

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 541.64:678.675:538.113

И. И. УГОЛЕВ, А. И. ВОЛОЖИН, Э. Т. КРУТЬКО, А. К. ПОТАПОВИЧ

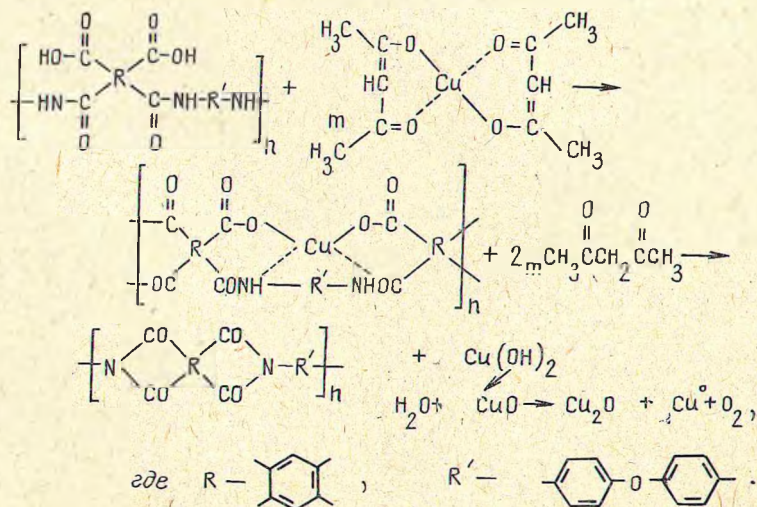
ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ МЕДСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)- ПИРОМЕЛЛИТИМИДА

Известно, что введение металла в полимеры позволяет создавать материалы с комплексом специальных свойств [1]. Так, введение серебра в ароматические полиимиды придает им свойства проводников [2, 3], позволяет получать пленки с повышенной тепло- и электропроводностью. В работе [4] изучена возможность синтеза медьсодержащих полиимидов. Полиамидокислотные комплексы с медью, полученные взаимодействием поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты с ацетилацетонатом меди, подвергались термообработке в вакууме. Образцы исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Представлялось целесообразным изучить образование медьсодержащего поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида методом ЭПР, поскольку он позволяет контролировать изменения, происходящие в системе полимерного комплекса в процессе превращения его в полиимид.

Исследования проводили на образцах пленок поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты, содержащей 0,5—3 мас. % бис-ацетилацетоната меди, которую получали обработкой хлорида меди в щелочном растворе избытком ацетилацетона. При введении в раствор поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде (ДМФА) бис-ацетилацетоната меди $\text{Cu}(\text{AA})_2$ образуется комплекс ПАК с Cu^{2+} (ПАК- Cu^{2+}) [5].

Образование полимерного комплекса, вероятно, происходит за счет анионного обмена между лигандами бис-ацетилацетоната и полиамидокислотой по следующей схеме:



Спектры ЭПР записывали на приборе ERS-230, $\lambda=3$ см. Эталонном служил Mn^{2+} . Процесс превращения полимерного комплекса в полиимид осуществляли в резонаторе спектрометра в интервале температур 20—300 °C. За ходом процесса следили по изменению интенсивности сигнала ЭПР как для матрицы полимера, так и для Cu^{2+} в полимерном комплексе. В полимерном комплексе ПАК — Cu^{2+} при 20 °C ионы меди (Cu^{2+}) находятся в аксиальной анизотропии с характерными параметрами $g_{\perp}=2,408$, $g_{\parallel}=2,075$ для изолированных ионов меди Cu^{2+} (спектр ЭПР исходного бис-ацетилацетоната меди в растворе диметилформамида аналогичен известному и представляет собой сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой).

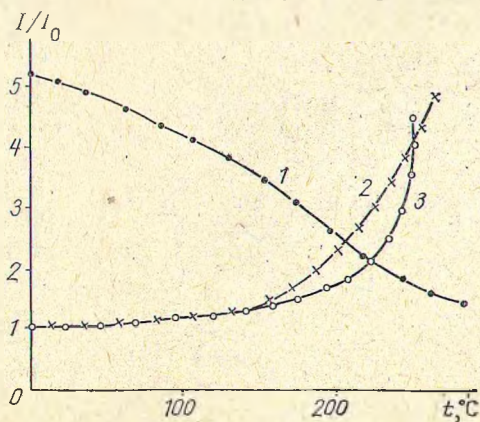
Анализ спектров ЭПР пленок ПАК при 20 °C, содержащих 0,5—1 мас. % $Cu(AA)_2$, подтверждает предложенную в работе [4] схему образования полимерного комплекса ПАК с Cu^{2+} : координационное соединение Cu^{2+} с полиамидокислотой имеет плоскостное строение координационного узла (MO_4), как и для ацетилацетоната меди с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах ромба.

Результаты исследования изменения состояния комплексов ПАК — Cu^{2+} в процессе термообработки пленок от 20 до 300 °C приведены на рисунке.

