

Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии катехолатных комплексов олова различного строения

Ваганова Л.Б.

аспирантка

Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

kelena@ichem.unn.runnet.ru

Активное развитие концепции контролируемой радикальной полимеризации в последнее десятилетие привело к тому, что много внимания уделяется исследованиям на стыке металлоорганической химии и химии высокомолекулярных соединений. Использование комплексов металлов различного состава как регуляторов роста цепи открывает широкие возможности для моделирования полимеризационных процессов по «живому» механизму как за счет особенностей атома металла, так и лигандов в металлоорганическом соединении [1, 2]. При этом внимание исследователей обращено, главным образом, на комплексы переходных металлов. Возможности же соединений непереходных металлов остаются практически неизученными.

Целью данной работы было изучение влияния катехолатных комплексов олова (IV) на процессы полимеризации стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА), инициированных динитрилом азоизомаасляной кислоты (ДАК). В качестве объектов исследования были выбраны бис-(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-олово(IV) дитетрагидрофуранат ($\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$), 3,6-ди-трет-бутилкатехолатодифенилолово(IV) тетрагидрофуранат ($\text{Ph}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$) и 3,6-ди-трет-бутилкатехолатодиэтил олово(IV) тетрагидрофуранат ($\text{Et}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$). Интерес к данным комплексам обусловлен их способностью к обратимому акцептированию углеродцентрированных радикалов с образованием стабильных *o*-семихинолятных производных в различных средах [3, 4].

При полимеризации ММА в присутствии добавок $\text{Et}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$ и $\text{Ph}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$ не выявлено признаков контроля за ростом полимерной при температурах 70-90°C в условиях инициирования ДАК. В то же время $\text{Et}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$ и $\text{Ph}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$ замедляют процесс полимеризации СТ и снижают его предельную степень превращения в том же интервале температур. При этом присутствие $\text{Et}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$ не изменяет, а $\text{Ph}_2\text{SnCat}^*\text{TGF}$ незначительно снижает молекулярные массы (ММ) и коэффициенты полидисперсности синтезируемого полиСТ по сравнению с обычной радикальной полимеризацией в тех же условиях.

При использовании добавки $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ в интервале температур 70-90°C уменьшаются общая скорость полимеризации и предельная степень превращения как ММА, так и СТ. При этом существенно снижаются ММ, а их зависимости от конверсии носят линейный характер. Коэффициенты полидисперсности полиММА и полиСТ, синтезируемых в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$, понижаются, но остаются достаточно высокими, что свидетельствует о неполном контроле процесса полимеризации. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$, проведен синтез блок-сополимеров ММА со СТ.

Литература

1. Matyjaszewski, K. (1999) Transition metal catalysts in controlled radical polymerization: Atom transfer radical polymerization // *Chemical European Journal*, V.5, p.3095-3102.
2. Гришин, Д.Ф. и др. (2003) Дицикопентаденильные комплексы титана, ниобия и вольфрама в контролируемом синтезе полиметилметакрилата // *Известия АН, Серия химическая*, №2, с.482-484.
3. Пискунов, А.В. и др. (2006) Фиксация свободных радикалов дифенилкатехолатными комплексами олова // *Координационная химия*, Т.32, №3, с.181187.
4. Разуваев, Г.А. и др. (1984) О механизме гомолиза связи М-С в элементоорганических *o*-семихинонах IVБ группы // *Известия АН СССР, Серия химическая*, №9, с.2098-2105.