

Ю. И. Пузин (д.х.н., проф.)¹, П. Ю. Пузин (к.х.н., нач. лаб.)²**ВЛИЯНИЕ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА НА РАСТВОРНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
кафедра химических технологий и переработки энергоносителей
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д.2; e-mail: ppuziny@mail.ru
² ООО Промхимэкология, г. Санкт-Петербург; e-mail: Pave1013@mail.ru

Yu. I. Puzin, P. Yu. Puzin

EFFECT OF TITANOCENE DICHLORIDE ON SOLUTION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

¹ St. Petersburg Mining University
2, 21st Line, 199106, St. Petersburg, Russia; e-mail: ppuziny@mail.ru
² Promhimekologiya LLC, St. Petersburg; e-mail: Pave1013@mail.ru

Исследовано влияние титаноцендихлорида на процесс растворной полимеризации метилметакрилата, проведенной в средах, отличающихся полярностью: бензоле, толуоле, этилацетате. Показано, что скорость полимеризации в присутствии добавкикратно увеличивается, а энергия активации существенно снижается; при проведении процесса в наиболее полярном этилацетате влияние титаноцендихлорида на процесс наиболее значительно.

Ключевые слова: метилметакрилат; полярность среды; растворная полимеризация; титаноцендихлорид.

The effect of titanocene dichloride on the solution polymerization of methyl methacrylate to be carried out in media differing in polarity (benzene, toluene, ethyl acetate) was investigated. It has been shown that the rate of polymerization in the presence of the additive increases repeatedly, and the activation energy is significantly reduced; when the process is carried out in the most polar solvent (ethyl acetate), the influence of titanocene dichloride on the process is most significant.

Key words: methyl methacrylate; solution polymerization; solvent polarity; titanocene dichloride.

Полимерные материалы широко используются в промышленности и быту. В горном деле они находят применение, например, в качестве средств для обеспечения бесперебойной работы нефте- и газодобывающего оборудования¹, в горнодобывающих и горнотранспортных работах². На основе функционализированных полимеров выпускают многочисленные добавки, улучшающие эксплуатационные свойства топлив и масел^{3,4}. Водорастворимые полимеры используются, в том числе, для влияния на стабильность дисперсий и очистки сточных вод⁵.

К наиболее распространенным методам получения полимеров в промышленности относятся, прежде всего, блочная, растворная, суспензионная, эмульсионная (латексная) полимеризации⁶.

Проводя полимеризацию в растворах, получают ряд ценных промышленных полимеров: полиэтилен, полипропилен, полиакрилаты, полиэферы и т.д.⁶. Подбирая растворитель, можно ме-

нять в широких пределах как скорость, температуру проведения процесса, так и молекулярно-массовые характеристики продукта вплоть до глубоких конверсий мономера.

С другой стороны, наличие растворителя дает возможность влиять и на механизм полимеризации путем введения добавок, которые могут, например, перевести процесс из свободно-радикального в комплексно-радикальный⁷. В качестве таковых известны, в частности, бис-сульфиды геминальной структуры⁸, амины⁹. В их присутствии существенно падает энергия активации стадии иницирования процесса синтеза. Так, при использовании перекисей она не превышает 60–80 кДж/моль (без добавок 120–170 кДж/моль)^{7,9}. Снижение энергии активации дает возможность осуществлять синтез полимера при температурах, близких к комнатным, наряду с уменьшением вероятности образования побочных продуктов.

Введение различных добавок, а также изменение их концентрации дает возможность варьировать не только скорость синтеза, но и молеку-

Дата поступления 12.02.24

лярные массы полимера и их распределение, что сказывается на важных свойствах последнего. Для растворной полимеризации это особенно важно, так как скорость процесса, как и молекулярная масса синтезируемого полимера, в данном случае меньше, чем при полимеризации в массе (блоке). Поэтому проведение растворной полимеризации в присутствии таких добавок может быть эффективным методом проведения процесса в требуемом и наиболее оптимальном режиме.

