

УДК 541.64 : 547.322 : 547.422 : 547.412.92

1,1'-ДИ[МЕТАКРИЛОИЛОКСИ-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)МЕТИЛ]-ФЕРРОЦЕН: ДВА В ОДНОМ - АНТИОКСИДАНТ И СШИВАТЕЛЬ

О. А. Мельник, В. И. Дяченко

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28
e-mail: omel@ineos.ac.ru*

Аннотация: Синтезированы сополимеры метилметакрилата и 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцена. Изучены их строение, растворимость и термические характеристики. Установлено, что введение 1-3 мол. % ферроценфторсодержащего мономера в цепь полиметилметакрилата приводит к значительному повышению его термической и термоокислительной устойчивости.

Ключевые слова: 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен, полиметилметакрилат, свободно-радикальная сополимеризация, термостойкость

Продление срока службы полимерных материалов, а также расширение температурных границ их применения в различных технических приборах и устройствах имеет важное практическое значение. Традиционно данную проблему решают за счет внесения в полимер антиоксидантных добавок, которые образуют механическую смесь с полимером. Известно применение ферроцена и его производных в качестве такой добавки как одного из наиболее доступных металлоорганических соединений, имеющих низкий потенциал окисления [1-3]. Ферроценсодержащие полимеры используются для получения органических полиэлектролитов [4], жидкокристаллических [5] и композиционных материалов [6].

Сополимеризация металлосодержащих соединений с традиционными виниловыми мономерами позволяет модифицировать известные полимеры в целях повышения их функциональных, в том числе термических, характеристик [7]. Как правило, реакция сополимеризации осуществляется по свободно-радикальному механизму, поскольку эти процессы имеют большое практическое значение и легче поддаются изучению. Так, было показано, что введение винил- или ацетиленилферроцена в количестве 10-15% при полимеризации, например, стирола или изопрена позволяет значительно повысить температуру термодеструкции соответствующих полимеров [8].

Ранее мы сообщали о синтезе 1-трифторметил-1-ферроценил-2,2,2-трифторэтилметакрилата (ТФМА) [9], "side-chain" гомо- и сополимеров на его основе [10, 11]. Наличие двух CF_3 -групп и ферроценильного заместителя в составе сложноэфирной части его молекулы дало возможность получить растворимые в органических растворителях α, α -бис(трифторметил)ферроценилсодержащие полимеры и сополимеры с метилметакрилатом (ММА). Было показано, что введение 5 мол.% ТФМА в полимерную цепь полиметилметакрилата (ПММА) приводит к повышению его термической и термоокислительной устойчивости на 15°C и 55°C соответственно. В то же время полимер ММА с добавкой 5 мол.% ферроцена (механическая смесь) уступает по термостойкости сополимерам, в которых ферроценильные группы, выполняющие роль антиоксиданта, присоединены к полимерной цепи при помощи ковалентной связи (Рис.1).

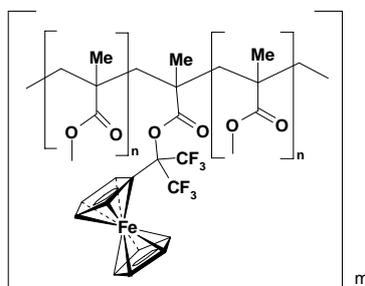
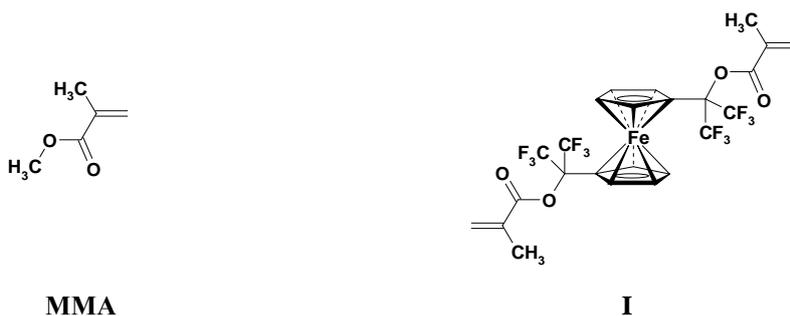


Рисунок 1.

Широко известны такие преимущества пространственно-сетчатых полимеров, как высокая термостойкость, стойкость к воздействию растворителей, хорошие механические свойства [12]. Для придания известным полимерам новых практически важных свойств представлялось целесообразным изучить возможность использования бифункциональных ферроценсодержащих соединений в синтезе сетчатых полимерных систем.

В настоящей работе свободно-радикальной сополимеризацией в блоке синтезированы сополимеры ММА и 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцена (I) разного состава и изучены их термические характеристики.



