

УДК 541(24+64):547.257.2

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФЕРРОЦЕНА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2000 г. В. А. Крайкин, И. А. Ионова, Ю. И. Пузин,
Р. Х. Юмагулова, Ю. Б. Монаков

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

Поступила в редакцию 27.10.1999 г.
Принята в печать 09.02.2000 г.

Изучена зависимость молекулярно-массовых характеристик и термостойкости ПММА от содержания ферроцена в полимеризующейся системе. Обнаружено, что влияние ферроцена на молекулярную массу ПММА определяется природой применяемого инициатора. Введение ферроцена не приводит к существенному изменению ММ образующегося полимера, если в качестве инициатора используется ДАК, и вызывает резкое уменьшение M_w и M_n в случае полимеризации ММА, инициированной пероксидом бензоила. Температура начала разложения ПММА, полученного в присутствии пероксида бензоила, с ростом концентрации ферроцена меняется антибатно изменению ММ полимера.

Имеется большое количество публикаций, посвященных изучению свойств ферроценсодержащих полимеров и полимерных композиций, в которых показано, что введение ферроцена в полимерную цепь позволяет получать материалы с электропроводящими, термотропными [1], магнитными [2] и другими характеристиками. Значительно меньше работ по установлению роли ферроцена и его производных в полимеризационных процессах, в частности по исследованию влияния таких соединений на радикальную полимеризацию винильных мономеров. Сообщается [3], что на полимеризацию малоактивного стирола, инициированную пероксидом бензоила и ДАК, ферроцен не оказывает заметного влияния. В то же время в сочетании с пероксидом бензоила ферроцен значительно ускоряет полимеризацию более активных мономеров, таких как метилвинилкетон [4] и ММА [5] (в последнем случае полимеризацию проводили в растворах кетонов). И практически отсутствуют данные о ММ, тепло- и термостойкости полимеров, полученных в присутствии ферроцена.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния добавок ферроцена на молекулярно-массовые и термические характеристики ПММА, полученного в массе в присутствии пероксида бензоила и ДАК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали от стабилизатора встряхиванием с 10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли (для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}/1.33 \text{ кПа}$). ДАК и пероксид бензоила дважды перекристаллизовывали из метанола, а затем сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Ферроцен синтезировали по методике [6] и очищали возгонкой.

Полимеризацию ММА в массе проводили по методике [7] (температуру поддерживали с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$). Для определения ММ и проведения ТГА использовали образцы, полученные при низких (до 5%) степенях конверсии мономера. Полимеры переосаждали из бензольных растворов в гексан и сушили при 40°C в вакууме до постоянной массы.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ. Скорость нагревания 5 град/мин, навеска образца 100 мг.

M_w , M_n и ММР образцов определяли с помощью ГПХ на приборе ХЖ-1302. Использовали четыре последовательно соединенных колонки, заполненные стирогелем фирмы "Waters" (размеры пор 10^2 – 10^6 \AA) и калибранные по ПС-стан-

Молекулярные характеристики ПММА, полученного в присутствии ферроцена ($[ДАК] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация ферроцена, моль/л	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
45	0	330	150	2.2
	0.2	340	110	3.0
	0.5	320	100	3.2
	1.0	330	150	2.2
60	0	280	110	2.5
	0.2	290	130	2.3
	0.5	240	110	2.2
	1.0	230	80	2.9
70	0	150	50	3.0
	0.2	150	40	3.8
	0.5	150	50	3.0
	1.0	150	50	3.0

дартам фирмы "Aldrich" (США). Растворитель хлороформ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, температура 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики ПММА

Влияние ферроцена на молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера определяется в первую очередь типом инициатора, применяемого при получении ПММА. Как видно из таблицы, в случае использования ДАК увеличение концентрации ферроцена в реакционной системе, независимо от температуры полимеризации, не вызывает существенного изменения ММ образцов ПММА.

