

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-19-26

УДК 541.64:536.4

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИ(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД) ПИРОМЕЛЛИТИМИДА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. И. ГЛОБА⁺, Э. Т. КРУТЬКО, Н. Р. ПРОКОПЧУК

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследованы металлсодержащие полиимидные материалы полученные химическим модифицированием поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида гексафторфосфатом ферроценя и ацетилацетонатом кобальта. Установлен координационный характер взаимодействия между форполимером ароматического полиимиды и металлорганическими соединениями. При этом гексафторфосфат ферроценя образует с макромолекулами форполимера преимущественно внутримолекулярные комплексы, а ацетилацетонат кобальта – жесткие макромолекулярные конформации за счет межмолекулярного комплексобразования. Структура образующихся соединений была доказана методами спектрофотометрии и вискозиметрии. Такое химическое модифицирование приводит к структурированию полимера, обеспечивая сочетание высоких значений показателей деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве до 140 МПа; относительное удлинение при разрыве не менее 30%, модуль упругости не ниже 2,2 ГПа) с высоким уровнем термических характеристик (энергия активации термоокислительной деструкции до 165 кДж/моль; температура деструкции до 476 °С) пленочных образцов. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что в системе полиамидокислота–ацетилацетонат кобальта имеет место ускоряющее действие ионов кобальта на выход полимерных радикалов.

Ключевые слова: полиимид, металлополимерный комплекс, ацетилацетонат кобальта, гексафторфосфат ферроценя, твердофазная поликонденсация, физико-механические свойства, термические свойства.

MODIFICATION OF POLY(4,4'-DIPHENYLOXIDE)PYROMELLITIMIDE WITH METALORGANIC COMPOUNDS

N. I. HLOBA⁺, E. T. KRUTKO, N. R. PROKOPCHUK

Belarusian State Technological University, Sverdlova St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

Metal-containing polyimide materials were obtained by chemical modification of poly(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide with hexafluorophosphate ferrocenium and cobalt acetylacetonate. The complexing nature of the interaction between the prepolymer of aromatic polyimide and organometallic compounds has been established. At the same time, HFPF forms predominantly intramolecular complexes with prepolymer macromolecules, and cobalt acetylacetonate forms rigid macromolecular conformations due to intermolecular complexation. The structure of the compounds was proved by the methods of spectrophotometry and viscometry. This chemical modification leads to polymer structuring, providing a combination of high values of deformation and strength properties (tensile strength up to 140 MPa; elongation at break not less than 30%, elastic modulus not lower than 2.2 GPa) with a high level of thermal properties (activation energy of thermo-oxidative degradation up to 165 kJ/mol; degradation temperature up to 476 °C) of the obtained films. The accelerating effect of cobalt ions on the yield of polymer radicals was shown in the polyamic acid – acetylacetonate system by electron paramagnetic resonance method.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

Keywords: polyimide, metal-polymer complex, cobalt acetylacetonate, ferrocenium hexafluorophosphate, solid-state polycondensation, physicommechanical properties, thermal properties.

Введение

В последнее десятилетие большое внимание исследователей привлекают полимерметаллические комплексы, образующиеся в результате реакции между функциональными группами макромолекул и ионами металлов, которые характеризуются рядом ценных физико-химических свойств. Всестороннее изучение особенностей реакции образования комплексов полимер-металл, то есть определение констант устойчивости, структуры и состава комплексов, раскрытия механизма их образования, а также влияния конформационного состояния макромолекул и природы металлов на процессы формирования комплексов представляет большой теоретический интерес [1–4]. С практической точки зрения макромолекулярные металлокомплексы широко применяются для создания материалов электронной техники, получения анизотропных оптических систем, пленочных материалов для солнечных батарей, высокоэффективных полимерных катализаторов, полупроницаемых мембран и т. п. [5–6].

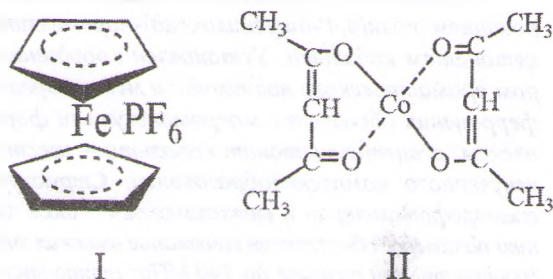
Например для металлполимерных комплексов, образованных переходными металлами с бипиридилом и бихинолилом, характерна уникальная комбинация химической стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойств при большом времени жизни возбужденного состояния, благодаря чему они играют важную роль в развитии фотофизики, фотокатализа, электрохимии, хемии и электролюминесценции, а также в исследованиях процессов переноса энергии [4, 7–8]. На основе полибензоксазиномидов, содержащих в основной цепи звенья 2,2'-бихинолила, получены стабильные комплексы с Cu^{2+} и Ru^{2+} , отличающиеся высокой термостойкостью и фоточувствительностью. Представляют интерес металлполимерные комплексы с ионами редкоземельных металлов (Tb^{3+} , Eu^{3+}), поскольку они обладают фото- и электролюминесцентными свойствами и могут найти практическое применение, например, при создании высокоскоростных переключающих устройств [6, 8]. Изучена модификация полипиромеллитимида неводными растворами на основе молекулярного йода и йодида меди, позволяющая создавать полупроводниковые и каталитически активные слои [10].