Широко известные восстановители пероксидов неорганической природы непосредственно в органических средах использовать не удастся вследствие их плохой растворимости в органических, особенно малополярных веществах. Поэтому пристальное внимание исследователей вызывают металлокомплексные соединения, содержащие, помимо металла в невысоких степенях окисления (восстановитель), органические группы (лиганды), способные обеспечить как растворимость в органических средах, так и координацию соединения с пероксидным инициатором и/или мономером.

Среди таких соединений многие исследователи обращают внимание на металлсодержащие соединения ценовой структуры. Прежде всего, это ферроцен, титано-, цирконо- и гафноцендихлориды, а также их производные ^{10, 11}. Это связано еще и с тем, что металлоцены устойчивы в обычных условиях. Более того, они сохраняют ее (относительно, в зависимости от строения металлоцена) в полимеризующейся системе. К тому же, в результате их присутствия процесс (в массе) кратно ускоряется, а макромолекулы получаемого полимера обогащаются последовательностями регулярного строения, полидисперсность уменьшается ^{10–12}.

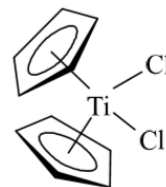
При рассмотрении механизма протекания радикальной полимеризации в растворах считают ^{13, 14}, что ей присущи те же закономерности, что и для процесса в блоке. Но при полимеризации в массе установлено, что в присутствии металлоценов меняется механизм процесса: вследствие взаимодействия металлоцена с инициатором, а также и радикалом роста появляются стадии, характерные не свободно-радикальному, а комплексно-радикальному механизму ^{15, 16}. Такое поведение металлоценов, помимо химических доказательств ^{10–12}, подтверждено и квантово-химическими расчетами ¹⁶. В случае титаноцендихлорида (ТЦ) отмечено ¹⁷, что его воздействие на скорость полимеризации в массе слабее по сравнению с ферроценом, но при этом он активно взаимодействует с радикалами роста цепи, то есть процесс ярко приобретает черты комплексно-радикального механизма.

Поведение металлоценов в растворной полимеризации виниловых мономеров малоизучено. В случае ферроцена установлено ¹⁸, что в его при-

сутствии скорость процесса растет многократно, но при этом брутто-энергия активации заметно уменьшается. При этом, меняя концентрацию добавки, можно обеспечить скорость полимеризации даже выше, чем при полимеризации в массе.

При переходе от блочной к растворной полимеризации к стадиям процесса добавляются те, которые связаны с влиянием среды как непосредственно на полимеризацию, так и на взаимодействие металлоцена и с мономером, и с инициатором. Эти процессы наблюдаются как в случае ферроцена ¹⁹, так и титаноцендихлорида ²⁰, причем их вклад усиливается при росте полярности среды.

Поэтому изучение протекания полимеризации различных винильных мономеров в средах-растворителях разной полярности, для возбуждения которой применяют системы металлоценов–пероксиды, является важным и актуальным. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса полимеризации метилметакрилата в различных, различающихся полярностью средах: бензоле, толуоле и этилацетате, инициированной системой пероксид бензоила и титаноцендихлорид.



Титаноцендихлорид (ТЦ)

Материалы и методы исследования

Метилметакрилат (ММА) очищали многократным промыванием 10%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промытый мономер сушили безводным сульфатом магния, и дважды перегоняли в вакууме при остаточном давлении 70 мм рт. ст. Отбирали фракцию, кипящую при 69 °C ; плотность 0.945 г/см³ при 20 °C.

Растворители после очистки общепринятыми методами ²¹ по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ), который дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре.

Титаноцендихлорид (ТЦ) использовали химически чистый, реактивный, кристаллический, $T_{пл.}$ 290 °C.

Полимеризацию проводили по известной методике ²² в интервале температур от 30 до 60 °C, которые поддерживали с точностью ± 0.05 °C. Начальные концентрации веществ в растворе составляли: 5 моль/л ММА, 0.01 моль/л ПБ и ТЦ.

За изменением концентрации мономера следили методом отбора проб, содержание ММА в которых определяли бромид-броматным методом по описанной методике²³.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты показывают, что при добавлении титаноцендихлорида процесс растворной полимеризации заметно ускоряется (рис. 1, табл. 1). При этом максимальное ускорение наблюдается при начальных конверсиях мономера.