Иная картина наблюдается, если в качестве инициатора полимеризации MMA использовать пероксид бензоила. В этом случае добавление в полимеризационную систему уже 0.2×10^{-3} моль/л ферроцена приводит к резкому понижению и M_w и M_n полимера (рис. 1а, 1б). Дальнейшее повышение концентрации ферроцена мало сказывается на ве-

личине M_w и M_n . Аналогичный характер изменения ММ наблюдается и в случае варьирования концентрации пероксида бензоила при фиксированном значении содержания ферроцена (рис. 1в, 1г).

Образцы ПММА, полученные в присутствии ферроцена, имеют более широкое ММР, чем исходный полимер. Полидисперсность ПММА сначала возрастает (с 2 до 3.2), а начиная с концентрации ферроцена 0.25×10^{-3} моль/л также практически перестает зависеть от его содержания в реакционной системе.

Независимо от того, изменяется ли мы концентрацию ферроцена (при фиксированном значении концентрации пероксида бензоила) или, наоборот, увеличиваем содержание пероксида бензоила (не меняя концентрации ферроцена), предельные значения M_w и M_n образующегося полимера примерно одинаковы и равны соответственно $(7-8) \times 10^4$ и $(1.5-2) \times 10^4$. При этом в точках перегиба концентрационных зависимостей ММ произведения концентраций ферроцена и пероксида бензоила также равны: $[\text{ферроцен}] \times [\text{пероксид бензоила}] = 0.25 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3} = 0.25 \times 10^{-6}$ моль/л (рис. 1а, 1б) и $[\text{ферроцен}] \times [\text{пероксид бензоила}] = 0.5 \times 10^{-3} \times 0.5 \times 10^{-3} = 0.25 \times 10^{-6}$ моль/л (рис. 1в, 1г). Иными словами, в точках выхода концентрационных зависимостей ММ на плато концентрация ферроцена обратно пропорциональна концентрации пероксида бензоила, что может свидетельствовать об их взаимодействии.

Ранее [8] с помощью спектроскопических методов анализа было обнаружено комплексообразование ферроцена с пероксидом бензоила. Образующийся комплекс может либо диссоциировать на исходные компоненты, либо, в зависимости от механизма распада (гомо- или гетеролитический), генерировать радикалы и (или) ионы (ион-радикалы ферроцения и PhCOO^- [9]), которые наряду с бензоилоксильным радикалом PhCOO^\cdot могут инициировать полимеризацию MMA. Этим можно объяснить увеличение общего числа частиц, участвующих в инициировании.

С ростом концентрации ферроцена (рис. 2) температурный коэффициент понижения M_w и M_n уменьшается. Так, при проведении синтеза в отсутствие ферроцена увеличение температуры реакции с 30 до 75°C приводит к понижению M_w и M_n соответственно в 2.2 и 3.1 раза, а при концентрации ферроцена 1×10^{-3} моль/л – в 1.3 и 1.2 раза.

