ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 10, с. 1752–1761



УДК 541.64:547(39+538.141)

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ 3,6-*бис*-(*о*-КАРБОКСИБЕНЗОИЛ)-N-ИЗОПРОПИЛКАРБАЗОЛА[1]

© 2002 г. **Ю. И. Пузин*, Э. И. Галинурова**, С. И. Кузнецов*, А. А. Фатыхов***, Ю. Б. Монаков***

* *Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук*
*450054 Уфа, пр. Октября, 71*

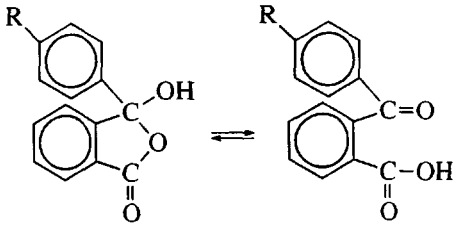
***Бирский государственный педагогический институт*
*452320 Бирск, ул. Интернациональная, 10*

****Уфимский государственный нефтяной технический университет*
*450062 Уфа, ул.Космонавтов, 1*

Поступила в редакцию 18.09.2001 г.
Принята в печать 14.02.2002 г.

Исследовано влияние 3,6-*бис*-(*о*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазола на полимеризацию метилметакрилата и стирола. Обнаружено, что при полимеризации ММА производное карбазола участвует в формировании инициирующей системы как с пероксидным, так и с азоинициатором, проявляя свойства аминов. При полимеризации стирола в присутствии ДАК добавка ведет себя как передатчик цепи, и образует инициирующую систему с пероксидным инициатором, катализируя его распад. Показано, что, кроме атома азота и пероксидной группы, во взаимодействии участвуют атомы водорода изопропильной группы и карбоксильных групп карбазолсодержащего соединения.

В настоящее время активно изучают полимеры и полимерные композиции, содержащие функциональные группы, способные менять строение в зависимости от воздействия различных факторов окружающей среды. Особый интерес вызывают фталидсодержащие полимеры, обладающие уникальными электрофизическими свойствами [1, 2]. Они способны переходить в высокопроводящее состояние при повышении давления. Известно [3], что замещенные дифенилфталиды и лактамы, подвергаемые действию высокого давления в сочетании с напряжениями сдвига, интенсивно окрашиваются. Подобными свойствами обладают и ароматические карбоновые *орто*-замещенные кислоты, представляющие собой "псевдо-фталиды", находящиеся в таутомерном равновесии с соответствующими фталидами [4]




Полимерные фталиды получают прежде всего методами поликонденсации, и часто их пленкообразующие свойства (а также растворимость в большинстве доступных растворителей) недостаточны. Полиакрилаты, в частности ПММА, и полистирол лишены таких недостатков, поэтому представляется интересным введение фталидсодержащих соединений в макромолекулы этих полимеров.

Обеспечить введение фталидсодержащих групп в цепи указанных полимеров в ходе радикальной полимеризации можно в первую очередь через уча-

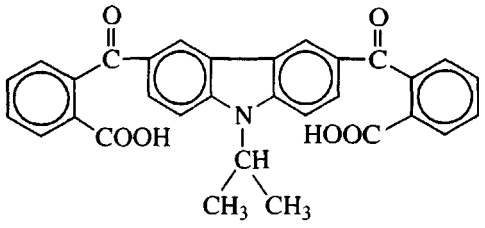
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33322), гранта "Ведущие научные школы" (грант 00-15-97322).

E-mail: puzinyu@diaspro.com (Пузин Юрий Иванович).

стие соединений-добавок в реакциях инициирования и передачи цепи. При этом они могут влиять на кинетические параметры процесса, а также взаимодействовать с инициатором полимеризации.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния 3,6-*бис*-(*о*-карбоксибензоил)-N-изопропилкарбазола (I) на закономерности полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола в массе, инициированной пероксидом бензоила и ДАК.

Соединение I представляет собой как "псевдофталид", так и третичный амин, которые известны как компоненты инициирующих систем [5]:




## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и стирол очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили $CaCl_2$ и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с $T_{кип}$ = = 42°C/13.3 кПа (ММА) и 70°C/8.0 кПа (стирол).

Инициаторы (пероксид бензоила и ДАК) многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы.

Соединение I синтезировали по методике [6], очищали перекристаллизацией из этанола, $T_{пл}$ = = 242°C (с разл.); оно ограничено растворимо в ММА.

Кинетику полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [7]. Температуру поддерживали с точностью до ±0.05°C.

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА и полистирола измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25 ± 0.05°C. Образцы полимеров для этого получали на начальных степенях превращения мономера в полимер (5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в метанол или гексан, сушили в вакууме до постоянной массы при 40°C.

Молекулярную массу ПММА и ПС рассчитывали из соотношения $[\eta] = KM^{\alpha}$, где $K = 0.94 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.76$ (для ПММА) и $K = 2.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.66$ (для ПС).

Относительные константы передачи цепи $C_S$ определяли с использованием уравнения [7]

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n_0}} + C_S\frac{[S]}{[M]},$$

где $P_n$ и $P_{n_0}$ – средняя степень полимеризации в присутствии и в отсутствие добавки; [S] и [M] – концентрация добавки и мономера.