Также видно, что при понижении температуры относительный рост скорости полимеризации в присутствии ТЦ сохраняется. Важно отметить, что в присутствии металлоцена энергия активации полимеризации существенно меньше (табл. 1), причем в бензоле ее значение уменьшается в 2.7 раза, в толуоле – в 2.2 раза, а в этилацетате – в 2.6 раза.

В целом, кинетические характеристики полимеризации ММА в бензоле (табл.1) и в массе¹⁷ близки друг к другу. При полимеризации в более полярных растворителях отмеченные зависимости сохраняются. Но если процесс проводить в среде этилацетата, самого полярного из исследованных растворителей, титаноцендихлорид вызывает наиболее сильный рост скорости (табл. 1).

Таким образом, растворная полимеризация метилметакрилата кратно ускоряется при введении ТЦ. При этом брутто-энергия активации уменьшается втрое.

Среди металлоценов, влияние которых на процесс радикальной полимеризации в массе (блоке) наиболее изучено, нужно выделить ферроцен. В его присутствии многократно (до 8 раз) увеличивается скорость макросинтеза^{11, 19}.

Причины этого изучались довольно детально. Подтверждено как химическими экспериментами,

так и квантово-химическими расчетами, что формируется промежуточный комплекс ферроцена с пероксидом бензоила, который в дальнейшем влияет как на скорость иницирования, так и на его эффективность.

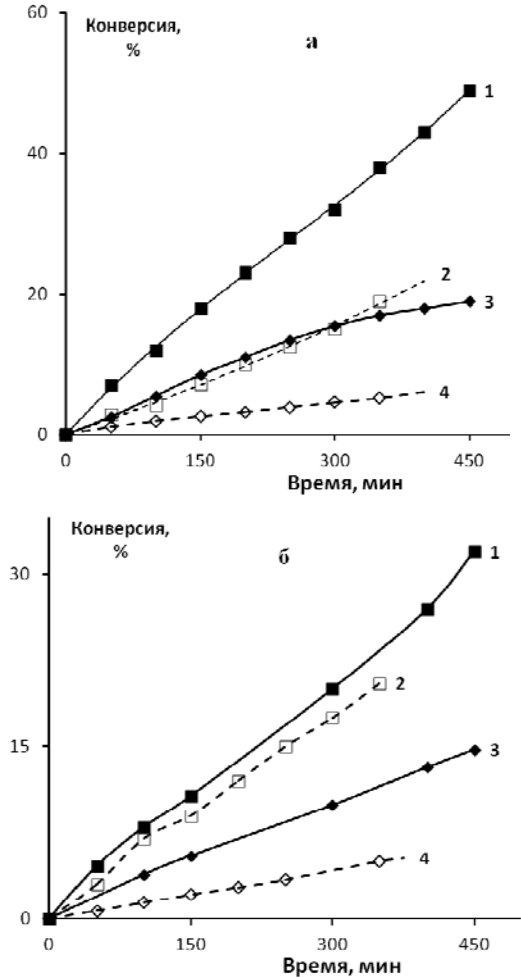


Рис. 1. Кинетические зависимости полимеризации ММА: а – в этилацетате; б – в бензоле. Иницирование 0.01 моль/л ПБ в присутствии 0.01 моль/л ТЦ (1,2) и в его отсутствие (3,4). Температура 60 °С (1,3) и 50 °С (2,4)

Таблица 1

Кинетические параметры растворной полимеризации ММА в бензоле, толуоле и этилацетате при различных температурах в присутствии 0.01 моль/л ТЦ: инициатор – ПБ, 0.01 моль/л; концентрация мономера ММА 5 моль/л; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя

Температура, °C	Скорость полимеризации, $\times 10^3$, моль/(л·мин)		Энергия активации, ± 0.5 кДж/моль	
	без металлоцена	добавление ТЦ	без металлоцена	добавление ТЦ
Растворитель – бензол ($\varepsilon = 2.284$)				
40	0.72	3.86	75.1	28.5
50	1.90	6.17		
60	4.71	7.40		
Растворитель – толуол ($\varepsilon = 2.379$)				
40	0.71	4.03	77.8	35.6
50	1.75	6.24		
60	4.33	9.12		
Растворитель – этилацетат ($\varepsilon = 6.02$)				
40	0.90	6.44	66.8	24.9
50	1.71	9.55		
60	4.22	11.16		

Растворная полимеризация метилметакрилата также значительно ускоряется в присутствии ферроцена¹⁸, причем полидисперсность получаемого полимера сохраняется²⁴.