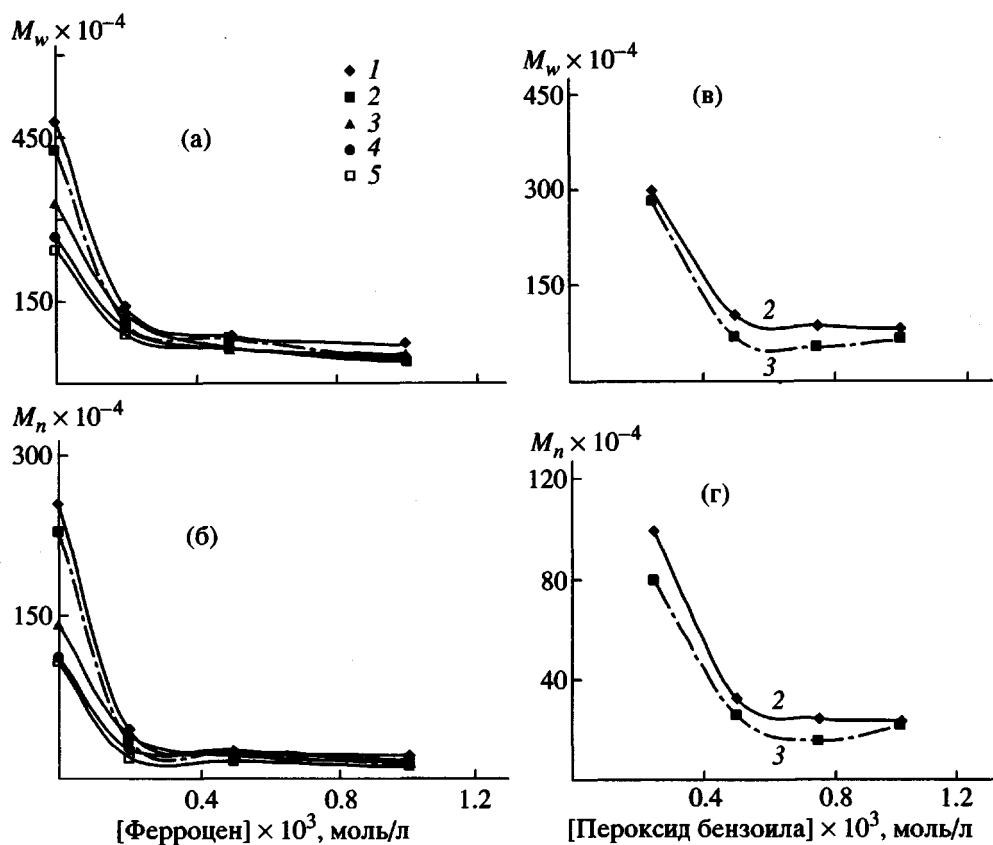


Рис. 1. Зависимость M_w (а, в) и M_n (б, г) ПММА, синтезированного в присутствии пероксида бензоила и ферроцена при 30 (1), 45 (2), 60 (3), 75 (4) и 70°C (5) от концентрации ферроцена (а, б) и пероксида бензоила (в, г). [Пероксид бензоила] = 1×10^{-3} (а, б), [ферроцен] = 0.5×10^{-3} моль/л (в, г).

Термостойкость ПММА

При добавлении ферроцена в полимеризационную систему увеличивается термостойкость ПММА, синтезированного в присутствии пероксида бензоила (рис. 3). При этом температура начала разложения ПММА ($T_{н.разл}$) (как и ММ) выходит на плато и начиная с концентрации $(0.2-0.25) \times 10^{-3}$ моль/л практически перестает зависеть от содержания ферроцена (в случае ПММА, полученного с использованием ДАК $T_{н.разл}$ с ростом содержания ферроцена в полимеризационной системе изменяется без определенной закономерности). Величина относительного повышения $T_{н.разл}$ определяется температурой полимеризации ММ: она максимальна для образцов, полученных при 65°C, и минимальна для полимеров, синтезированных при 45°C.

Как известно, распад ПММА, полученного радикальной полимеризацией, начинается с распада концевых ненасыщенных групп [10]. Антибатный характер изменения ММ и $T_{н.разл}$ позволяет предположить, что введение ферроцена приводит к уменьшению их количества в образующемся полимере.

Такое предположение подтверждают и результаты динамического ТГА. Как видно из рис. 4, на кривых ДТГ исходного ПММА регистрируются два пика в области 250 и 300°C; при добавлении в полимеризационную систему ферроцена низкотемпературный пик практически исчезает. Иными словами, влияние ферроцена на деструкцию ПММА отражается прежде всего на низкотемпературной стадии разложения, связанной, по мнению большинства исследователей, с деструкцией ПММА, инициированной распадом ненасыщенных концевых групп, образующихся главным образом в результате обрыва цепей путем диспропорционирования макrorадикалов [10] (олигомерный ПММА, содержащий двойные связи, распадается при 250°C [11], а полученный методом ионной полимеризации и не содержащий ненасыщенных концевых групп – в области 300–400°C [12]).