Приведенные примеры показывают, что введение металлов, их оксидов, солей и металлоорганических соединений в полимеры, и в полиимиды (ПИ) в частности, приводит к получению материалов с такими специфическими свойствами как фоточувствительность, электропроводность, повышенная адгезия к металлам, электролюминесценция и другие. Однако недостаточная изученность механизмов взаимодействия форполимеров и модификаторов не позволяет целенаправленно регулировать свойства материалов, стимулируя проведение исследований и в этом направлении.

Цель работы — выявление закономерностей образования, особенностей структуры и свойств полипиромеллитимидов, модифицированных металлоорганическими соединениями — ацетилацетонатом кобальта ($\text{Co}(\text{AA})_2$) и гексафторфосфатом ферроцена (ГФФФ).

Материалы и методы исследования

Исследовали влияние модифицирующих металлоорганических соединений на процесс имидизации полиамидокислоты (ПАК), а также на термические и деформационно-прочностные свойства металлсодержащих ПИ материалов. В качестве модификаторов использовали ГФФФ (I) и $\text{Co}(\text{AA})_2$ (II) следующего химического строения:



Синтез композиций ПАК с Co- и Fe-содержащими металлоорганическими соединениями осуществляли введением в 13 %-ные растворы ПАК в ДМФА 1–20 мас.% ГФФФ и 1–5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$ с последующим интенсивным перемешиванием составов до полной их гомогенизации при температуре 20 °С в течение 1 ч. Из полученных композиций формовали пленки и проводили их твердофазную имидизацию при ступенчатом подъеме температуры от 100 °С до 320 °С в инертной атмосфере в течение 2 ч.

Для изучения характера взаимодействия в системе ПАК–металлоорганические модификаторы использовали метод абсорбционной молекулярной спектроскопии в УФ- и видимой области. Спектры снимали на приборе «SP 8001» («Metertech Inc.», Тайвань) в диапазоне 380–740 нм. Образцы готовили в виде пленок (толщина 20 мкм), растворов в ДМФА (концентрация 0,0033 М).

Исследование ПИ композиций методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществляли с использованием модифицированного спектрометра «РЭ-1306» (СССР) ($\lambda = 3$ см). Процесс превращения полимерного комплекса в ПИ осуществляли в резонаторе спектрометра в интервале температур 20–380 °С. Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. В качестве внешнего стандарта использовали MgO , содержащий ионы Mn^{2+} .

Температуру стеклования модифицированных ПИ образцов определяли по данным динамического

механического анализа путем измерения температурных зависимостей динамических механических характеристик пленочных образцов (ширина 1 мм, длина 10 мм, толщина 30 мкм) при частоте 1 Гц, амплитуде деформации 10 мкм, скорости нагревания 10 °C/мин на установке «DMA 242 C» («Netzsch-Geratebau», Германия).

Молекулярную массу образцов полимеров оценивали по величине относительной вязкости растворов полимеров в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм по отношению времени истечения 0,5%-ного раствора полимера к времени истечения растворителя.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что введение ГФФФ в раствор ПАК приводит к резкому изменению окраски системы — слабое желтое окрашивание исходной ПАК при добавлении этого модификатора, имеющего темно-синий цвет, изменяется на бордово-красное. Интенсивность окраски композиции усиливается с увеличением количества добавленного модификатора.

Использование в качестве модификатора $\text{Co}(\text{AA})_2$ также изменяет окраску раствора ПАК, однако менее интенсивно (раствор приобретает слабо-розовое окрашивание). Изменение цвета композиций, по сравнению с окраской исходных растворов ПАК и модификатора, обуславливается, вероятно, сменой лигандного окружения иона металла в молекуле модификатора. Координационный характер взаимодействия в системе полимер — модификатор подтверждается данными абсорбционной молекулярной спектроскопии в видимой области [11]. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленки исходного форполимера в ДМФА (кривая 1), металлполимерного комплекса ПАК с ГФФФ (кривая 2) и ПАК с $\text{Co}(\text{AA})_2$ (кривая 3), а также растворов ГФФФ и $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА (кривые 4 и 5).

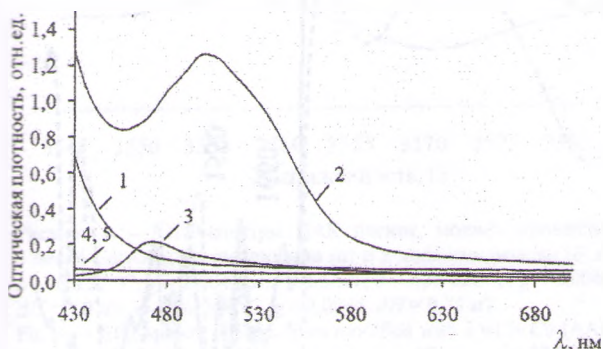


Рисунок 1 — Спектры абсорбционной молекулярной спектроскопии: 1 — пленка ПАК; 2 — пленка ПАК, содержащая 3 мас.% ГФФФ; 3 — пленка ПАК, содержащая 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$; 4 — 0,0033 М раствор ГФФФ в ДМФА; 5 — 0,0033 М раствор $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА. Толщина пленок 20 мкм