При переходе от ферроцена к титаноцендихлориду, нужно учитывать, что атом титана, в отличие от железа, находится в положительной степени окисления, и его потенциал ионизации, составляющий 9.0 эВ, выше, чем у ферроцена (6.9 эВ)¹⁶. Поэтому начальная скорость полимеризации в массе в присутствии ферроцена кратно выше, чем в случае титаноцендихлорида²⁵.

Ранее было показано, что в присутствии ТЦ не только ускоряется процесс полимеризации в массе, но и существенно меняются среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы получаемого полимера¹⁷. Спектральными методами было обнаружено комплексообразование Cr_2TiCl_2 с метилметакрилатом и пероксидом бензоила²⁵. Отмечалось²⁵, что при этом происходит взаимодействие и с радикалом роста цепи, и в процессе начинает реализовываться комплексно-радикальный механизм.

Более того, квантово-химические исследования взаимодействий в ходе полимеризации в массе показали¹⁶, что титаноцендихлорид участвует во всех стадиях процесса и переводит его в режим комплексно-радикальной полимеризации. При этом атом титана меняет валентность (схема 1).

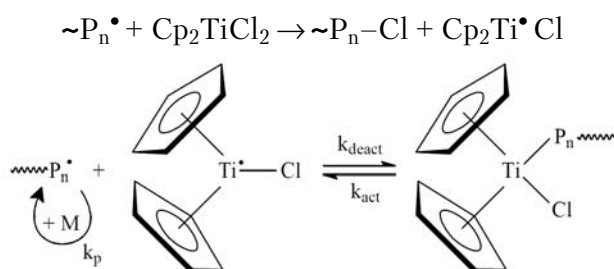


Схема 1. Комплексно-радикальная полимеризация в присутствии Cr_2TiCl_2 : P_n – радикал роста цепи; M – мономер

На основе проведенных расчетов были предложены наиболее вероятные структуры переходных комплексов ТЦ как с пероксидом бензоила (структура А, схема 2), мономером (структура Б, схема 2), так и с радикалом роста при полимеризации метилметакрилата (схема 1). Важно учесть, что комплексы характеризуются невысокими теплотами образования. Следовательно, протекание полимеризации будет сильно зависеть от условий проведения процесса, особенно в случае растворной полимеризации.

Как известно, титаноцендихлорид является дипольной молекулой, поэтому изменение полярности среды будет сказываться как на ходе процесса, так и на свойствах получаемого полимера.

В работе²⁰ было показано, что в сильнополярных средах наиболее ярко проявляется взаимодействие ТЦ с мономером – метилметакрилатом. Так как этилацетат – самый полярный из исследованных растворителей, можно предположить, что самое значительное ускорение будет наблюдаться именно в нем. Действительно, значения скорости полимеризации максимальны именно при осуществлении процесса в этилацетате (табл.1).

При этом, добавляя ТЦ, можно повысить скорости полимеризации в растворе до величин, характерных для процесса в массе: так, скорость блочной полимеризации ММА при 60 °С достигает значения $9.23 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·мин)^{11,25}, что сопоставимо со скоростью полимеризации в этилацетате при 50 °С или в толуоле при 60 °С в присутствии ТЦ (табл. 1).