Однако такая картина разложения характерна не для всех образцов ПММА. В случае полимеров, синтезированных при 45°C, низкотемпературный пик на кривых ДТГ при добавлении ферроцена не исчезает (рис. 4б). Как видно из зависимо-

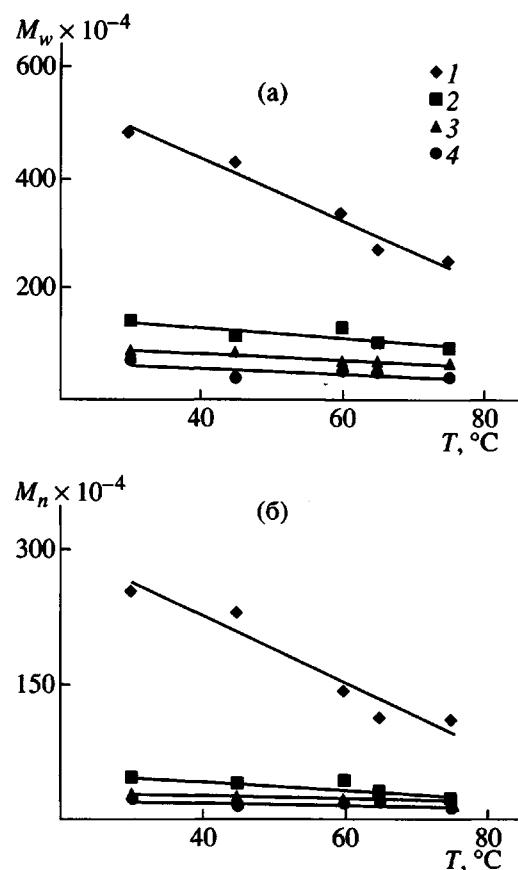


Рис. 2. Температурные зависимости M_w (а) и M_n (б) образцов ПММА, синтезированных в присутствии пероксида бензоила (1×10^{-3} моль/л). [Ферроцен] $\times 10^{-3} = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3) и 1 моль/л (4).

сти $T_{\text{н.разл}}$ от температуры полимеризации (рис. 5), ПММА, полученный в этих условиях, имеет наименьшую температуру начала разложения. Экстремальный характер такой зависимости может быть обусловлен сложностью и многообразием реакций инициирования и ограничения цепи, протекающих как по традиционному механизму полимеризации MMA в присутствии пероксида бензоила, так и с участием продуктов распада ферроцен-пероксидного комплекса, устойчивость которого с повышением температуры (в исследованном диапазоне) падает.

По всей видимости, главная причина увеличения термостойкости ПММА, синтезированного в присутствии ферроцена, заключается в понижении количества ненасыщенных концевых групп, образующихся в результате реакций обрыва цепи путем диспропорционирования, и в образовании более стабильных ферроценсодержащих фрагментов на концах полимерной цепи.

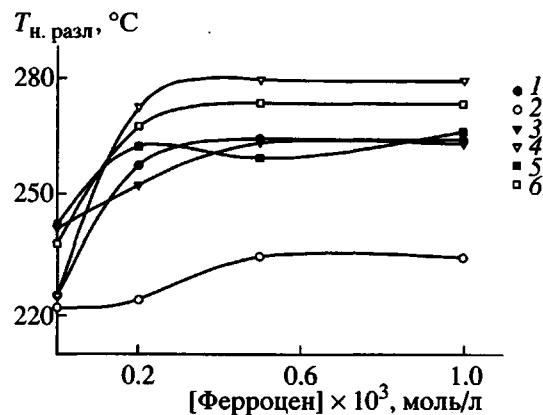


Рис. 3. Зависимость температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии пероксида бензоила (1×10^{-3} моль/л), от концентрации ферроцена. Температура полимеризации 30 (1), 45 (2), 60 (3), 65 (4), 70 (5) и 75°C (6).