Fig. 1 — Absorption spectra of molecular spectroscopy: 1 — PAA film; 2 — PAA film containing 3 wt.% HFPF; 3 — PAA film containing 3 wt.% $\text{Co}(\text{AA})_2$; 4 — 0.0033 M solution of HFPF in DMFA; 5 — 0.0033 M solution of $\text{Co}(\text{AA})_2$ in DMFA. Film thickness 20 μm

Как видно из рис. 1, пленка исходного полимера (кривая 1) не поглощает в области 460–700 нм. Пленка ПАК, содержащая 3 мас.% ГФФФ, имеет широкую полосу поглощения с максимумом при 500 нм (кривая 2), а пленка ПАК, модифицированная 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, дает полосу поглощения низкой интенсивности в области 470 нм (кривая 3), что свидетельствует об образовании металлполимерных комплексов [12]. Эти полосы не могут быть отнесены к возможному наличию в системе комплекса металлоорганических соединений с растворителем, поскольку в спектре раствора ГФФФ в ДМФА и $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА они не наблюдаются в этом диапазоне длин волн.

В результате комплексообразования между модификатором и полимером, как правило, изменяется интенсивность межмолекулярных взаимодействий, оказывающая влияние на гидродинамические свойства растворов изучаемых систем. Вискозиметрическим исследованием было установлено, что отличия в гидродинамических свойствах композиций ПАК–ГФФФ и ПАК– $\text{Co}(\text{AA})_2$ достаточно существенны. Как видно из рис. 2, относительная вязкость 0,5% раствора ПАК при увеличении концентрации ГФФФ снижается от 1,75 до 1,30, причем наиболее значительное изменение происходит при добавлении 1–2 мас.% ГФФФ. Снижение вязкости композиции ПАК–ГФФФ по сравнению с вязкостью исходной ПАК позволяет предположить, что модификатор образует с макромолекулами форполимера преимущественно внутримолекулярные комплексы с более свернутыми конформациями макромолекул ПАК, чем в отсутствие модификатора [13, 14].

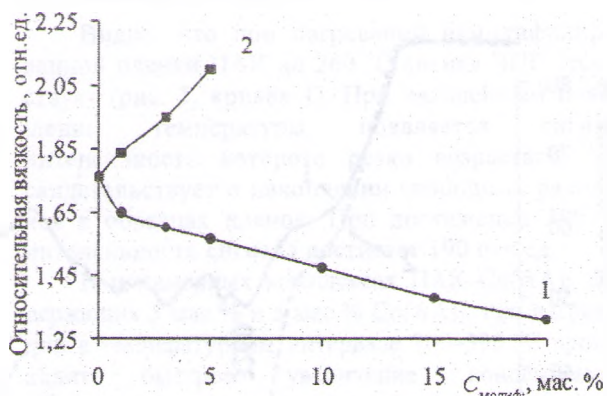


Рисунок 2 — Зависимость относительной вязкости растворов ПАК от концентрации модификаторов: 1 — ПАК, модифицированная ГФФФ; 2 — ПАК, модифицированная $\text{Co}(\text{AA})_2$
Fig. 2 — Dependence of the relative viscosity of PAA solutions from the concentration of modifier: 1 — PAA modified with HFPF; 2 — PAA modified with $\text{Co}(\text{AA})_2$

Вязкость раствора ПАК, содержащего 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, возрастает от 1,75 до 2,1. При дальнейшем увеличении количества введенного $\text{Co}(\text{AA})_2$ происходит необратимое гелеобразование. Это можно считать свидетельством образования межмолекулярных комплексов с жесткими макромолекулярными конформациями [13], вероятно, за счет анионного обмена между лигандами ацети-

лацетоната и функциональными COOH - и $-\text{NH}$ - группами ПАК по схеме (1):

Результаты ИК спектроскопического исследования пленок ПАК, содержащих 10 мас.% ГФФФ, показывают (рис. 3), что с введением данного модификатора в форполимер не происходит качественных изменений в полосах амид I (1660 см^{-1} — валентные колебания нециклической $\text{C}=\text{O}$ группы) и амид II (1550 см^{-1} — колебания $\text{C}-\text{N}$ связи), однако полоса поглощения 3260 см^{-1}

(колебания связи $\text{N}-\text{H}$) смещается в высокочастотную область на 20 см^{-1} . Такое изменение дает основание предположить участие в комплексообразовании на стадии форполимера атомов азота, обладающих свободной электронной парой и являющихся активными лигандами с σ -донорными свойствами [14]. Смещение в высокочастотную область полосы 3260 см^{-1} обусловлено, видимо, тем, что в результате комплексообразования между металлом и азотом происходит дополнительное смещение