УФ-спектры сернокислотных растворов ПММА регистрировали на приборе UV-VIS-NIR 3100 фирмы "Shimadzu" (кювета 1 см, кварц). Методика расчета содержания фталидных групп в молекулах полимера приведена в работе [8]. Перед определением содержания фталидных групп в полимерах их многократно экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета. Соединение I хорошо растворяется в горячем метаноле.

ИК-спектры растворов реагентов в $CCl_4$ снимали на спектрофотометре "Specord M-80" (Германия). Растворы пероксида бензоила и соединения I нагревали при 60°C в течение 3–4 ч. Через определенные промежутки времени отбирали пробу и регистрировали ее спектр.

ЯМР $^1$H-спектры записывали на приборе AM-400 фирмы "Brucker", рабочая частота 400 Гц, растворитель – предварительно очищенный метанол, метка – гексаметилдисилан.

Содержание синдио- и изотактических последовательностей в макромолекулах определяли с помощью метода ЯМР $^1$H [9] на приборе AM-400 фирмы "Bruker"; при этом использовали полимер, полученный на низких конверсиях (до 5%). Растворитель – монохлорбензол с добавлением $C_6D_6$, рабочая частота 400 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании полимеризации ММА, инициированной пероксидом бензоила, оказалось, что в присутствии соединения I наблюдается симбатное изменение начальной скорости полимеризации $w_0$ и средней степени полимеризации $P_n$ при увеличении концентрации соединения I (табл. 1). При этом $w_0$ и $P_n$ сначала уменьшаются, а затем увеличиваются, проходя минимум. Аналогичный ход зависимостей $w_0$ и $P_n$ от концентрации аминов различного строения отмечен ранее [10–12]. Видимо, группировкой, определяющей влияние соединения I на процесс полимеризации, является аминная.

При полимеризации ММА, инициированной ДАК, наблюдается аналогичное влияние соеди-

**Таблица 1.** Полимеризация ММА и стирола при 60°С в присутствии соединения I

| Мономер | Инициатор | Концентрация инициатора, $c \times 10^3$, моль/л | $[I]_0 \times 10^4$, моль/л | $w_0 \times 10^3$, моль/л мин | $M_\eta \times 10^{-5}$ | $P_n \times 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ММА | Пероксид бензоила | 1.0 | 0 | 4.20 | 13.30 | 13.3 |
| | | 1.0 | 1.05 | 1.47 | 3.12 | 3.1 |
| | | 1.0 | 2.10 | 1.59 | 3.25 | 3.3 |
| | | 1.0 | 4.20 | 3.36 | 13.14 | 13.1 |
| | | 0.5 | 2.10 | 1.60 | 4.36 | 4.4 |
| | | 1.5 | 2.10 | 2.95 | 3.06 | 3.1 |
| | ДАК | 1.0 | 0 | 5.89 | 8.30 | 8.3 |
| | | 1.0 | 1.05 | 3.05 | 3.37 | 3.4 |
| | | 1.0 | 2.10 | 3.07 | 3.84 | 3.8 |
| | | 1.0 | 4.20 | 6.24 | 9.42 | 9.4 |
| | | 0.5 | 2.10 | 2.21 | 3.45 | 3.4 |
| | | 1.5 | 2.10 | 4.11 | 3.36 | 3.4 |
| Стирол | Пероксид бензоила | 1.0 | 0 | 0.94 | 6.69 | 6.4 |
| | | 1.0 | 1.05 | 0.89 | 6.27 | 6.0 |
| | | 1.0 | 2.10 | 0.94 | 5.76 | 5.5 |
| | | 1.0 | 4.20 | 0.88 | 6.12 | 5.9 |
| | | 0.5 | 4.20 | 0.70 | 7.61 | 7.3 |
| | | 1.5 | 4.20 | 1.07 | 5.55 | 5.3 |
| | ДАК | 1.0 | 0 | 1.40 | 5.10 | 4.9 |
| | | 1.0 | 1.05 | 1.44 | 4.91 | 4.7 |
| | | 1.0 | 2.10 | 1.29 | 5.45 | 5.2 |
| | | 1.0 | 4.20 | 1.37 | 4.86 | 4.7 |
| | | 0.5 | 4.20 | 1.01 | 6.81 | 6.5 |
| | | 0.25 | 4.20 | 0.44 | 7.74 | 7.5 |

нения I на кинетические параметры процесса (табл. 1). Симбатное изменение начальной скорости и средней степени полимеризации свидетельствует о взаимодействии добавки и инициатора, приводящем к формированию инициирующих центров [5, 7]. Следует отметить, что порядки полимеризации в присутствии соединения I оказались равными (60°С): 0.74 (по пероксиду бензоила) и 0.59 (по I); 0.55 (по ДАК) и 0.52 (по I). Следовательно, при полимеризации ММА инициирующие системы образуются и с пероксидным, и с *азо*-инициатором (ДАК).