Сополимеры представляют собой прозрачные твердые стеклообразные образцы желтого цвета, нерастворимые в органических растворителях, спиртах и воде. Их строение подтверждено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В данном случае сетчатые сополимеры образуются в результате введения *in situ* в состав полимерной цепи образующегося ПММА 1,1'-бис-(1,1,1,3,3,3-гексафторизопрор-2-ил)ферроценсодержащего звена, выполняющего роль сшивателя (Рис.2).

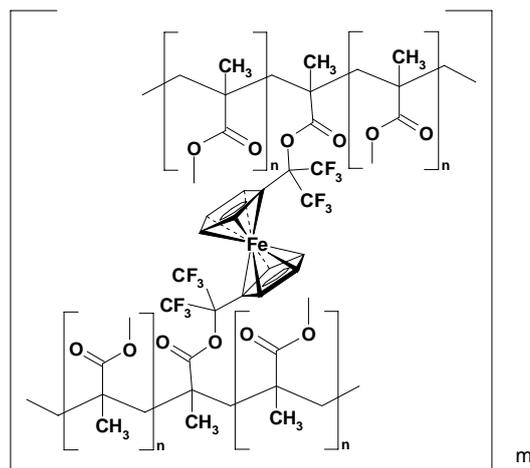


Рисунок 2.

За счет сшивки происходит уменьшение внутренней поверхности пор. Это затрудняет диффузию и уменьшает в сополимере содержание кислорода воздуха, способного вызывать в экстремальных условиях деструкцию полимерных цепей. В свою очередь, низкий потенциал ионизации иона Fe^{2+} в Fe^{3+} в ферроценильном ядре, а также обратимость этого процесса без нарушения геометрии молекулы [1] также способствуют защите сополимера от окисления.

Термостойкость полученных сополимеров оценивали по температуре начала разложения T_d , за которую принимали температуру, при которой потеря массы анализируемого образца составляла 10% от изначальной. Ее определяли методом динамического термогравиметрического анализа при скорости нагревания $10^\circ C/мин$ в атмосфере аргона и на воздухе. Результаты приведены в Таблице 1.

Установлено, что T_d сополимера ММА и соединения **I**, содержащего 1 мол.% звеньев **I**, равна $320^\circ C$ на воздухе и $360^\circ C$ в аргоне. Для сополимера ММА и соединения **I**, содержащего 3 мол.% звеньев **I**, T_d составляет $330^\circ C$ на воздухе и $350^\circ C$ в аргоне.

Сравнение полученных результатов с данными термогравиметрического анализа гомополимера ММА и сополимеров ММА с монометакрилатным производным ферроцена ТФМА свидетельствует о существенном улучшении термостойкости, особенно в окислительных условиях (на воздухе), при введении в качестве сомономера к ММА

диметакрилатного производного ферроцена **I** (Таблица 1). Так, например, T_d на воздухе в случае **ПММА** составляет 265°C, в случае сополимера **ММА** с **ТФМА** молярного состава 97:3 - 270°C, в случае сополимера **ММА** с диметакрилатом **I** молярного состава 97:3 - 330°C. Термостойкость сополимеров **ММА** с диметакрилатом **I** превышает термостойкость **ПММА** на 55-65°C на воздухе и на 30-40°C в аргоне. При одинаковом содержании сомономеров на воздухе температура начала разложения сополимеров **ММА** с **ТФМА** на 45-60°C ниже T_d сополимеров **ММА** с диметакрилатом **I**.

Таблица 1. Термические характеристики **ПММА** и блочных сополимеров **ММА** с **ТФМА** и соединением **I**

Термические характеристики (со)полимеров	ПММА	ПММА с добавкой 5 мол.% ферроцена	Сополимер ММА/ТФМА , мол.% *			Сополимер ММА/соединение I , мол.%	
			99:1	97:3	95:5	99:1	97:3
T_d на воздухе	265	285	275	270	320	320	330
T_d в аргоне	320	300	330	325	335	360	350

* данные работы [11]

Таким образом, применение ферроценфторсодержащего диметакрилата **I**, одновременно являющегося как антиоксидантом, так и сшивателем полимерных цепей, приводит к повышению термической и термоокислительной устойчивости **ПММА** на 30-40°C и 55-65°C соответственно. По-видимому, соединение **I** можно использовать аналогичным образом для повышения термостойкости и других виниловых полимеров.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F записаны в CDCl_3 на приборе *Bruker Avance 400* (400,13 и 382 МГц соответственно). Химические сдвиги ^1H приведены относительно Me_4Si (внутренний стандарт), ^{19}F относительно $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ - внешний стандарт. ИК-спектры сняты на спектрофотометре *Nicolet Magna-750*. Масс-спектры зарегистрированы на квадрупольном масс-спектрометре *Finnigan MAT INCOS 50* (прямой ввод, энергия ионизации 70 эВ). Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе *Q-1500* фирмы *MOM*.

