

УДК 54(64+515):547.258.2

ХЛОРИДЫ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТИТАНА КАК РЕГУЛЯТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 2008 г. А. А. Щепалов, Д. Ф. Гришин

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Принята в печать 28.09.2007 г.

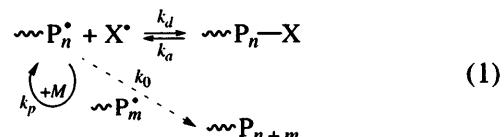
Изучена радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии хлорида и дихлорида дицикlopентадиенилтитана. Установлено, что процесс протекает без автоускорения вплоть до глубоких конверсий и характеризуется линейным повышением ММ с увеличением степени конверсии. На основании результатов квантово-химических расчетов и данных ЭПР-спектроскопии предложена схема роста полимерной цепи с участием титанорганических соединений.

Одной из актуальных задач в области синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также строения и свойств образующихся макромолекул, в том числе их молекулярно-массовых характеристик.

Определенные перспективы в плане решения этой задачи открывает контролируемая радикальная полимеризация или полимеризация в режиме “живых” цепей [1–5], с которой связан наблюдавшийся в последние годы “ренессанс” радикальной полимеризации как важнейшего способа синтеза полимеров в промышленном масштабе. Экономический эффект от практического использования достижений контролируемой радикальной полимеризации только в США за последние 15 лет превысил 20 миллиардов долларов [1].

К наиболее широко используемым в настоящее время способам контролируемого синтеза полимеров относятся обратное ингибирирование [2, 3] и полимеризация с переносом атома [4, 5]. Суть обоих методов заключается в обратном взаимодействии радикалов роста с введенной до-

бавкой (регулятором роста), за счет чего подавляется реакция квадратичного обрыва растущих цепей, приводящая к спонтанному неконтролируемому увеличению ММ синтезируемых полимеров и скорости полимеризации:



В результате осуществления указанной реакции полимерные цепи имеют практически одинаковую длину и ММ. Синтез макромолекул протекает равномерно, без характерного для радикальной полимеризации автоускорения.

В последние годы для управления ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования все более активно используют органические соединения переходных металлов [1], в частности производные меди, железа, никеля, молибдена и других [4, 5]. Указанные соединения дают возможность целенаправленно регулировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров. Исключительно важно, что в отличие от стабильных нитроксильных радикалов, нередко используемых для управления ростом цепи и эффективно работающих лишь при высоких температурах (100–140°C) [2, 3], металлокомплексы активны в более мягких температурных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12017).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

режимах, максимально приближенных к условиям промышленного синтеза полимеров (25–60°C) [4, 5]. Однако практическое применение регуляторов этого типа в ряде случаев существенно ограничено интенсивной окраской, которую придают полимерам ионы некоторых переходных металлов, образующиеся на промежуточных стадиях синтеза макромолекул.

Одним из немногих исключений являются регулирующие добавки на основе соединений титана. Известно, что ионы титана в наивысшей степени окисления (IV) наиболее устойчивы и при этом бесцветны. Следовательно, полимеры, синтезированные с их участием, не будут иметь окраски и не потребуют дополнительной очистки от регулятора.

Недавно нами обнаружено регулирующее действие дициклопентадиенилтитан дихлорида (Cp_2TiCl_2) на кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола, а также молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров [6, 7]. Установлено, что в присутствии каталитических количеств указанной добавки значительно уменьшается гель-эффект и наблюдается линейное повышение ММ полимеров с конверсией [7]. Цель настоящего исследования – выяснение механизма регулирующего действия циклопентадиенильных производных титана при полимеризации метилметакрилата и стирола в условиях радикального инициирования. Экспериментальные возможности непосредственного изучения промежуточных стадий и элементарных актов контролируемого синтеза полимеров ограничены спектроскопией электронного парамагнитного резонанса. В этой связи для исследования реакционных интермедиатов наряду с ЭПР нами было применено квантово-химическое моделирование.

Следует также отметить, что ранее циклопентадиенильные комплексы титана, железа и циркония в совокупности с пероксидом бензоила успешно применяли для синтеза ПММА и ПС [8–10]. Авторами указанных работ высказано предположение о координационно-радикальном характере полимеризации виниловых мономеров в присутствии исследуемых металлокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В работе использовали коммерческие продукты Cp_2TiCl_2 ("Aldrich"), TiCl_3 , металлический настрий и циклопентадиен, а также очищенные по известным методикам мономеры [11]; ДАК как инициатор [12] и органические растворители очищали по стандартным методикам [13]. Дициклопентадиенилтитан хлорид Cp_2TiCl синтезировали по методике [14] взаимодействием TiCl_3 с циклопентадиенилнатрием $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$. Температура плавления полученного соединения 278–279°C соответствовала литературным данным (279–281°C, димер $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$) [14]. Все работы с Cp_2TiCl проводили в инертной атмосфере.