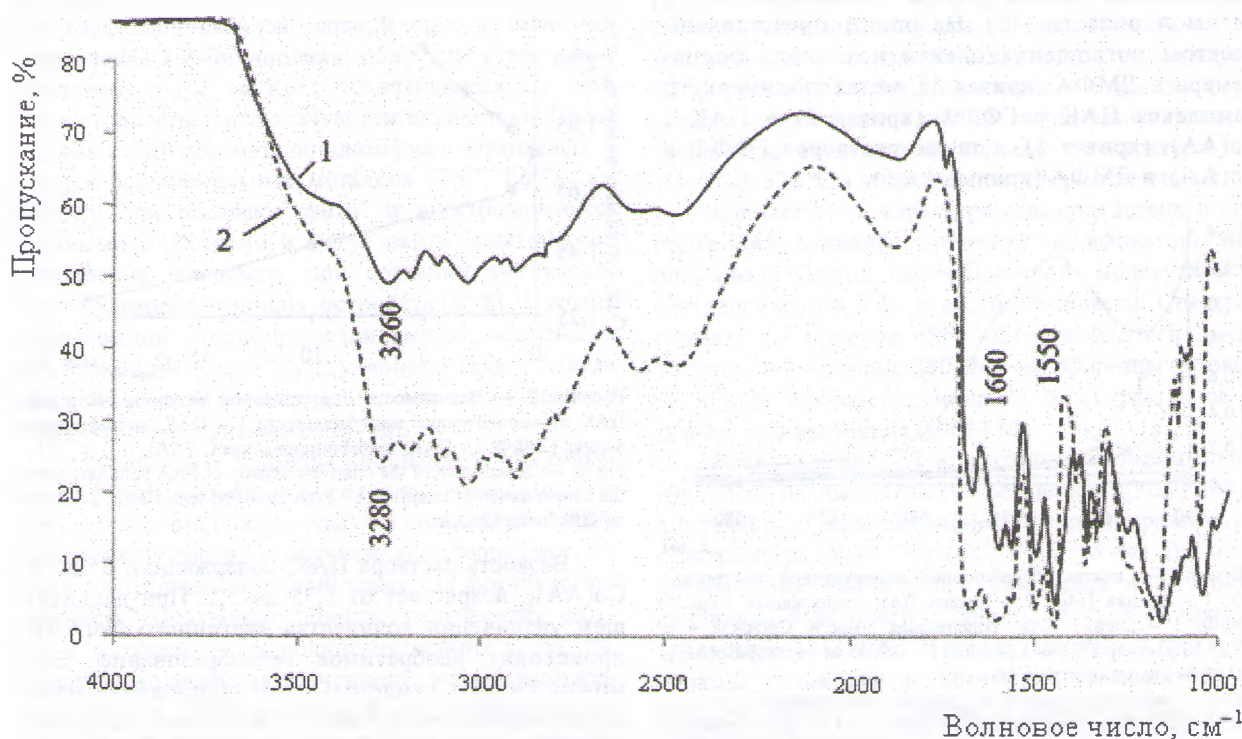
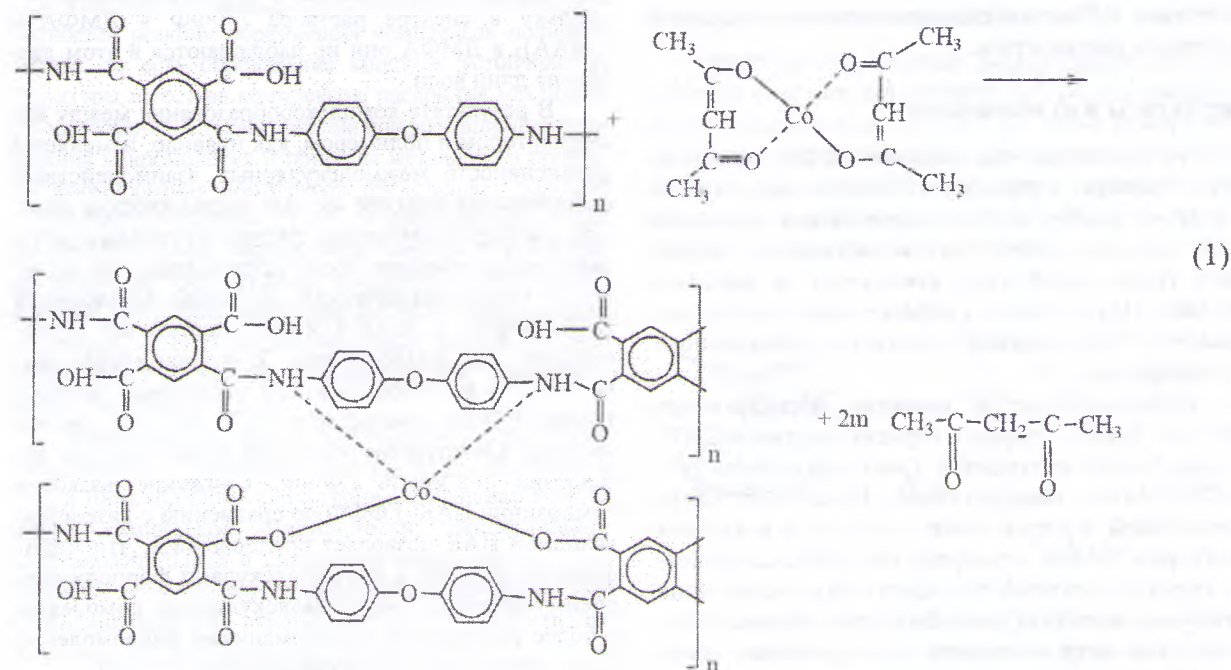


Рисунок 3 — ИК спектры ПАК пленок: 1 — немодифицированная ПАК; 2 — ПАК, модифицированная 10 мас.% ГФФФ
Fig. 3 — IR spectra of PAA films: 1 — unmodified PAA; 2 — PAA modified with 10 wt.% HPTM

электронной плотности от водорода к азоту и упрочнение связи N—H.