1,1'-Ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцен (I) синтезировали по методике, описанной в работе [13]. Т. пл. 45- 46°C (петролейный эфир).

Найдено, %: С, 44,33; Н, 2,71; F, 34,78. C₂₄H₁₈F₁₂FeO₄.

Вычислено, %: С, 44,06; Н, 2,77; F, 34,85.

ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 6,19 (уш. с, 1H, CH₂); 5,73 (уш. с, 1H, CH₂); 4,49 (уш. с, 8H, 2C₅H₄); 1,95 (уш. с, 6H, 2CH₃).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, δ, м.д.): - 6,28 (с).

Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 654 [M]⁺ (100), 586 (34), 570 (10), 226 (27), 195 (19), 69 (7).

Получение сополимера ММА и диметакрилата I при мольном соотношении звеньев 99:1

К смеси 2,48 г свежеперегнанного **ММА** (Aldrich, 99%) и 0,16 г 1,1'-ди[метакрилоилокси-бис(трифторметил)метил]ферроцена (**I**) прибавляли 0,013 г (0,5 масс.%) динитрила азобисизомасляной кислоты в качестве инициатора сополимеризации. Приготовленную таким образом реакционную массу фильтровали в стеклянную ампулу. Затем ампулу дегазировали путем замораживания при погружении в жидкий азот с последующим размораживанием в вакууме. Эту процедуру повторили 3 раза. После этого ампулу запаивали и помещали в термостат, нагретый до 60°C. Через 4 ч ампулу вынимали, охлаждали и вскрывали. Прозрачный твердый сополимер желтого цвета сушили в вакууме при 40°C в течение 24 ч до постоянного веса.

Найдено, %: С, 59,19; Н, 7,68; F, 2,21.

Вычислено, %: С, 59,06; Н, 7,75; F, 2,16.

В ИК-спектре сополимера содержатся полосы поглощения, характерные для звеньев как **ММА**, так и соединения **I**: 3010, 985, 965, 839, 483 см⁻¹ (ферроценовые фрагменты); 1192 и 1140 см⁻¹ (CF₃); 1724 см⁻¹ (C=O метилметакрилата) и 1745 см⁻¹ (C=O мономера **I**). Отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей C=C при 1634 и 1645 см⁻¹, имевшиеся в ИК-спектрах исходных мономеров.

Аналогично были синтезированы сополимеры **ММА** и диметакрилата **I** при мольном соотношении звеньев мономеров 97:3.

Благодарности

Авторы благодарят М. И. Бузина за проведение динамического термогравиметрического анализа. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. А. Н. Несмеянов, Ферроцен и родственные соединения. М.: Наука, **1982**, 439 с.
2. Э. Г. Перевалова, М. Д. Решетова, К. И. Грандберг, Методы элементоорганических соединений. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, **1983**.
3. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York: Wiley-Interscience, **1987**, 10, 541.
4. Y. Gao, J. M. Shreeve, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2005**, 43, 5, 974–983.
5. S. Senthil, P. Kannan, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2001**, 39, 14, 2396-2403.
6. С. М. Игумнов, В. И. Дяченко, О. А. Мельник, В. И. Соколов, Л. Н. Никитин, Фторсодержащие мономеры, (со)полимеры и композиционные пироуглеродные материалы на их основе, Глава 11 в книге Фторполимерные материалы, ред. В. М. Бузник. Изд-во НТЛ, г. Томск, **2017**, 472- 503.
7. А. Д. Помогайло, В. С. Савостьянов, Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, **1988**, 384 с.
8. Д. А. Леменовский. Сэндвичевые металлокомплексные соединения. Ферроцен. Соросовский образовательный журнал, **1997**, 2, 64- 69.
9. В. И. Дяченко, Л. Н. Никитин, О. А. Мельник, С. М. Перегудова, А. С. Перегудов, С. М. Игумнов, А. Р. Хохлов, Fluorine notes, **2011**, 79(6).
10. О. А. Мельник, В. И. Дяченко, Л. Н. Никитин, И. В. Благодатских, М. И. Бузин, С. М. Перегудова, Я. С. Выгодский, С. М. Игумнов, А. Р. Хохлов, Доклады академии наук, **2012**, 443(6), 692-695.
11. О. А. Мельник, В. И. Дяченко, Л. Н. Никитин, И. В. Благодатских, М. И. Бузин, Г. Ю. Юрков, Я. С. Выгодский, С. М. Игумнов, В. М. Бузник, Высокомолек. соединения. Серия А, **2013**, 55 (11), 1315–1320.
12. В. В. Киреев, Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, **1992**.
13. В. И. Дяченко, О. А. Мельник, Л. Н. Никитин, С. М. Игумнов, Fluorine notes, **2018**, 117(2).