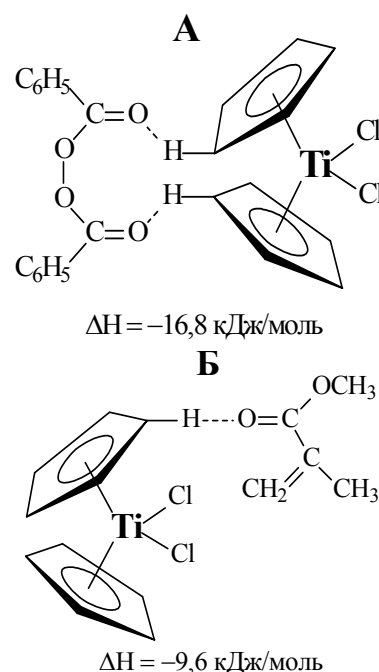


Схема 2. Строение наиболее вероятных промежуточных состояний при взаимодействии титаноцендихлорида с пероксидом бензоила (А) и метилметакрилатом (Б)

Таким образом, введение титаноцендихлорида позволяет значительно ускорить процесс растворной полимеризации метилметакрилата, при этом энергия активации существенно падает, что дает возможность вести полимеризацию при более низких температурах и, тем самым, снизить энергозатраты. Обнаружена связь роста скорости и снижения энергии активации с полярностью растворителя: в наибольшей степени они меняются в при проведении полимеризации в самом полярном растворителе (из исследованных). Важно, что применение титаноцендихлорида не требует внесения принципиальных изменений в производственный процесс проведения растворной (со)полимеризации.

Литература

1. Литвиненко В.С., Николаев Н.И. Разработка утяжеленных биополимерных растворов для капитального ремонта скважин // Записки Горного института. – 2012. – Т.199. – С.375-378.
2. Кондрашева Н.К., Киреева Е.В., Зырянова О.В. Разработка новых составов для борьбы с пылеобразованием в горнодобывающей и горнотранспортной промышленности // Записки Горного института. – 2021. – Т.248. – С.272-280.
3. Митусова Т.Н., Кондрашева Н.К., Лобашова М.М., Ершов М.А., Рудко В.А. Влияние диспергирующих присадок и компонентного состава на стабильность судовых высоковязких топлив // Записки Горного института. – 2017. – Т.228. – С.722.
4. Габдулхаков Р.Р., Рудко В.А., Поваров В.Г., Уголков В.Л., Пягай И.Н., Смышляева К.И. Технология получения нефтяного игольчатого кокса при переработке декантоя с использованием полистирола в качестве полимерной мезогенной добавки // АКС Омега. – 2021. – Т.6, №30. – С.1995-20005.
5. Новаков И.А., Навроцкий А.В., Малышева Ж.Н., Дрябина С.С., Радченко Ф.С., Радченко С.С. Пиридиниевые катионные полиэлектролиты в процессах разделения дисперсий и очистки сточных вод // Записки Горного института. – 2001. – Т.149. – С.104-106.
6. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., и др. Технология полимерных материалов. – СПб: Изд-во «Профессия», 2008. – 544 с.
7. Grishin D.F., Ignatov S.K., Shchepalov A.A., Razuvaev A.G. Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride // Applied Organometallic Chemistry. – 2004. – V.18. – Pp.271-276.
8. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V. Sulfur organic initiators applied to radical polymerization // Sulfur Reports. – 1990. – V.10, №1. – Pp.1-22.
9. Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. Исследование полимеризации метилметакрилата, инициированной системой N,N-диметил-N-бензиламин–пероксид бензоила // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53, №3. – С.86-89.
10. Shchepalov A.A., Grishin D.F. Dicyclopentadienyltitanium chlorides as regulators of free-radical polymerization of vinyl monomers // Polymer science. Series A. – 2008. – V.50, №4. – С.382-387.
11. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene // Eur.Polym.J. – 2001. – V.37, №9. – P.1801.
12. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A., Ionova I.A., Prochukhan Yu.A. Effect of ferrocene on the radical polymerization of methyl methacrylate // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2000. – Т.42, №4. – С.694-695.
13. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Изд-во Юрайт, 2015. – 602 с.
14. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: ИЦ «Академия», 2010. – 368 с.
15. Исламова Р.М., Садыкова Г.Р., Пузин Ю.И., Спирин Л.В., Крайкин В.А., Монаков Ю.Б. Влияние трехкомпонентной иницирующей системы фер-