Синтез полимеров и анализ ММР образцов

Рассчитанное количество металлоорганического соединения и инициатора растворяли в соответствующих мономерах, помещали в ампулы, дегазировали и проводили синтез полимера в масле при остаточном давлении 1.3 Па. Кинетику полимеризации ММА и стирола изучали гравиметрическим методом.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПММА и ПС определяли вискозиметрически [15–17] и методом гель-проникающей хроматографии [18] на установке "Knauer" с линейной колонкой (Phenomenex, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RI – Detektor K-2301. Элюентом служил хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Пересчет средних ММ (для ПММА) от калибровки по ПС-образцам к исследуемым полимерам проводили по стандартным формулам для ПММА [15, 16, 18].

Исследования методом ЭПР

Расчетное количество металлоорганического соединения и инициатора растворяли в мономере или в смеси мономер + ТГФ, взятых в соотношении 1 : 1, помещали в специальные ампулы и дегазировали до остаточного давления 1.3 Па путем трехкратного замораживания–размораживания в жидком азоте. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700: эталоном для ка-

либровки магнитного поля служили ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO [19].

Методика квантово-химических расчетов

Расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 98 (Revision A.3) [20] в рамках теории функционала плотности с использованием нелокального обменного функционала Becke 1988 [21] совместно с корреляционным функционалом Perdew (BP86) [22]. При оптимизации геометрии всех структур применяли базисный набор 6-31G(d). В ряде случаев для предварительного поиска стационарных точек использовали нестандартный базисный набор, состоящий из 6-31G для атомов углерода, 3-21G для атомов водорода и 6-31G(d) для атомов хлора. В этих случаях для атома титана брали эффективный остоятельный потенциал Hay-Wadt VDZ [23] с соответствующим базисным набором VDZ. Проводили полную оптимизацию геометрии всех моделей и молекулярных структур. Все переходные структуры характеризовали расчетом колебательных частот. Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции.

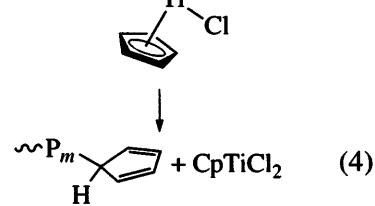
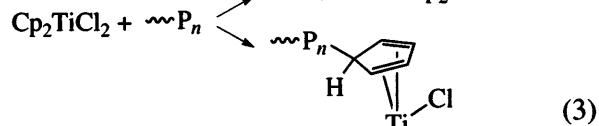
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как указано выше, металлоорганические соединения, в том числе цикlopентадиенильные комплексы титана, способны оказывать существенное влияние на радикальную полимеризацию виниловых мономеров. При этом логично предположить, что применение металлоорганических соединений даст возможность регулировать рост полимерной цепи как по механизму обратимого ингибирования, так и путем полимеризации с переносом атома (ATRP) [24]. Реализация конкретного механизма в процессе синтеза полимеров определяется строением центрального атома и его лигандным окружением.

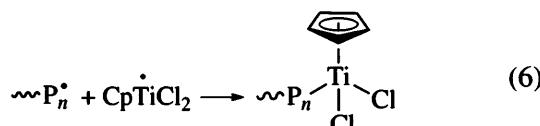
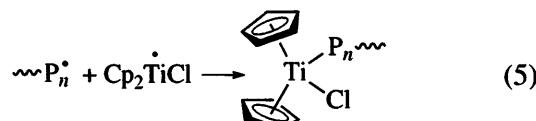
Для изучения элементарных стадий контролируемого синтеза макромолекул в присутствии дицикlopентадиенилтитан дихлорида нами проведено квантово-химическое моделирование полимеризации стирола и метилметакрилата с участием Cp_2TiCl_2 .