На рисунке представлены зависимости изменения интенсивности сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} (кривая 1), полимерного радикала образца ПАК, содержащего 0,5 мас. % $Cu(AA)_2$ (кривая 2), и полимерного сигнала ПАК, не содержащей $Cu(AA)_2$ (кривая 3). Интенсивность сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} при прогреве комплексов ПАК — Cu^{2+} уменьшается до 300 °C, до 150° наблюдается ее более равномерное снижение, чем при повышении температуры от 150 до 300 °C. Это, вероятно, обусловлено более интенсивным разложением полимерного комплекса, сопровождающимся окислительно-восстановительными процессами, характеризующимися переходом ионов Cu^{2+} в одновалентное состояние Cu^+ и полным восстановлением до металлической меди Cu^0 .

Процесс имидизации поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты с помощью метода ЭПР был исследован раньше [6]. Установлено, что образование полиимида сопровождается накоплением в системе стабильных свободных радикалов и их последующей рекомбинацией. В этой связи необходимо было выяснить влияние присутствия ионов меди на процесс образования полиимида.

Как видно из рисунка (кривые 2, 3), интенсивность сигналов ЭПР полимерных радикалов на начальных участках (20—150 °C) для образца ПАК, содержащего 0,5 мас. % $Cu(AA)_2$, и ПАК, не содержащей $Cu(AA)_2$, идентична и практически не изменяется до 150 °C. С повышением температуры прогрева образцов выше 150 °C интенсивности сигналов ЭПР для образцов ПАК и полимерного комплекса ПАК — Cu^{2+} . При этом в присутствии ионов меди в интервале 150—230 °C (рисунок, кривая 2) скорость накопления свободных радикалов в системе выше, чем в ПАК без $Cu(AA)_2$ (кривая 3). Это свидетельствует о том, что ионы меди в температурном интервале 150—230 °C катализируют про-



Зависимость изменения интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} — 1, полимерного радикала образца ПАК, содержащего 0,5% $Cu(AA)_2$, — 2, полимерного сигнала ПАК, не содержащей $Cu(AA)_2$, — 3 от температуры

цесс образования свободных радикалов в полимерной системе. Но если скорость их накопления в ПАК— Cu^{2+} остается постоянной до 300 °С, то в ПАК, не содержащей ионов меди, при прогреве образцов пленок выше 230 °С скорость накопления радикалов увеличивается.

В спектрах ЭПР образцов ПАК без $\text{Cu}(\text{AA})_2$ и содержащих 0,5 — 1 мас. % $\text{Cu}(\text{AA})_2$, записанных на образцах пленок, термообработанных при 300 °С и охлажденных до 20 °С, интенсивность сигналов полимерной матрицы заметно снижается, что, вероятно, обусловлено рекомбинацией радикалов, приводящей к структурированию полимера. Это сопровождается увеличением прочности пленок примерно на 10—15%. При этом скорость исчезновения радикалов в полимере в присутствии ионов меди выше, чем у полиимида, не содержащего их. По-видимому, присутствующие в полиимиде ионы меди ускоряют процесс рекомбинации полимерных радикалов, выступая в роли радикальной ловушки и стабилизируя полимер.

С увеличением содержания ацетилацетоната меди в ПАК более 1 мас. % наряду с отмеченными закономерностями в спектрах ЭПР появляются сигналы, приписываемые обычно обменным кластерам с симметричной линией с $g_{\text{ср}} = 2,088$. В этих случаях можно предположить два типа внедрения ионов меди в полимер: анизотропный сигнал соответствует ионообменной меди, изотропный — кластерам меди, не взаимодействующим с полиамидокислотой. При термообработке образцов пленок ПАК, содержащих более 1 мас. % $\text{Cu}(\text{AA})_2$, симметричный сигнал, характерный для обменных кластеров, остается без изменений вплоть до 300 °С, а сигнал с изолированными ионами Cu^{2+} исчезает, как отмечалось выше, и при 280 °С практически не наблюдается.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что при термообработке ПАК, содержащей 0,5—1 мас. % $\text{Cu}(\text{AA})_2$, происходит изменение степени окисления ионов Cu^{2+} , влияющих на процессы образования и рекомбинации полимерных радикалов в системе при термической твердофазной циклизации.

Summary

The formation of copper-containing poly(4,4'-diphenylether)pyromellitimide has been investigated by the ESR method.

It has been found that the presence of copper ions in the polyamic acid catalyses the polymer radical formation and recombination processes which results in the polymer structurization in the course of solid phase cyclization.

Литература

1. Tsuchida E., Nishide H. // *Advances Polym. Sci.* 1977. Vol. 24. P. 1.
2. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 210 с.
3. Лидоренко Н. С., Гиндин Л. Г., Егоров Б. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 167. С. 581—583.
4. Шалабаева Н. Д., Жубанов Б. А., Леонова М. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1975. № 5. С. 50—55.
5. Воложин А. И., Крутько Э. Т., Розмыслова А. А., Шишко А. М. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 4. С. 86—89.
6. Болдырев А. Г., Адрова Н. А., Бессонов М. И. и др. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 5. С. 1143—1146.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
26.11.85