Таким образом, изменение оптической плотности модифицированных ПАК композиций и их относительной вязкости, по сравнению с немодифицированным образцом является доказательством того, что при введении $\text{Co}(\text{AA})_2$ и ГФФФ в ПАК протекают процессы комплексообразования.

Влияние металлсодержащих соединений на процесс термической твердофазной циклодегидратации ПАК изучали на примере системы ПАК— $\text{Co}(\text{AA})_2$. Исследования проводили на образцах пленок ПАК, содержащей 3 мас.% и 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$. Контроль за изменениями, происходящими в пленках в ходе процесса термической имидизации, осуществляли методом ЭПР по количеству образующихся в полимерной системе радикалов.

Анализируя спектры ЭПР установили, что стабильные радикалы в исходной немодифицированной пленке ПАК практически отсутствуют при нагревании образцов до 260 °С. В спектрах комплексов ПАК— $\text{Co}(\text{AA})_2$ наблюдали слабый сигнал ЭПР. По форме линии он близок к изотропному, его ширина $\Delta H \sim 1,5$ мТ и g -фактор $g(\text{iso}) \sim 2,0046$ (рис. 4, а).

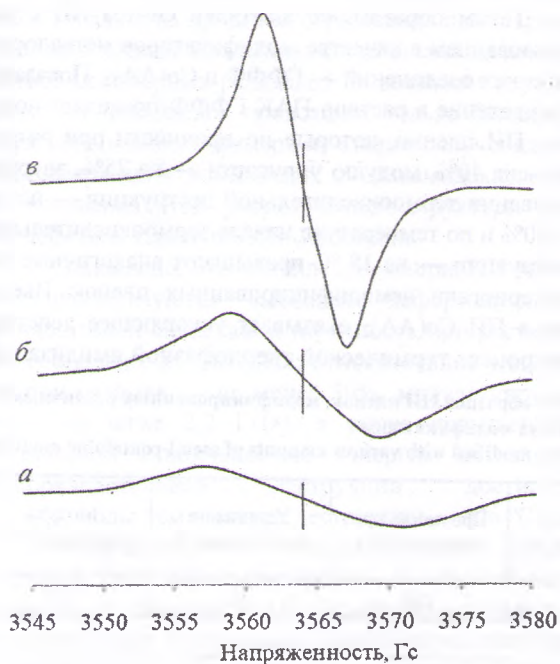


Рисунок 4 — ЭПР-спектры ПАК пленок, модифицированных 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, до имидизации (а) и в ходе имидизации (б, в): а — при 22 °С, $g = 2,0046$, $\Delta H = 1,5$ мТ; б — при 220 °С, $g = 2,0046$, $\Delta H = 1,0$ мТ; в — при 390 °С, $g = 2,0046$, $\Delta H = 0,75$ мТ
Fig. 4 — EPR spectra of PAA films modified with 3 wt.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, before imidization (a) and during imidization (b, v): a — at 22 °С, $g = 2,0046$, $\Delta H = 1.5$ mT; б — at 220 °С, $g = 2.0046$, $\Delta H = 1.0$ mT; в — at 390 °С, $g = 2.0046$, $\Delta H = 0.75$ mT

С увеличением содержания в форполимере ионов металла интенсивность сигнала ЭПР возрастает. При нагревании образцов форма спектральной линии и первоначальное значение g -фактора 2,0046 сохраняются, что свидетельствует об идентичности исходных и образующихся парамагнитных частиц.

Однако ее ширина ΔH уменьшается до 0,75 мТ при максимальной температуре нагрева (рис. 4, в), что, возможно, связано с протеканием обменных взаимодействий между радикалами при значительном повышении их концентрации в полимере.

Накопление радикалов в процессе термической циклизации исходной ПАК и ее комплексов с $\text{Co}(\text{AA})_2$ различается. На рис. 5 представлены зависимости изменения относительной интенсивности сигналов ЭПР (I) от температуры (T) для образцов пленки с разным содержанием ионов металла.

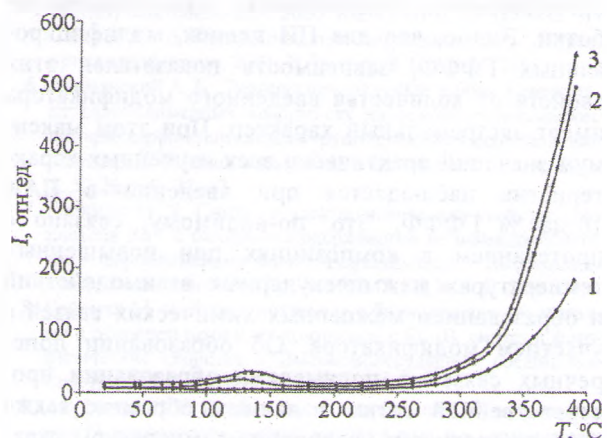


Рисунок 5 — Зависимость изменения относительной интенсивности сигнала ЭПР полимера от температуры при различном содержании модификатора: 1 — исходная ПАК без модификатора; 2 — ПАК, содержащая 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$; 3 — ПАК, содержащая 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$

Figure 5 — Dependence of the relative intensity of the EPR signal from temperature for polymer with different content of the modifier: 1 — PAA without modifier; 2 — PAA containing 3 wt.% $\text{Co}(\text{AA})_2$; 3 — PAA containing 5 wt.% $\text{Co}(\text{AA})_2$

Видно, что при нагревании немодифицированной пленки ПАК до 260 °С сигнал ЭПР отсутствует (рис. 5, кривая 1). При дальнейшем повышении температуры появляется сигнал, интенсивность которого резко возрастает, что свидетельствует о накоплении свободных радикалов в образцах пленок. При достижении 390 °С интенсивность сигнала достигает 190 отн.ед.