Взаимодействие растущего макрорадикала с Cp_2TiCl_2 с учетом его строения и реакционной способности может протекать по двум направле-

ниям: атакой на атом металла с последующим восстановлением металлоорганического соединения путем отрыва атома галогена (реакция (2)) либо присоединением растущего радикала по цикlopентадиенильному кольцу (реакция (3)) с последующим его отрывом (реакция (4)):



Образующиеся при этом соединения трехвалентного металла могут взаимодействовать со вторым радикалом роста с образованием лабильной σ -связи титан–углерод:



Для определения вероятности протекания реакций по указанным выше направлениям были проведены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности.

С целью верификации использованного нами метода расчета предварительно была определена энергия связи $Ti-Cl$ в Cp_2TiCl_2 (реакция (7), табл. 1). В таблице также приведены экспериментальные данные для этой связи. Видно, что выбранный метод расчета достаточно точно описывает энергетику связи $Ti(IV)-Cl$:



Как можно заключить из анализа данных табл. 1, протекание реакций, соответствующих образованию соединений трехвалентного титана, весьма вероятно, несмотря на их незначительную эндотермичность (29–36 кДж/моль). Однако

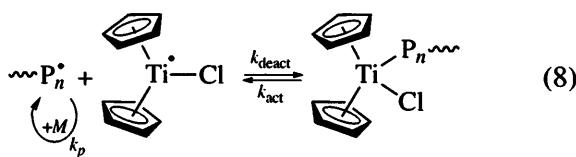
Таблица 1. Изменение энергии Δ_E в реакциях взаимодействия радикалов с молекулой Cp_2TiCl_2 (метод расчета BP86/6-31G(d))

Реакция	Δ_E (кДж/моль) для различных R^\bullet	
	$\cdot \text{C H(Me)Ph}$	$\cdot \text{C}(\text{Me})_2\text{COOMe}$
2	29	36
3	-4.2	-2.9
4	35.2	37.9
5	-16.7	-69
6	-139	-128
7	337 (343 ± 6)*	

* Экспериментальная величина $\Delta H^0(0)$ для реакции $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiCl}_3^\bullet + \text{Cl}^\bullet$ [25].

именно благодаря указанной эндотермичности равновесие в данных реакциях должно быть смещено в обратную сторону. Маловероятно, чтобы это направление реакции было ответственно за контроль роста полимерной цепи по “классическому” механизму ATRP.

Таким образом, сам по себе Cp_2TiCl_2 не способен регулировать рост полимерной цепи по механизму “живых” цепей. Однако образующиеся по реакциям (2) и (4) производные Ti(III) являются координационно ненасыщенными соединениями и могут временно связывать растущие макрорадикалы в результате протекания реакций (5) и (6). Реакция (5) по своим энергетическим параметрам (табл. 1) вполне может быть ответственна за контроль роста полимерной цепи в условиях radicalного инициирования:



Нами оценены активационные барьеры для реакций (2) и (3). Полученные величины E_a достаточно близки между собой и составили 43 и 48 кДж/моль соответственно. Вероятно, реакция (2), т.е. восстановление Cp_2TiCl_2 до $\text{Cp}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$, протекает несколько быстрее реакции (3). Можно предположить, что именно она будет ответственна за управление ростом полимерной цепи в присутствии металлокомплекса.

С целью экспериментального доказательства образования соединений трехвалентного титана при взаимодействии Cp_2TiCl_2 с радикалом роста ($\sim \text{P}_n^\bullet$) была изучена полимеризация стирола в присутствии Cp_2TiCl_2 и ДАК в блоке и в растворе ТГФ при 70°C методом ЭПР. В исследуемой системе был зафиксирован сигнал ЭПР – синглет с g -фактором 1.974, который в соответствии с имеющимися литературными данными [26] может быть отнесен к парамагнитному соединению $\text{Cp}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$.

Таким образом, результаты квантово-химического моделирования и исследования методом ЭПР в совокупности с экспериментальными данными по кинетике полимеризации MMA и стирола в присутствии Cp_2TiCl_2 и MMP образующихся макромолекул свидетельствуют о том, что регулирующее действие цикlopентадиенильных комплексов титана может быть связано с восстановлением Cp_2TiCl_2 в $\text{Cp}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$. Образовавшееся непосредственно в полимеризационной системе соединение титана(III) – металлоцентрированный радикал $\text{Cp}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$, в дальнейшем способен осуществлять контроль роста полимерной цепи.

С целью экспериментального доказательства реализации данного механизма нами была изучена полимеризация MMA в присутствии Cp_2TiCl и ДАК при 70°C методом ЭПР. Установлено, что в мономерной среде наблюдается ЭПР-спектр, представленный на рис. 1 с $g = 1.974$, причем данная величина совпадает с приведенным выше аналогичным параметром спектра ЭПР, наблюдавшегося в процессе синтеза полимеров в присутствии Cp_2TiCl_2 .