Исследование полимеризации стирола в присутствии соединения I показало, что $w_0$ не зависит от концентрации последнего, но средняя степень полимеризации образующегося полимера не-

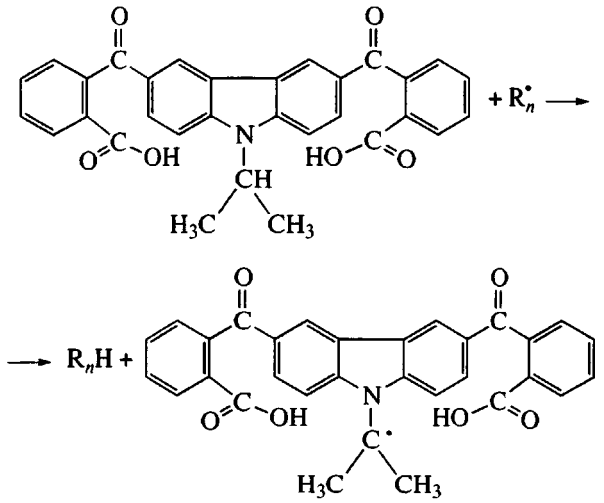
сколько понижается при увеличении количества соединения I в случае обоих инициаторов (рис. 1).

Порядки полимеризации в присутствии соединения I при 60°C оказались равными 0.03 (по пероксиду бензоила) и 0 (по I); 0.45 (по ДАК) и 0 (по I). Поэтому можно полагать, что при полимеризации стирола соединение I выступает и в качестве компонента инициирующей системы с пероксидом бензоила, и в качестве передатчика цепи при полимеризации, инициированной ДАК. Относительная константа передачи цепи $C_S$ на соединение I равна $2 \times 10^{-5}$; как передатчик цепи соединение I несколько активнее, чем бензол ($C_S = 7.5 \times \times 10^{-6}$ [5]).

Таким образом, строение мономера существенно сказывается на поведении производного карбазола I в ходе полимеризации, инициированной соединениями разного строения, что и отмечали ранее для фталидов [6].

За счет процесса передачи цепи фрагменты соединения I входят в состав макромолекул ПС. Сернокислотный раствор проэкстрагированного образца полимера, полученного в присутствии I, имеет слабую окраску (рис. 2). При этом спектр раствора содержит те же полосы поглощения, которые характерны для раствора самого вещества I в серной кислоте. Используя калибровочные зависимости оптической плотности раствора I в серной кислоте от его концентрации (λ = 527 нм), по методике [8] рассчитали количество фталидсодержащих групп. Оказалось, что на одну макромолекулу приходится 0.67 фталидных групп. Следовательно, они находятся в первую очередь на конце цепи.

Передача цепи на соединение I может затрагивать прежде всего подвижный атом водорода, находящийся в α-положении к атому азота



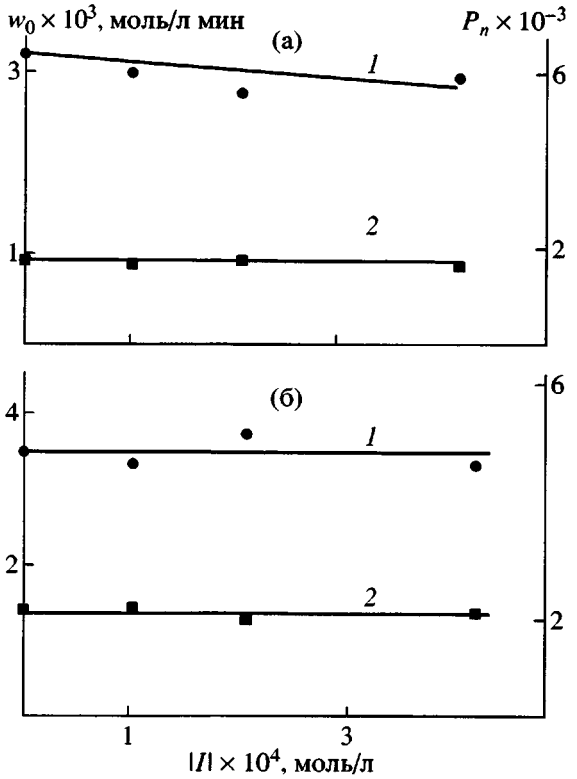




**Рис. 1.** Зависимость начальной скорости полимеризации стирола $w_0$ (*1*) и средней степени полимеризации $P_n$ (*2*) от исходной концентрации соединения I. Температура 60°C, инициатор пероксид бензоила (а) или ДАК(б), концентрация инициатора $1 \times 10^{-3}$ моль/л.

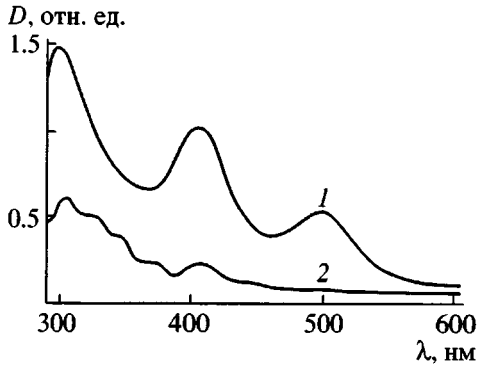



**Рис. 2.** УФ-спектры сернокислотных растворов ПС (*1*) и ПММА (*2*). Полимеры получены при 60°C в присутствии $1 \times 10^{-3}$ моль/л ДАК и $4.20 \times \times 10^{-4}$ моль/л соединения I.