В полимерных комплексах ПАК— $\text{Co}(\text{AA})_2$, содержащих 3 мас.% и 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, при нагревании в температурном интервале 300–390 °С происходит быстрое увеличение концентрации образующихся радикалов (рис. 5, кривые 2, 3), а при 390 °С интенсивность сигнала достигает 500 отн.ед. и 550 отн.ед. соответственно. Как видно из приведенных данных, различия в количестве радикалов, образующихся при максимальной температуре нагрева, особенно заметны между немодифицированным и модифицированным образцами. Если разница в интенсивностях сигналов ЭПР для пленок с содержанием ионов металла 3 мас.% и 5 мас.% составляет не более 10%, то, по сравнению с ними, интенсивность сигнала немодифицированного образца меньше примерно в 3 раза. Этот факт указывает на активное участие ионов кобальта в термической циклизации полимерного комплекса ПАК— $\text{Co}(\text{AA})_2$.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает предположение, что образование полимерного комплекса происходит за счет анионного обмена между лигандами $\text{Co}(\text{AA})_2$ и ПАК и позволяет установить, что в ходе термоимидизации в системе ПАК– $\text{Co}(\text{AA})_2$, содержащей 3–5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, имеет место ускоряющее действие ионов кобальта на выход полимерных радикалов.

В табл. 1 представлены результаты оценки термических и деформационно-прочностных свойств ПИ пленок, модифицированных металлорганическими соединениями, после термообработки. Видно, что для ПИ пленок, модифицированных ГФФФ, зависимость показателей этих свойств от количества введенного модификатора имеет экстремальный характер. При этом максимум значений практически всех изученных характеристик наблюдается при введении в ПАК 10 мас.% ГФФФ. Это, по-видимому, связано с протеканием в композициях при повышенных температурах межмолекулярных взаимодействий и образованием межцепных химических связей с участием модификатора. Об образовании поперечных связей в полимере и образовании пространственной сетки в данных образцах также свидетельствует и увеличение температуры стеклования, которая возрастает с увеличением плотности сшивания. Логично предположить, что повышение устойчивости модифицированных образцов к термоокислительной деструкции обусловлено также ингибирующим действием атомов фосфора и фтора, содержащихся в ГФФФ. Следует отметить, что эластичность ПИ пленок, модифицированных ГФФФ, оцениваемая по относительному удлинению при разрыве, значительно выше, чем у немодифицированных образцов, что обусловлено образованием сетки с подвижными сегментами

между узлами, повышающими эластичность пленок. Максимальное значение температуры деструкции наблюдается при 5%-ном содержании модификатора. При этом прирост термостойкости составляет 18 °С, что является существенным результатом для столь термостойкого материала, как ПИ. Введение этого модификатора в количествах, превышающих 10 мас.%, хотя и увеличивает частоту межцепных сшивок, но, вместе с тем, приводит к снижению прочностных и термических свойств пленок. Это связано с возрастанием «дефектности» пространственной структуры в полимерной системе, ограничением подвижности участков полимерных цепей между узлами сетки, следовательно, приводит к росту внутренних напряжений как в отдельных цепях, так и в материале в целом.

Введение $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ПАК, как видно из этой же таблицы, не приводит к существенному изменению деформационно-прочностных свойств композиций. Этот фактор, а также уменьшение их температуры стеклования на 7–9 °С может быть объяснен тем, что в данном случае межцепная сетка не возникает. Однако, введение $\text{Co}(\text{AA})_2$ в качестве модификатора в ПАК обеспечивает улучшение термических характеристик композиций.

Таким образом, осуществлен синтез ПИ с использованием в качестве модификаторов металлорганических соединений — ГФФФ и $\text{Co}(\text{AA})_2$. Показано, что введение в раствор ПАК ГФФФ позволяет получать ПИ пленки, которые по прочности при разрыве — на 40%, модулю упругости — на 25%, энергии активации термоокислительной деструкции — почти на 20% и по температуре начала термоокислительной деструкции — на 18 °С превышают аналогичные характеристики немодифицированных пленок. Введение в ПИ $\text{Co}(\text{AA})_2$ оказывает ускоряющее действие на процесс термической твердофазной имидизации,

Таблица 1 — Термические и деформационно-прочностные свойства образцов ПИ пленок, модифицированных различным количеством металлсодержащих модификаторов
Table 1 — Thermal and deformation-strength properties of polyimide films modified with various amounts of metal-containing modifiers