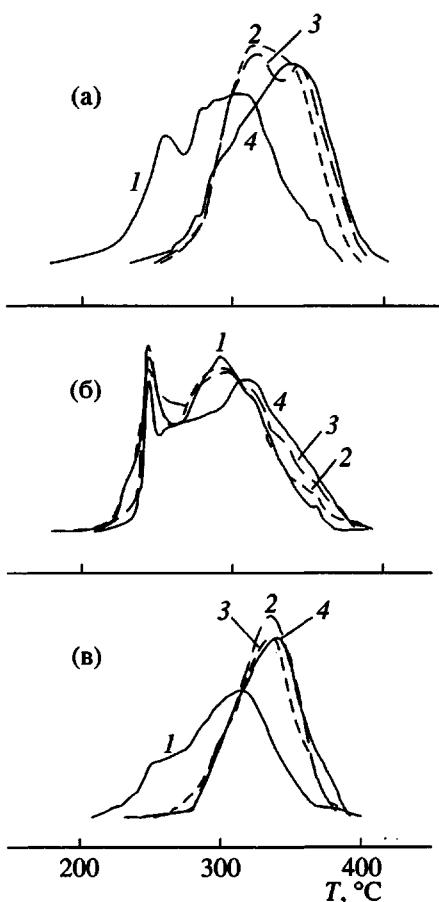


Рис. 4. Кривые ДТГ полиметилметакрилата, синтезированного при 30 (а), 45 (б) и 65°C (в) в присутствии пероксида бензоила (1×10^{-3} моль/л). [Ферроцен] $\times 10^{-3} = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3) и 1.0 моль/л (4).

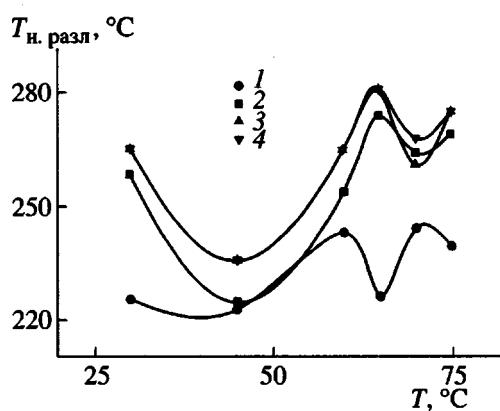


Рис. 5. Зависимость температуры начала разложения ПММА, полученного в присутствии пероксида бензоила (1×10^{-3} моль/л), от температуры полимеризации. [Ферроцен] $\times 10^{-3} = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3) и 1.0 моль/л (4).

На основании результатов работы можно заключить, что введение ферроцена в полимеризацию MMA, инициированную пероксидом бензоила, приводит к существенному понижению ММ образующегося ПММА и увеличению температуры начала его разложения. При использовании в качестве инициатора полимеризации ДАК добавка ферроцена практически не оказывает влияния на ММ синтезируемого полимера, а $T_{n,разл}$

ПММА с увеличением концентрации ферроцена изменяется без какой-либо закономерности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuramoto N., Shishido S., Nagai K. // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. № 5. P. 441.
2. Kato H. // Mitsubishi Cable Ind. Rev. 1989. № 77. P. 49.
3. Furukawa J., Fsuruta T. // J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc. 1957. V. 60. P. 802.
4. Kubota S., Otsu T. // Kobunshu ronbunshu. 1976. V. 33. P. 201.
5. Kaerigama K. // Polymer. 1971. V. 12. № 7. P. 422.
6. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974.
7. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
8. Liu Rixin, Zhou Xiohong, Wu Shikang. // Acta polymerica Sinica. 1994. № 3. P. 374.
9. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грантберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983.
10. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
11. Cacioli P., Moad G., Rizzardo E., Serelis A.K., Solomon D.H. // Polym. Bull. (Berlin). 1984. V. 11. № 4. P. 325.
12. Ozawa T., Kanazashi M., Sakamoto R. // Thermochim. Acta. 1986. V. 109. № 1. P. 285.

The Effect of Ferrocene Addition on the Molecular Mass and Thermal Stability of PMMA

V. A. Kraikin, I. A. Ionova, Yu. I. Puzin, R. Kh. Yumagulova, and Yu. B. Monakov

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

Abstract—Dependence of the molecular mass characteristics and the thermal stability of PMMA on the ferrocene content in a polymerizing system was studied. The effect of ferrocene on the molecular mass of PMMA is governed by the nature of the polymerization initiator. The addition of ferrocene does not significantly change the molecular mass of the obtained polymer when AIBN used as the initiator, but causes a sharp decrease in M_w and M_n in the case of MMA polymerization initiated by benzoyl peroxide. For PMMA obtained in the presence of benzoyl peroxide, the degradation onset temperature and the molecular mass vary in opposite directions.