References

1. Litvinenko V.S., Nikolaev N.I. [Razrabotka utyazhelennykh biopolimernykh rastvorov dlya kapital'nogo remonta skvazhin]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2012, vol.199, pp.375-378.
2. Kondrasheva N.K., Kireeva E.V., Zyryanova O.V. [Razrabotka novykh sostavov dlya bor'by s pyleobrazovaniem v gornodobyvayushhey i gornotransportnoy promyshlennosti]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2021, vol.248, pp.272-280.
3. Mitusova T.N., Kondrasheva N.K., Lobashova M.M., Ershov M.A., Rudko V.A. [Vliyanie dispergiruyushhih prisadok i komponentnogo sostava na stabil'nost' sudovykh vysokovyzkikh topliv]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2017, vol.228, p.722.
4. Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Povarov V.G., Ugolkov V.L., Pyagay I.N., Smyshlyaeva K.I. [Tekhnologiya polucheniya neftyanogo igol'chatogo koksa pri pererabotke dekantoylya s ispol'zovaniem polistirola v kachestve polimernoy mezogennoy dobavki]. *AKS Omega*, 2021, vol.6, no.30, pp.1995-20005.
5. Novakov I.A., Navrotskiy A.V., Malysheva Zh.N., Dryabina S.S., Radchenko F.S., Radchenko S.S. [Piridinievye kationnye polielektrolity v protsessakh razdeleniya dispersiy i ochistki stochnykh vod]. *Zapiski Gornogo instituta*, 2001, vol.149, pp.104-106.
6. Nikolaev A.F., Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V. i dr. *Tekhnologiya polimernykh materialov* [Polymer Materials Technology]. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2008, 544 p.
7. Grishin D.F., Ignatov S.K., Shchepalov A.A., Razuvaev A.G. [Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2004, vol.18, pp.271-276.
8. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V. [Sulfur organic initiators applied to radical polymerization]. *Sulfur Reports*, 1990, vol.10, no.1, pp.1-22.
9. Zaikina A.V., Yarmukhamedova E.I., Puzin Yu.I., Monakov Yu.B. *Issledovaniye polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin–peroksid benzoila* [Issledovanie polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin–peroksid benzoila]. *Issledovaniye polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin–peroksid benzoila* [News of higher educational institutions. Series Chemistry and chemical technology], 2010, vol.53, no.3, pp.86-89.
10. Shchepalov A.A., Grishin D.F. [Dicyclopentadienyltitanium chlorides as regulators of free-radical polymerization of vinyl monomers]. *Polymer science. Series A*, 2008, vol.50, no.4, pp.382-387.
11. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. [Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene]. *Eur.Polym.J.*, 2001, vol.37, no.9, p.1801.
12. Kraykin V.A., Ionova I.A., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B. [Effect of ferrocene on the radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2000, vol.42, no.3-4, pp.90-93.
13. Kireev V.V. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High molecular weight compound]. Moscow, Yurayt Publ., 2015, 602 p.
14. Semchikov Yu.D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High molecular weight compound]. Moscow, Akademiya Publ., 2010, 368 p.

