

ОСОБЛИВОСТІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ В ПРИСУТНОСТІ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ МАРГАНЦЮ (II)

Ольга Шевченко, Тетяна Прозоркевич, Катерина Буренкова

Кафедра органічної хімії

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна

e-mail: ovchev@ukr.net

Один з напрямів контрольованої радикальної полімеризації (КРП) обумовлений використанням металоорганічних сполук (МОС), які здатні утворювати зворотні комплекси зі зростаючими радикалами, тим самим запобігаючи їх бімолекулярному обриву. Цей напрям в світовій літературі має назву Organometallic Mediated Radical Polymerization. У зв'язку з цим пошук МОС, які здатні керувати радикальним процесом та одночасно характеризувалися простотою синтезу та комерційною доступністю є актуальним. Метою цієї роботи є дослідження особливостей поведінки ацетилацетонату марганцю (II) ($Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$) під час полімеризації стиролу для оцінки можливостей подальшого застосування цього хелату, як агенту передачі ланцюга в керованій радикальній полімеризації.

Полімеризацію проводили в блоці при температурі $85^\circ C$, концентрацію хелату змінювали у межах $(0,4-3,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Дослідженням встановлено, що $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ приймає одночасно участь як в ініціюванні зростаючих ланцюгів, так і в їх інгібуванні. Це проявляється в значному зниженні швидкості полімеризації при досягненні конверсії $\sim 5\%$, що зумовлено переходом хелату до складу макромолекули. Завищені значення порядку реакції ($n=0,6$) та константи передачі ланцюга ($C_n=0,2$) підтверджують участь $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ в реакціях обривання ланцюга. Полімери, виділені на конверсіях $\sim 10\%$, після багаторазового очищення мають сіро-коричнєве забарвлення та містять атоми металу в кількості від 0,03 до 0,29 мас.% залежно від концентрації металокомплексу у вихідній суміші. В ІЧ спектрах полімерів спостерігаються деякі смуги поглинання металохелатного циклу.

Однією з ознак КРП є здатність отриманих полімерів до відновлення радикальної полімеризації при додаванні до них нової порції мономера. Було проведено прицеплену полімеризацію метилметакрилату з використанням як макроініціатора одного зі зразків полістиролу, яка показала, що марганцевмісні полістироли можуть ініціювати блоккополімеризацію метилметакрилату, а саме здійснювати процес у режимі «живого» ланцюга.

Таким чином, в ході досліджень було виявлено, що $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ одночасно приймає участь у ініціюванні і передачі ланцюга при радикальній полімеризації стиролу, що за підбору оптимальних умов відкриває перспективи його використання як агенту КРП.