За взаимодействием соединения I с пероксидом бензоила можно проследить с помощью ИК-спектроскопии. Оказалось, что после смешивания растворов реагентов в ИК-спектрах смеси появляются три новые полосы: при 1696, 1730, 1737 $см^{-1}$ (рис. 3). Первая из них относится, видимо, к погло-

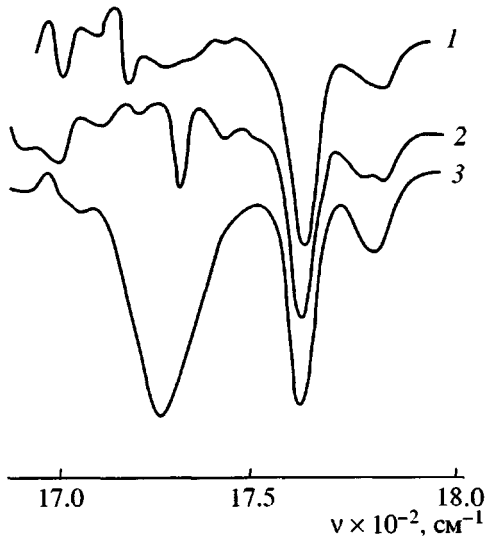



**Рис. 3.** ИК-спектр пероксида бензоила (*1*) и его смеси с соединением I сразу после смешивания (*2*) и через 1 ч (*3*). Исходная концентрация пероксида $1 \times 10^{-3}$ моль/л и соединения I $1 \times 10^{-4}$ моль/л. Растворитель $CCl_4$, температура 60°C.

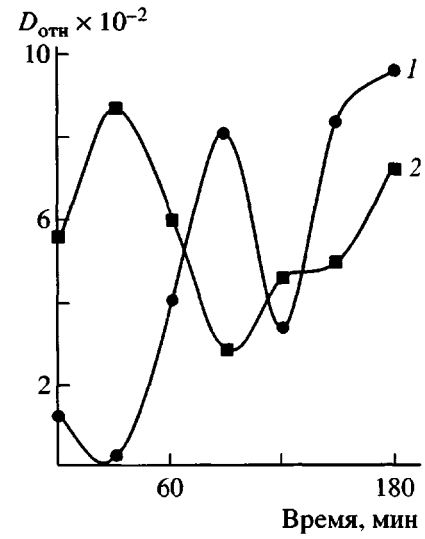



**Рис. 4.** Изменение интенсивности полосы поглощения 1730 $см^{-1}$. Исходная концентрация пероксида бензоила $1 \times 10^{-3}$ моль/л и соединения I $1 \times 10^{-4}$ (*1*) и $5 \times 10^{-5}$ моль/л (*2*). Растворитель $CCl_4$, температура 60°C.

