ммоль/л увеличение отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора от 0.1 до 10 приводит к возрастанию скорости полимеризации (в 1.5 раза, в 13 раз и в 7 раз при инициировании ПБ, ГПЭБ и ГПЭБ·ЭГ соответственно), увеличению доли метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных активных центрах и, как следствие, увеличению доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата (в общем диапазоне от 0.64 до 0.71 и более узких диапазонах в зависимости от типа инициатора). При этом среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата уменьшается в случае гидропероксидных инициаторов и увеличивается в случае пероксида бензоила.

3. Установлено, что в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида с увеличением конверсии метилметакрилата возрастает концентрация не только радикальных активных центров, но и концентрация координационных активных центров. Это происходит, потому что в механизме каталитического действия цирконоцендихлорида реакции механизмов металлоорганически опосредованной радикальной полимеризации (от англ. Organometallic Mediated Radical Polymerization, или OMRP) и радикальной полимеризации с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Polymerization, или ATRP) являются частью более крупного механизма, названного металлоорганически опосредованной радикально-координационной полимеризацией (от англ. Organometallic Mediated Radical-Coordination Polymerization, OMRCP), который позволяет контролировать скорость координационного роста цепи за счет изменения соотношения между концентрациями активных и спящих форм координационных активных центров. Из-за неравномерного влияния диффузионных ограничений на константы скоростей реакций механизма OMRCP при увеличении конверсии метилметакрилата спящие формы координационных активных центров переходят в их активные формы.

4. Установлено, что макроинициирующая способность полиметилметакрилата возрастает в 1.5 раза с увеличением температуры его синтеза с участием ПБ и ГПЭБ от 323 K до 343 K (при начальных концентрациях инициатора и цирконоцендихлорида 1 ммоль/л) и возрастает в 33 раза, в 42 раза и в 14 раз с увеличением отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора (ПБ, ГПЭБ и ГПЭБ·ЭГ соответственно) от 0.1 до 10 (при начальной концентрации инициатора 1 ммоль/л и температуре синтеза макроинициатора 333 K). Макроинициирующая способность полиметилметакрилата обеспечивается не только координационными, но и радикальными активными центрами, образующимися *in situ*.

Результаты работы найдут развитие при исследовании каталитического действия цирконоцендихлорида в другом объекте – радикальной полимеризации стирола. Эксперимент и квантово-химические расчеты подтверждают существенное влияние типа мономера на механизм каталитического действия металлоценов.

Цитируемые работы

[1] Фризен, А.К. Металлокомплексные соединения в радикально инициируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации: дис. … д-ра хим. наук / А.К. Фризен. – Уфа, 2017. – 336 с.

[2] Lansdowne, S.W. Relaxation studies of the seeded emulsion polymerization of styrene initiated by γ-radiolysis / S.W. Lansdowne, R.G. Gilbert, D.H. Napper, D.F. Sangster // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1980. – V. 76. – P. 1344-1355.

[3] Podzimek, S. Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fraction / S. Podzimek. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2011. – 372 p.

[4] Насибуллин, И.И. Формирование активных центров при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценовых инициирующих систем: дис. … канд. хим. наук / И.И. Насибуллин. – Уфа, 2013. – 134 с.

[5] Прокудина, Е.М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов: дис. … канд. хим. наук / Е.М. Прокудина. – Уфа, 2004. – 114 с.

[6] Колесов, С.В. Закономерности постполимеризации в системе виниловый мономер-металлоцен-радикальный инициатор / С.В. Колесов, И.И. Насибуллин, А.К. Фризен, Н.Н. Сигаева, Е.Г. Галкин // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57(Б), №2. – С. 83-89.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций

1. Tereshchenko, K.A. Kinetics of methyl methacrylate polymerization in the presence of initiating systems “peroxide + zirconocene dichloride” when the methyl methacrylate adhesive is cured / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, **A.A. Osipov**, V.P. Bondarenko, N.V. Ulitin, E.M. Sabitova, A.V. Bekker, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, N.M. Nurullina, S.N. Tuntseva, T.L. Puchkova, Y.O. Mezhuev, Kh.E. Kharlampidi, S.V. Kolesov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – V. 63, №27. – P. 11892-11908.

2. Осипов, А.А. Кинетический анализ гель-эффекта в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии цирконоцендихлорида / **А.А. Осипов**,

К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Э.М. Сабитова, Н.В. Улитин // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, №8. – С. 57-66.

Другие публикации

1. Шиян, Д.А. Кинетика отверждения метилметакрилатного клея под действием макроинициатора, полученного радикально инициируемой полимеризацией в присутствии цирконоцендихлорида / Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, **А.А. Осипов**, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, А.О. Кайдарова, Х.Э. Харлампиди, С.В. Колесов, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2024. – №8. – С. 20-35.

Материалы конференций

1. **Осипов, А.А.** Модель кинетики отверждения клеевой композиции «метилметакрилат + пероксид бензоила + цирконоцендихлорид» / А.А. Осипов, Д.А. Шиян, Э.М. Сабитова, А.В. Беккер, В.П. Бондаренко, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем»: сб. тез. докл. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал УУНиТ, 2023. – С. 268-272.

2. **Осипов, А.А.** О параллельном и взаимосвязанном функционировании радикальных и координационных активных центров в процессе радикально-координационной полимеризации / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XXXIV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2024. – С. 47.

3. **Осипов, А.А.** Перспективы применения цирконоцендихлорида для получения активных компонентов макроинициатора отверждения акрилового клея / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XXXIV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2024. – С. 48.

4. **Осипов, А.А.** Влияние типа инициатора на кинетику радикально- координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии цирконоцендихлорида / А.А. Осипов, В.П. Бондаренко, Д.А. Шиян, Э.М. Сабитова, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // IX Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – С. 28-30.

5. **Осипов, А.А.** Акриловые клеи, отверждающиеся по радикально-координационному механизму: сравнительный анализ скоростей отверждения различных рецептур / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение–2024): сб. тез. докл. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 201-204.