Содержание модификатора, мас.%	Энергия активации Термоокислительной деструкции, кДж/моль	Температура деструкции, °С	Температура стеклования, °С	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа
0	141	458	355	100	30	2,0
модификатор–ГФФФ						
1	149	463	–	115	36	2,1
3	157	471	357	126	39	2,2
5	162	476	–	136	41	2,3
10	168	465	368	140	45	2,5
15	146	452	–	127	44	2,4
20	140	443	–	115	40	2,2
модификатор– $\text{Co}(\text{AA})_2$						
1	151	460	–	103	31	2,1
3	162	466	348	105	33	2,2
5	165	468	346	108	37	2,2

увеличивает энергию активации термоокислительной деструкции полимера на 20% и температуру деструкции — на 10 °С, не приводя к изменению прочностных характеристик пленок. Полученные результаты показывают влияние присутствующих в композициях ионов металлов на процесс превращения форполимера в ПИ и позволяют предположить, что в результате комплексообразования полимера с металлорганическими соединениями происходит его структурирование, обеспечивающее повышение эксплуатационных характеристик материала.

Выводы

Установлено, что взаимодействие поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида с гексафторфосфатом ферроцена и ацетилацетонатом кобальта происходит с образованием координационных соединений. ГФФФ образует с макромолекулами форполимера преимущественно внутримолекулярные комплексы, а $\text{Co}(\text{AA})_2$ — жесткие макромолекулярные конформации за счет межмолекулярного комплексообразования.

По данным ЭПР выявлено, что в ходе термомиднизации в системе ПАК– $\text{Co}(\text{AA})_2$, содержащей 3–5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, имеет место ускоряющее действие ионов кобальта на процессы образования полимерных радикалов. Однако межцепная сетка за счет наличия в системе полимерных радикалов не возникает и улучшение свойств пленок происходит только благодаря структурированию полимера на стадии получения кобальтсодержащих комплексов с полиамидокислотой без изменения этой упорядоченной структуры при твердофазной термической имидизации.

Установлено, что металлсодержащие ПИ пленки характеризуются высокими деформационно-прочностными свойствами (прочность при растяжении составляет до 140 МПа; относительное удлинение при разрыве — не менее 30%, модуль упругости — не ниже 2,2 ГПа), а также повышенной термической стабильностью (энергия активации термоокислительной деструкции достигает 165 кДж/моль; температура деструкции — 476 °С).

Экспериментальные исследования, проведенные в ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси», показали, что повышение содержания металлорганического модификатора в ПИ приводит к снижению динамической вязкости суспензии в электрическом поле и Co -содержащие ПИ являются перспективными материалами для использования в качестве дисперсной фазы электрореологических жидкостей [15].

Обозначения

ГФФФ — гексафторфосфат ферроцена; ПАК — полиамидокислота; ПИ — полиимид; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; $C_{\text{модиф}}$ — концентрация модификатора; $\text{Co}(\text{AA})_2$ — ацетилацетонат кобальта; I , отн. ед. — относительная интенсивность сигналов ЭПР; λ , нм — длина волны.

Литература

- Pomogailo A. D. *Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites*. Dordrecht; London; New York: Springer Heidelberg, 2010. 305 p.
- Roma-Luciw R., Sarraf L., Morcellet M. Complexes of polyacrylic acid with some divalent, trivalent and tetravalent metal ions // *Eur. Polym. J.*, 2001, no. 37, pp. 1741–1745.
- Rivas B. L., Jara M., Peceira E. D. Preparation and adsorption properties of the chelatind resins containing carboxylic, sulfonic and imidazole groups // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 89, pp. 2852–2856.
- Yu S. C., Hou S., Chan W. K. Synthesis and properties of polyamides and polyesters on the basis of 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid and corresponding polymer-ruthenium complexes // *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 9, pp. 3259–3273.
- Сазанов Ю. Н. Прикладное значение полиимидов // *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74, вып. 8. С. 1217–1233.
- Якиманский А. В. Люминесценция ионов тербия и европия в металлополимерных комплексах на основе полиамидокислот арилкарбоксамидными группировками в основной цепи полимера // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2010. Т. 52, № 1. С. 32–37.
- Гойхман М. Я. Синтез и электрохимические свойства комплексов Ru^{2+} с бихинолилсодержащими полиамидокислотами – форполимерами полибензоксазинов // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2006. Т. 48, № 4. С. 580–588.
- Гойхман М. Я. Новые полимеры с бихинолиловыми звеньями в основной цепи и их комплексы с $\text{Cu}(\text{I})$: синтез и фотофизические свойства // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2003. Т. 45, № 7. С. 1045–1052.
- Ануфриева Е. В. Стабильность комплексов Tb^{3+} в производных N -ациламинобензойных кислот в воде и в органических растворителях // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2001. Т. 43, № 5. С. 875–882.
- Мельникова Н. Б., Кочнева Е. Г. Особенности иодидной модификации полипиромеллитимида // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1991. Т. 33, № 4. С. 763–771.
- Глоба А. И., Прокопчук Н. Р., Широкий В. Л., Крутько Э. Т. Новый комплексообразующий металлсодержащий модификатор поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида // *Доклады Нац. акад. наук Беларуси*. 2011. Т. 55, № 1. С. 63–66.
- Гойхман М. Я. Полигетероарилены с бензазиновыми группами на основе изатина: дис. д-ра хим. наук: 02.00.06. Санкт-Петербург, 2010. 303 с.
- Pesetskii S. S., Yurkowski B., Davydov A. A., Krivoguz Y. M., Bogdanovich S. P. Metal-polymer nanocomposites produced by the metal-compounding interaction of an aliphatic polyamide with metal particles // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 105, no. 3, pp. 1366–1376.
- Александрова Е. Л. Новые светочувствительные материалы на основе полимерно-металлических комплексов // *Оптический журнал*. 2001. Т. 68, № 11. С. 67–71.
- Hloba N. I., Krutko E. T., Korobko E. V., Hloba I. I. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides // *Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions: abstracts of 11th International Conference*. Dresden, 2008, pp. 18–24.