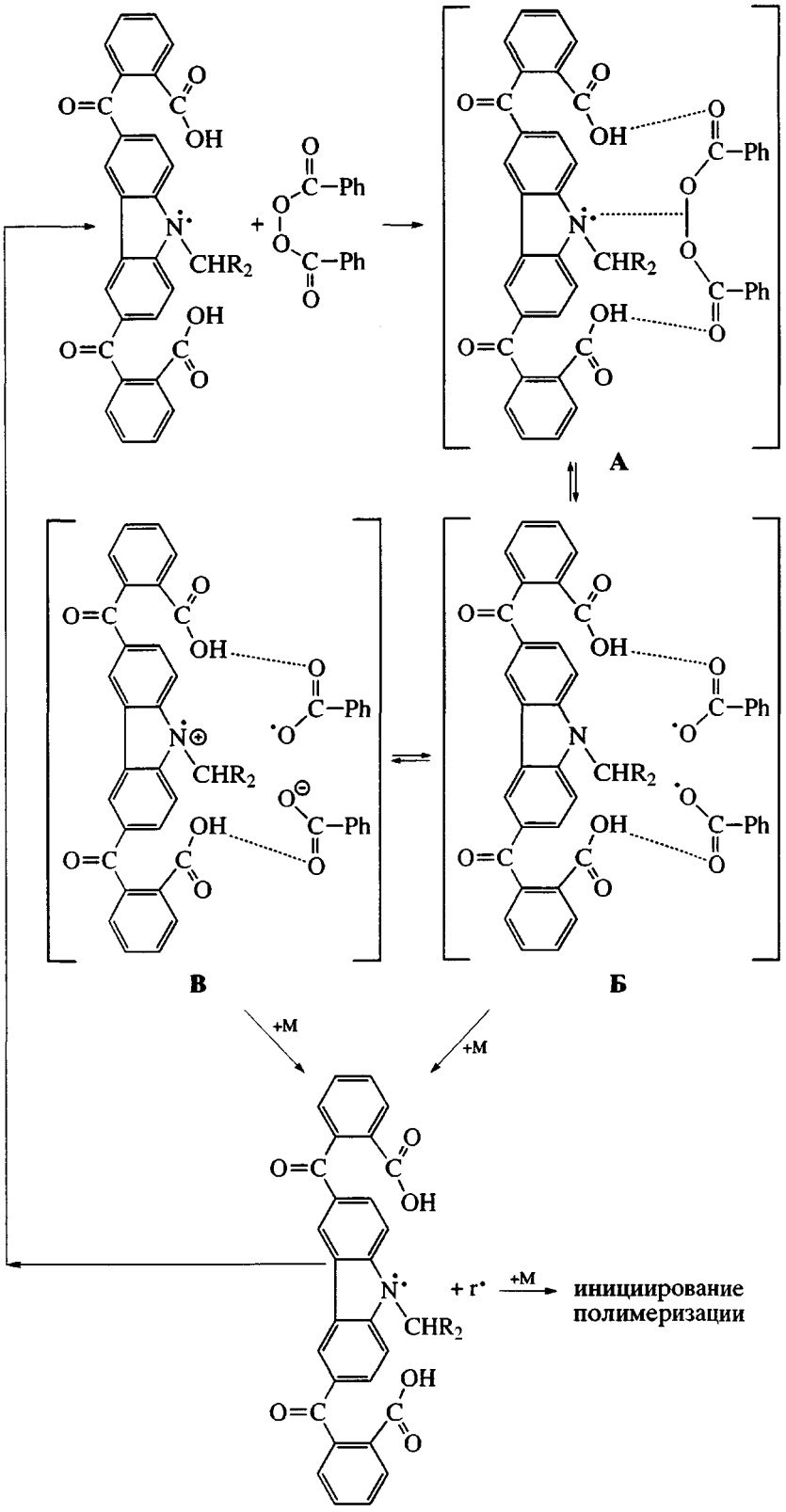
щению группы –COOH бензойной кислоты [13]; вторая и третья – к поглощению карбоксильных группировок [14], причем последние отсутствуют в спектре смеси, снятом через 6 ч после смешивания. Ранее [15], при исследовании влияния 5,6-дигидро-5-метил-4H-1,3,5-дитиазина на полимеризацию стирола, инициированную пероксидом бензоила, мы также наблюдали появление трех новых полос поглощения, причем одна из них исчезала по окончании реакции. Ее появление обусловлено, вероятно, образованием комплексно связанного бензоатного радикала; появление других соединений или радикалов (например, фенилбензоата или радикала Ph$^{\cdot}$) маловероятно из-за практически полного подавления распада бензоатного радикала по схеме $PhCOO^{\cdot} \longrightarrow Ph^{\cdot} + CO_2$ в присутствии мономеров, в частности ММА [16]. К тому же фенилбензоат крайне незначительно влияет на процесс полимеризации ММА [17].

Интенсивность полосы поглощения пероксида бензоила при 1769 $см^{-1}$ меняется во времени периодически (табл. 2). Сначала после смешивания интенсивность полосы достигает минимального значения, а затем начинает увеличиваться и с максимумом через 1.5 ч, потом снова уменьшается, а через 3 ч после смешивания интенсивность полосы опять становится максимальной, затем понижается и постепенно исчезает. Следовательно, можно говорить об изменении коэффициента экстинкции полосы поглощения, что свидетельствует об образовании комплекса пероксид бензоила с I [18].

Изменение интенсивности полос карбоксильных групп также носит колебательный характер (табл. 2). При концентрации $[I]_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л они регистрировались в течение двух часов, а затем исчезли, причем максимум интенсивности обеих полос наблюдался через 30 мин. Это означает, что группы принадлежат промежуточным комплексам. Нужно учесть, что при концентрациях $[I]_0 = 5 \times 10^{-5}$ или $1 \times 10^{-4}$ моль/л время, при котором интенсивность полосы 1730 $см^{-1}$ максимальна, соответствует времени, когда интенсивность полосы 1737 $см^{-1}$ минимальна, и наоборот. Видимо, два комплекса находятся в динамическом равновесии друг с другом.

Важно отметить, что при $[I]_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л полоса поглощения при 1737 $см^{-1}$ появляется сразу после смешивания растворов реагентов, а при $[I]_0 = 5 \times 10^{-5}$ или $1 \times 10^{-4}$ моль/л она появляется через 1 ч после смешивания, а через 1.5 ч исчезает. Концентрация соединения I влияет на изменение интенсивностей обеих полос (рис. 4). Значит, комплекс, поглощающий при 1737 $см^{-1}$, предшествует комплексу при 1730 $см^{-1}$.

Таким образом, появление полос, не сильно отличающихся друг от друга по положению, указывает на сходство в строении частиц. Наиболее вероятно образование близких по строению промежуточных комплексов с участием карбоксильных групп, находящихся в радикальной (Б) или анионной (В) формах.