Кинетические исследования полимеризации MMA и стирола в присутствии Cp_2TiCl проводили гравиметрическим методом.

Как видно из рис. 2, введение в систему титан-органического соединения приводит к значительному уменьшению явления автоускорения при полимеризации MMA и стирола, при этом время достижения предельной конверсии увеличивается незначительно.

Как известно, отсутствие гель-эффекта при radicalной полимеризации в массе при образовании высокомолекулярного продукта может быть обусловлено подавлением реакции взаимно-

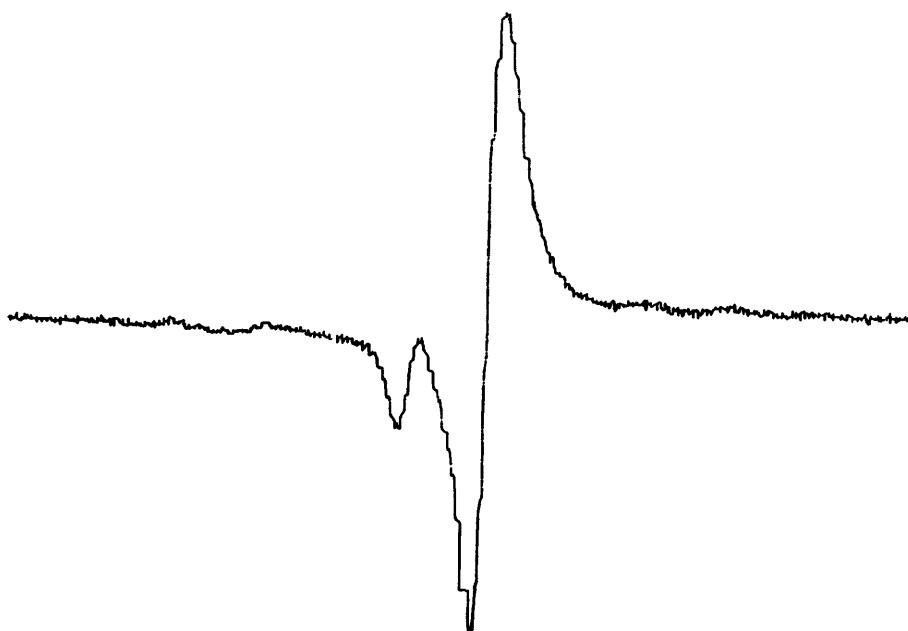


Рис. 1. Спектр ЭПР, зарегистрированный в системе Cp_2TiCl (0.2 мол. %) + ДАК (0.1 мол. %) в среде ММА при 70°C.

го бимолекулярного обрыва растущих цепей реакцией их обрыва на стабильных радикалах [1–5]. В данном случае в качестве стабильного радикала – регулятора роста цепи выступает парамагнитный комплекс Ti(III) , т.е. регулирование кинетических параметров полимеризации осуществляется по схеме (8).

Один из главных признаков псевдоживого процесса полимеризации – фрагментарный рост цепи, следствием чего является непрерывное увеличение ММ полимера в процессе синтеза, причем M_n линейно зависит от конверсии [1, 2].

Исследование молекулярно-массовых характеристик ПММА показало, что для полимера, синтезированного в присутствии Cp_2TiCl , не наблюдается резкого скачка средневязкостной ММ (рис. 3а, кривая 2), как для ПММА, полученного без добавки (рис. 3а, кривая 1), и происходит линейный рост ММ с конверсией.

Зависимость M_n полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии 0.2 мол. % Cp_2TiCl , от конверсии также носит линейный характер (рис. 3б). Однако коэффициенты полидисперсности полученных образцов (табл. 2) имеют значения, сопоставимые с полидисперсностью образцов ПММА, синтезированных без добавки метал-

лоорганического соединения, а на глубоких конверсиях превышают последние.

Необходимо также отметить, что зависимость M_n от конверсии идет не из нуля, как в случае классической контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Эти факты можно объяснить протеканием в системе наряду с контролируемым процессом параллельно и неконтролируемого – обычной радикальной полимеризации, обусловленной распадом радикального инициатора (ДАК) во время всего процесса.