References

- Pomogailo A. D. *Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites*. Dordrecht; London; New York: Springer Heidelberg, 2010. 305 p.
- Roma-Luciw R., Sarraf L., Morcellet M. Complexes of polyacrylic acid with some divalent, trivalent and tetravalent metal ions. *Eur. Polym. J.*, 2001, no. 37, pp. 1741–1745.
- Rivas B. L., Jara M., Peceira E. D. Preparation and adsorption properties of the chelatind resins containing carboxylic, sulfonic and imidazole groups. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 89, pp. 2852–2856.
- Yu S. C., Hou S., Chan W. K. Synthesis and properties of polyamides and polyesters on the basis of 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid and corresponding polymer-ruthenium complexes. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 9, pp. 3259–3273.

5. Sazanov Yu. N. Prikladnoe znachenie poliimidov [Applicable value of polyimides]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Applied Chemistry J.], 2001, vol. 74, is. 8, pp. 1217–1233.
6. Yakimanskiy A. V. Lyuminesentsiya ionov terbiya v evropiya v metallopolimernykh kompleksakh na osnove poliamidokislot arilkarboksiamidnymi gruppirovkami v osnovnoy tsepi polimera [Luminescence of terbium and europium ions in metal-polymer complexes based on polyamic acid aryl carboxamide groups in the main polymer chain]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A - Polymer Physics], 2010, vol. 52, no. 1, pp. 32–37.
7. Goykhman M. Ya. Sintez i elektrokhimicheskie svoystva kompleksov Ru²⁺ s bikhinililsoederzhashchimi poliamidokislotami – forpolimerami polibenzoksazinonov [Synthesis and electrochemical properties of Ru²⁺ complexes with biquinolyl-containing polyamic acids – polybenzoxazinone prepolymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A - Polymer Physics], 2006, vol. 48, no. 4, pp. 580–588.
8. Goykhman M. Ya. Novye polimery s bikhinililovymi zven'yami v osnovnoy tsepi i ikh komplekсы s Su (I): sintez i fotofizicheskie svoystva [New polymers with biquinolyl units in the main chain and their complexes with Cu (I): synthesis and photophysical properties] *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A - Polymer Physics], 2003, vol. 45, no. 7, pp. 1045–1052.
9. Anufrieva E. V. Stabil'nost' kompleksov Tb³⁺ v proizvodnykh N-atsil-amino-ben-zoy-nykh kislot v vode i v organicheskikh rastvoritelyakh [Stability of Tb³⁺ complexes in derivatives of N-acyl-amino-benzoic acids in water and in organic solvents] *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A - Polymer Physics], 2001, vol. 43, no. 5, pp. 875–882.
10. Mel'nikova N. B., Kochneva E. G. Osobennosti iodidnoy modifikatsii polipiromellitimida [Features of iodide modification polypiomellitimide]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A - Polymer Physics], 1991, vol. 33, no. 4, pp. 763–771.
11. Hloba A. I., Prokopchuk N. R., Shirokiy V. L., Krut'ko E. T. Novyy kompleksobrazuyushchiy metallsoederzhashchiy modifikator poli(4,4'-difeniloksid)-piromellitimida [New complexing metal-containing modifier poly (4,4'-diphenyloxy) - pyromellitimide]. *Doklady NAN Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], 2011, vol. 55, no. 1, pp. 63–66.
12. Goykhman M. Ya. Poligeteroarileny s benzazinovymi gruppami na osnove izatina. Diss. dokt. khim. nauk [Polyheteroarylene with benzazine groups based on isatin. Dr. chem. sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2010, 303 p.
13. Pesetskii S. S., Yurkowski B., Davydov A. A., Krivoguz Y. M., Bogdanovich S. P. Metal-polymer nanocomposites produced by the metal-compounding interaction of an aliphatic polyamide with metal particles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 105, no. 3, pp. 1366–1376.
14. Aleksandrova E. L. Novye svetochuvstvitel'nye materialy na osnove polimerno-metallicheskikh kompleksov [New photosensitive materials based on polymer-metal complexes]. *Opticheskiy zhurnal* [Optical J.], 2001, vol. 68, no. 11, pp. 67–71.
15. Hloba N. I., Krutko E. T., Korobko E. V., Hloba I. I. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides. *Electrorheological Fluides and Magnetorheological Suspensions: abstracts of 11th International Conference*. Dresden, 2008, pp. 18–24.

Поступила в редакцию 12.06.2019

© А. И. Глоба, Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, 2019