- роцен–цирконоцендихлорид–пероксид бензоила на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.*– 2008.– Т.50, №5.– С.938-944.
16. Янборисов В.М., Султанова А.А., Колесов С.В., Фризен А.К., Улитин Н.В. Моделирование механизма полимеризации метилметакрилата в присутствии азобисизобутиронитрила и ферроцена методом Монте-Карло // *Вестник Технологического университета.*– 2015.– Т.18, №18.– С.51-53.
17. Колесов С.В., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Попова И.А. Влияние титаноцендихлорида на радикальную полимеризацию метилметакрилата // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.*– 2003.– Т.45, №2.– С.324-328.
18. Пузин Ю.И., Пузин П.Ю. Влияние ферроцена на растворную полимеризацию метилметакрилата // *SOCAR Proceedings Special issue.*– 2022.– №1.– P.1-5.
19. Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Голованов А.А. Взаимодействие ферроцена со стиролом и метилметакрилатом в средах разной полярности. // *ЖОХ.*– 2017.– Т.87, №5.– С.838-843.
20. Пузин Ю.И., Захарова Е.М., Пузин П.Ю., Мастобаев Б.Н., Пименов А.В. Взаимодействие металлоцендихлоридов титана, циркония и гафния со стиролом и метилметакрилатом в средах разной полярности // *ЖОХ.*– 2019.– Т.89, №4.– С.620-626.
21. Органикум. Т.2.– М.:Мир, 2008.– 488с.
22. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.– Л.: Химия, 1972.– 415 с.
23. Сиггия С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам.– М.: Химия, 1983.– 672 с.
24. Пузин Ю.И., Пузин П.Ю. Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, полученного растворной полимеризацией в присутствии ферроцена // *SOCAR Proceedings.*– 2023.– №1.– С.152-156.
25. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М. Регулирование процесса полимеризации метилметакрилата тройными иницирующими системами // *ЖПХ.*– 2006.– Т.79, №9.– С.1525-1528.
26. Фризен А. К., Хурсан С. Л., Монаков Ю. Б. Стереорегулирующее действие титаноцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология.*– 2010.– Т. 53, №1.– С.70-73.
15. Islamova R.M., Sadykova G.R., Puzin Yu.I., Spirikhin L.V., Kraikin V.A., Monakov Yu.B. [Effect of a three-component initiation system ferrocene-zirconocene dichloride-benzoyl peroxide on the free-radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2008, vol.50, no.5-6, pp.128-133.
16. Yanborisov V.M., Sultanova A.A., Kolesov S.V., Friesen A.K., Ulitin N.V. *Modelirovaniye mekhanizma polimerizatsii metilmetakrilata v prisutstvii azobisizobutironitrila i ferrotsena metodom Monte-Karlo* [Modeling the mechanism of polymerization of methyl methacrylate in the presence of azobisisobutyronitrile and ferrocene using the Monte Carlo method]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology], 2015, vol.18, no.18, pp.51-53.
17. Kolesov S.V., Yumagulova R.Kh., Prokudina E.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Ionova I.A. [Effect of titanocene dichloride on radical polymerization of methyl methacrylate]. *Polymer Science, Series B*, 2003, vol.45, no.1-2, pp.13-16.
18. Puzin Yu.I., Puzin P.Yu. *Vliyaniye ferrotsena na rastvornuyu polimerizatsiyu metilmetakrilata* [Effect of ferrocene on the solution polymerization of poly(methyl methacrylate)]. *SOCAR Proceedings Special issue*, 2022, no.1, pp.1-5.
19. Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Golovanov A.A. [Interaction of ferrocene with styrene and methyl methacrylates in the media of different polarity]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.5, pp.1026-1030.
20. Puzin Yu.I., Zakharova E.M., Puzin P.Yu., Mastobaev B.N., Pimenov A.V. [Interaction of titanium, zirconium and hafnium metallocene dichlorides with styrene and methyl methacrylate in the media of different polarity]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol.89, no.4, pp.747-752.
21. [Organikum. V.2]. Moscow, Mir Publ., 2008, 488 p.
22. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratornyi praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972, 415 p.
23. Siggia S., Khanna Dzh.G. *Kolichestvennyi organicheskiy analiz po funktsional'nym gruppam* [Quantitative organic analysis by functional groups]. Moscow, Khimiya Publ., 1983, 672 p.
24. Puzin Yu.I., Puzin P.Yu. *Molekulyarno-massovyye kharakteristiki polimetilmetakrilata, poluchennogo rastvornoy polimerizatsiyey v prisutstvii ferrotsena* [Molecular mass characteristics of poly(methyl methacrylate) obtained by solution polymerization in the presence of ferrocene]. *SOCAR Proceedings*, 2023, no.1, pp.152-156.
25. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Kraikin V.A., Fatykhov A.A., Dzhemilev U.M., Monakov Yu.B. [Controlling the polymerization of methyl methacrylate with ternary initiating systems]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol.79, no.9, pp.1509-1513.
26. Frizen A. K., Khursan S. L., Monakov Yu. B. *Stereoreguliruyushcheye deystviye titanotsendikhlorida v radikal'noy polimerizatsii metilmetakrilata* [Stereoregulating effect of titanocene dichloride in the radical polymerization of methyl methacrylate]. *Issledova-niye polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy sistemoy N,N-dimetil-N-benzilamin-peroksid benzoila* [News of higher educational institutions. Series Chemistry and chemical technology], 2010, vol.53, no.1, pp.70-73.