Косвенным подтверждением изложенного выше предположения служат результаты исследования молекулярно-массовых характеристик ПС,

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезируемого в присутствии Cp_2TiCl при 70°C (инициатор 0.1 мол. % ДАК)

$[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	91	204	600	2.9
0.2	9	99	211	2.1
	15	110	241	2.2
	37	136	304	2.2
	63	184	761	4.2

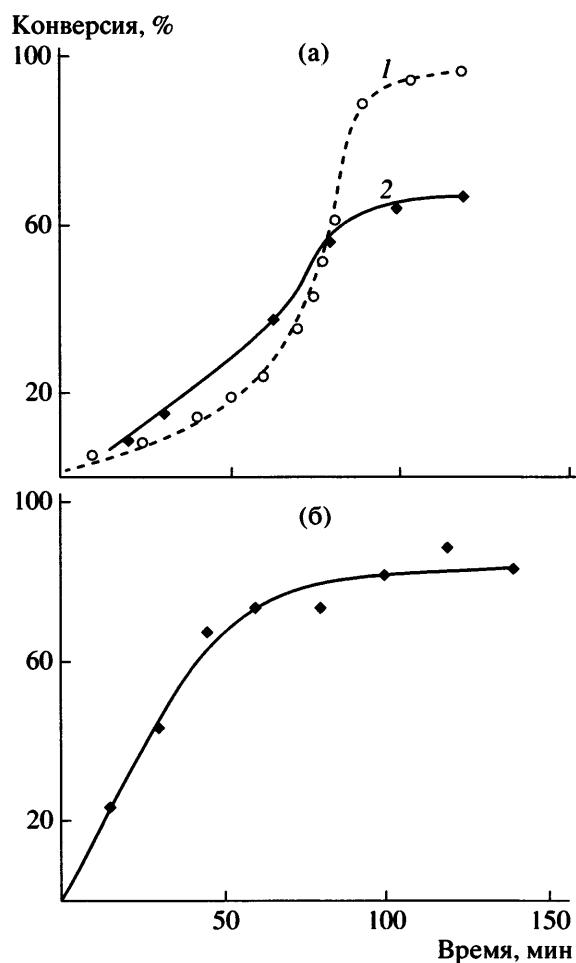


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые полимеризации ММА (а) и стирола (б) в присутствии Cp₂TiCl при 70 (а) и 90°C (б). [ДАК] = 0.1 (а) и 0.8 мол. % (б); [Cp₂TiCl] = 0 (1), 0.2 мол. % (2) (а) и 0.2 мол. % (б).

синтезированного в присутствии Cp₂TiCl, непосредственно введенного в полимеризационную систему в процессе синтеза макромолекул.

Установлено, что в данном случае также наблюдается линейное повышение M_n ПС с увеличением степени превращения мономера (рис. 4). Полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии металлоорганического соединения сравнительно невысока и при конверсии 67% не превышает значения 1.5. Некоторый рост коэффициентов полидисперсности полимеров, синтезируемых в присутствии Cp₂TiCl, по сравнению с классической "живой" полимеризацией ($M_w/M_n \sim 1.1-1.4$) может быть связан с тем, что в системе наряду с контролируемым механизмом протекает обычная (неконтролируемая) ради-

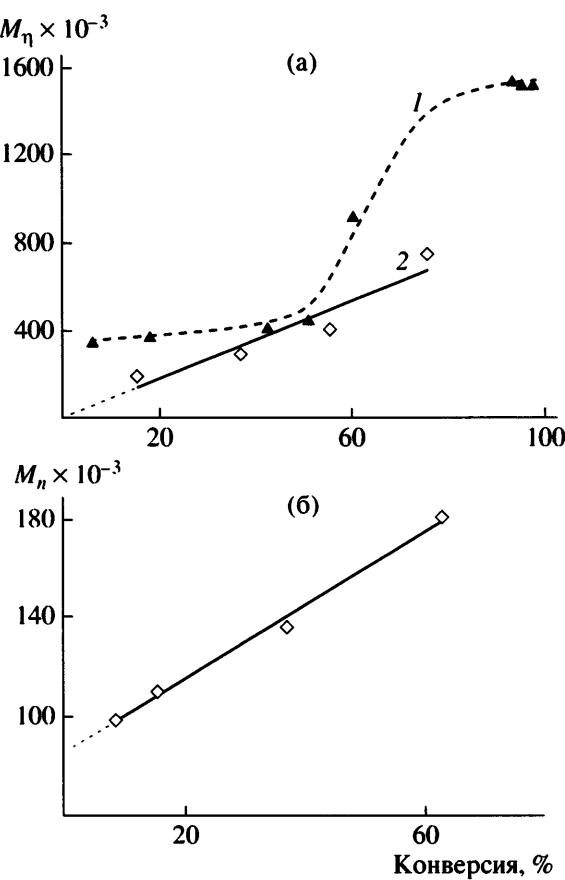


Рис. 3. Зависимость M_η (а) и M_n (б) ПММА от конверсии. Инициатор – 0.1 мол. % ДАК. [Cp₂TiCl] = 0 (1), 0.2 мол. % (2) (а) и 0.2 мол. % (б); $T = 70^\circ\text{C}$.