Схема

Учитывая, что полосы поглощения находятся между поглощением пероксида бензоила (1769 см$^{-1}$) и бензойной кислоты (1696 см$^{-1}$), можно заключить, что комплексно связанному аниону (ком-

**Таблица 2.** Интенсивность полос поглощения в ИК-спектре смеси пероксида бензоила с соединением I (температура 60°C, начальная концентрация пероксида $1 \times 10^{-3}$ моль/л)

| Концентрация добавки $[I] \times 10^5$, моль/л | Время реакции, мин | Интенсивность полос $I \times 10^{-2}$, отн. ед. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1769 $см^{-1}$ | 1730 $см^{-1}$ | 1737 $см^{-1}$ |
| 2.5 | 0 | 3.53 | 1.21 | 1.01 |
| | 30 | 3.97 | 3.19 | 2.50 |
| | 90 | 3.86 | 1.78 | 1.60 |
| | 120 | 3.27 | 0.76 | 0.85 |
| | 180 | 3.83 | 1.95 | 0.05 |
| 5.0 | 0 | 3.96 | 5.55 | 0 |
| | 30 | 4.10 | 8.69 | 0 |
| | 90 | 3.71 | 2.81 | 2.28 |
| | 120 | 3.56 | 4.55 | 3.39 |
| | 180 | 4.77 | 7.20 | 0.63 |
| 10.0 | 0 | 3.23 | 1.21 | 0.05 |
| | 30 | 3.54 | 0.08 | 0 |
| | 90 | 4.39 | 8.13 | 0.15 |
| | 120 | 3.72 | 3.36 | 2.64 |
| | 180 | 4.37 | 9.67 | 0.10 |

плекс В) соответствует полоса поглощения 1730, а комплексно связанному радикалу (комплекс Б) – 1737 $см^{-1}$.

То, что реакция пероксида бензоила с соединением I происходит в колебательном режиме, подтверждается изменениями в спектрах ПМР смеси, снятых во времени (рис. 5а). Видно, что интенсивность полос поглощения ароматических атомов водорода карбазольного фрагмента ($\delta$ = 7.64; 7.67; 7.84; 7.87; 7.91; 7.93 и 8.20 м. д.) сначала возрастает, затем становится меньше исходной, а затем вновь увеличивается, что свидетельствует о периодическом изменении электронной плотности ароматической системы, связанной с атомом азота.

Взаимодействие пероксидов с аминами, прежде всего третичными, изучают давно [5, 10, 19]. Установлено, что реакция протекает через промежуточное образование комплекса с переносом заряда; распад последнего приводит к появлению соединений, в которых один из атомов водорода, находящихся в $\alpha$- или $\beta$-положениях к атому азота, замещен на остаток пероксида. В соединении I присутствуют несколько центров, способных выступать в качестве доноров водорода. Прежде всего это атом водорода изопропильной группы, находящийся у третичного атома углерода. На рис. 5б представлено изменение во времени сигнала этого протона в спектре ПМР смеси. Видно, что в ходе взаимодействия электронная плотность на атоме водорода сначала несколько возрастает, а затем понижается, а по истечении 6 ч (когда пероксида в системе уже нет) сигнал идентичен исходному. Следовательно, процесс взаимодействия сопровождается регенерацией активного центра (аминной группировки) соединения I, роль которого заключается, видимо, в катализе распада пероксида. Из рис. 5б также видно, что активное участие во взаимодействии принимают и протоны карбоксильных групп, причем проявляется их некоторая неэквивалентность, связанная, видимо, с особенностями их пространственного расположения.

Учитывая изложенное выше и литературные данные по реакции аминов с пероксидами, взаимодействие пероксида бензоила с соединением I можно представить как на схеме. На первой стадии реакции, вероятно, образуется комплекс А. Как показала оптимизация геометрии молекул реагентов по методу ПМ3, стерических ограничений для его образования нет. В дальнейшем он превращается в комплекс Б, имеющий радикальное строение и находящийся в равновесии с комплексом В ион-радикальной структуры. Оба комплекса, видимо, участвуют в инициировании полимеризации в ходе взаимодействия с мономером, причем при этом происходит регенерация соединения I и процесс может протекать снова. В ходе взаимодействия система, вероятно, по кинетическим причинам (накопление и расходование комплексов Б и В по равновесным реакциям с различными константами) "проскакивает" равновесие, а затем релаксирует к нему. При этом совершается всего несколько затухающих колебаний (в отличие от типичных колебательных реакций).

Известно [20], что полярность среды влияет на процесс образования донорно-акцепторного комплекса. Формирование комплекса соединения I с ДАК, видимо, активно происходит в ММА, но гораздо слабее – в стироле, что и проявляется в различном влиянии соединения I на параметры полимеризации этих мономеров. Аналогичный факт отмечен нами и при полимеризации в присутствии других фталидов [6].