кальная полимеризация с участием ДАК, приводящая к образованию "мертвого" полимера.

Полученные нами данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами A. Asandei с сотрудниками [27, 28], которые использовали Cp₂TiCl для синтеза ряда функциональных полимеров. Парамагнитный комплекс Ti(III)–Cp₂TiCl был получен ими *in situ* восстановлением Cp₂TiCl₂ цинковой пылью и использован для полимеризации стирола по механизму обратимого ингибирования. В качестве инициаторов полимеризации авторы указанных работ применили целый ряд моно- и полифункциональных эпоксидов [27] и альдегидов [28]. Полимеризацию проводили при 70–90°C, во всех случаях M_n линейно увеличивалась с конверсией, а значения коэффициентов полидисперсности были на уровне 1.4.

Таким образом, Cp₂TiCl в присутствии ДАК как инициатора позволяет регулировать и кине-

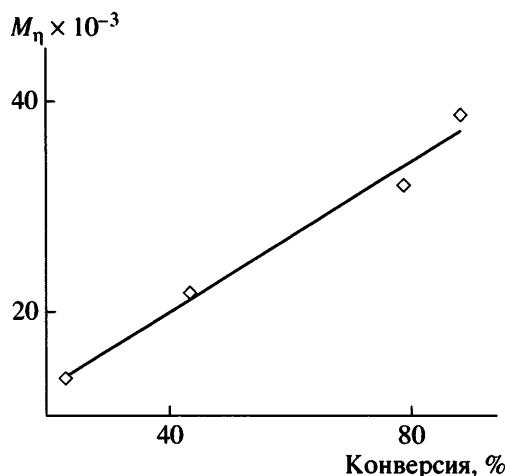


Рис. 4. Зависимость M_η ПС от конверсии. Инициатор – 0.8 мол. % ДАК. $[Cp_2TiCl] = 0.2$ мол. %; $T = 90^\circ C$.

тические параметры полимеризации MMA и стирола, и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. При этом регулирующее влияние металлоорганического соединения на синтез макромолекул, вероятно, происходит по механизму обратимого ингибирования, что подтверждается результатами квантово-химического моделирования и исследования полимеризации методом ЭПР, а также экспериментально полученными кинетическими данными по полимеризации виниловых мономеров в присутствии соответствующей добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski. Oxford: Univ. Press, 2005.
2. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
4. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921.
5. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3689.
6. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
7. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Телегина Е.В., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Семенычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 943.
8. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Мусухов Р.Р., Колесов С.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
9. Колесов С.В., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Ионова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 324.
10. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Абдулгалимова А.У., Гарифуллина Р.Н., Прокудина Е.М., Спивак С.И., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1305.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
12. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 4.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
14. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1974.
15. Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмиников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.; Л.: Химия, 1964.
16. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
17. Maron S.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. № 15. P. 282.
18. Беленъкий Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
19. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
20. Gaussian 98. Revision A.3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-

- Gordon M., Reagle E.S., Pople J.A. Pittsburgh, PA, 1998.
21. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
 22. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
 23. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
 24. Poli R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 5058.
 25. Гурвич Л.В., Каракецов Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев ЮС. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
 26. Разуваев Г.А., Латяева В.Н., Вышинская Л.И. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 1. С. 169.
 27. Asandei A.D., Moran I.W. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 49. P. 15932.
 28. Asandei A.D., Chen Y. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 22. P. 7549.

Dicyclopentadienyltitanium Chlorides as Regulators of Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers

A. A. Shchepalov and D. F. Grishin

Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—The free-radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium chloride and dicyclopentadienyltitanium dichloride has been studied. It has been shown that the process proceeds without auto-acceleration up to high conversions and is characterized by a linear increase in molecular mass with conversion. On the basis of quantum-chemical calculations and ESR spectroscopy data, a scheme describing the growth of polymer chains with participation of organotitanium compounds.