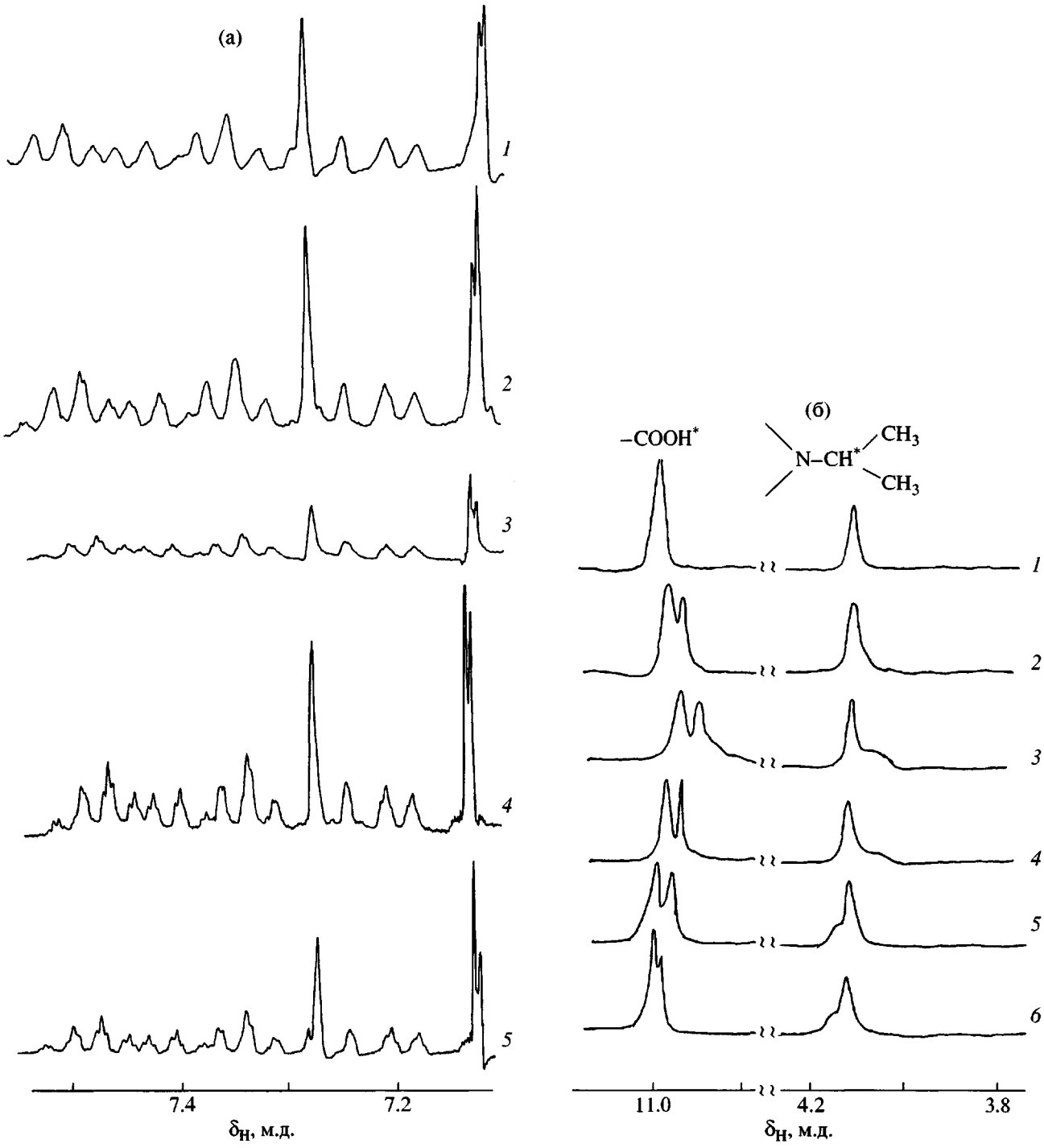



**Рис. 5.** Изменения в спектрах ПМР смеси пероксида бензоила и соединения I во времени: *1* – 0, *2* – 30, *3* – 60, *4* – 90, *5* – 120, *6* – 150 мин. Область сигналов ароматических протонов (а) и протонов кислотной и изопропильной групп (б).

Из схемы следует, во-первых, что число инициирующих полимеризацию радикалов увеличивается; это приводит к усилению зависимости скорости полимеризации от концентрации соединения I и пероксида бензоила, к увеличению порядков полимеризации по этим веществам.

Во-вторых, соединение I практически не будет входить в полимерную цепь, если оно участвует в

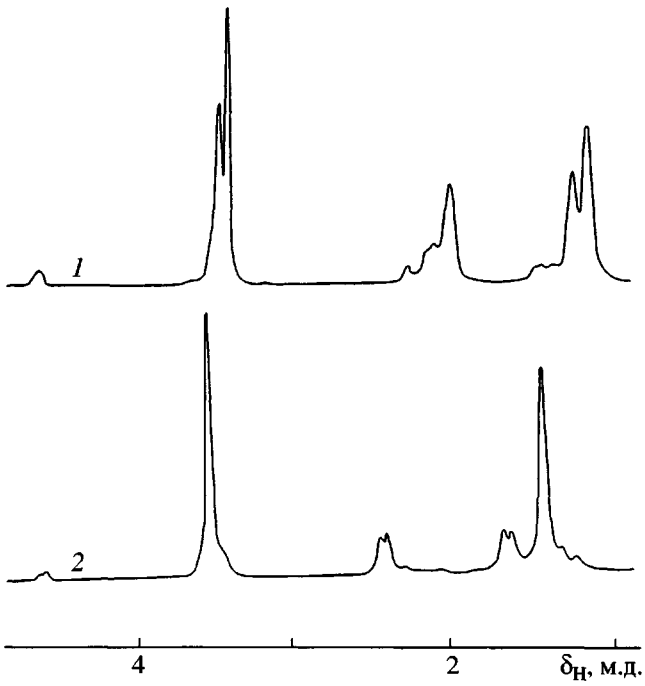



**Рис. 6.** ПМР-спектры ПММА. *1* – получен при 60°С в присутствии $1 \times 10^{-3}$ моль/л пероксида бензоила и $1.1 \times 10^{-4}$ моль/л соединения I, *2* – изотактический ПММА. Растворитель – монохлорбензол с добавлением $C_6D_6$, рабочая частота 400 МГц, температура 60°С.

формировании инициирующих систем с инициатором. Действительно, сернокислотные растворы полимеров (кроме ПС, полимеризацию которого инициировали ДАК, см. выше) не имеют окраски (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии фрагментов соединения I в макромолекулах или об их незначительном количестве.

В-третьих, участие в инициировании полимеризации комплексно связанного радикала должно сказываться на микроструктуре молекулярной цепи. Мы провели исследование микроструктуры ПММА, полученного в присутствии соединения I. На рис. 6 представлены типичные спектры ЯМР $^1$H полиметилметакрилата, полученного при использовании инициирующей системы пероксид бензоила – соединение I, а также изотактического ПММА, специально синтезированного в присутствии фенилмагнийбромида [21]. Видно, что сигналы изотактических последовательностей в спектре полученного полимера (дублет *трео*-протонов 1.60 и 1.64 м. д. и *эритро*-протонов $CH_2$-групп 2.37 и 2.41 м. д.) практически отсутствуют. Более того, характер спектра свидетельствует о значительном содержании *синдио*-последовательностей в полимере: присутствуют сигналы $CH_3$-групп последовательностей rrrr (1.16 м. д.) и rmrr (1.28 м. д.), а также протонов $CH_2$-групп триад строения rrr (2.02 м. д.) и mrr (2.10 м. д.) [22]. Исходя из интенсивности сигналов протонов синдиотактических последовательностей, их количество составляет 67%, гетеротактических последовательностей – 30%, изотактических – около 3%. Таким образом, наиболее вероятным представляется комплексно-радикальный механизм полимеризации [20], что и следует из схемы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasil'ev Yu.V., Zykov B.C., Fal'ko V.S., Lachinov A.N., Khvostenko V. I., Gileva N.G.* // Synth. Metals. 1997. V. 84. P. 975.
2. *Johansson N., Lachinov A.N., Stafstrom S., Salaneck W.R.* // Synth. Metals. 1994. V. 67. P. 319.
3. *Петров А.А., Гоникберг М.Г., Салазкин С.Н., Анели Дж.Н., Выгодский Я.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 2. С. 279.
4. *Вальтер Р.Э.* Кольчато-цепная изомерия в органической химии. Рига: Зинатне, 1978.
5. *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
6. *Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Хатченко Е.А, Кириллов Г.А., Кудашев Р.Х., Крайкин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1461.
7. *Гладышев Г.П.* Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Наука,1964.
8. *Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Галинурова Э.И., Егоров А.Е., Прокудина Е.М., Монаков Ю.Б.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 2. С. 286.
9. *Shapiro Yu.E.* // Bull. Magn. Reson. 1985. V. 7. № 1. С. 27.
10. *Ефремова Е.П., Чихаева И.П., Ставрова С.Д., Мотов С. А., Праведников А.Н.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 2. С. 354.
11. *Пузин Ю.И.* Дис. ... д-ра. хим. наук. Уфа: Ин-т орган. химии Уфимского науч. центра РАН, 1996.
12. *Чайникова Е.М., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 303.
13. *Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С.* Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974.
14. *Миронов В.А., Янковский С.А.* Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985.
15. *Пузин Ю.И., Чайникова Е.М., Сигаева Н.Н., Козлов В.Г., Леплянин Г.В.* // Высокомолек. соед. А.1993. Т. 35. № 1. С. 24.

16. *Moad G., Rizzardo E., Solomon D.H* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 8. P. 533.

17. *Stickler M.* // Makromol. Chem. 1986. B.187. № 11. S. 2663.

18. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.

19. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.* Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972.

20. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.

21. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.

22. *Платэ Н.А., Литмантович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.

# Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of 3,6-*bis*(*o*-Carboxybenzoyl)-N-isopropylcarbazole

**Yu. I. Puzin*, E. I. Galinurova**, S. I. Kuznetsov*, A. A. Fatykhov***, and Yu. B. Monakov***

**Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

***Birsk State Pedagogical Institute, ul. Internatsional'naya 10, Birsk, 452320 Russia*

****Ufa Oil Technical State University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia*

**Abstract**—The effect of 3,6-*bis*(*o*-carboxybenzoyl)-N-isopropylcarbazole on the free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene was studied. It was shown that, in the polymerization of MMA, the carbazole derivative is involved in the formation of initiating system with both peroxide and azo initiators, exhibiting the properties of amines. In the AIBN-initiated polymerization of styrene, the tested additive functions as a chain-transfer agent and forms the initiating system with the peroxide initiator catalyzing its decomposition. It was demonstrated that, along with nitrogen atom and peroxide group, hydrogen atoms of the isopropenyl group and carboxyl groups of the carbazole-containing compound take part in interaction.