

УДК 541.64:536.4

А. И. ГЛОБА¹, С. Е. БОГУШЕВИЧ², Э. Т. КРУТЬКО¹**ТЕРМОИМИДИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)-
ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТА – АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ КОБАЛЬТА**¹Белорусский государственный технологический университет²Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 04.09.2007)

Металлсодержащие полимеры – это сравнительно новое поколение высокомолекулярных соединений, имеющих во многих случаях структуру сверхпроводников, жидких кристаллов, ультравысокопрочных пленок и волокон, что открывает перспективы создания на их основе материалов, обладающих комплексом ценных свойств и представляющих большой научный и практический интерес [1].

Особенно перспективными представляются металлсодержащие полиимиды [2–3]. В отличие от многих других типов высокомолекулярных соединений полиимиды высокотермостойки, обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами в очень широком температурном интервале, высокой радиационной устойчивостью, гидролитической и термоокислительной стабильностью, низкой кристаллизруемостью. Основное направление использования металлсодержащих полиимидов – создание материалов электронной техники, получение анизотропных оптических систем, пленочных материалов солнечных батарей и других высокотехнологичных изделий.

Синтез металлсодержащих полиимидов может быть осуществлен введением в полимерную матрицу дисперсных металлов [4], солей и комплексных соединений металлов [5–7] и позволяет получать полиимидные материалы с уникальными адгезионными и электрофизическими свойствами, что чрезвычайно важно в технологии изготовления полупроводниковых приборов.

В настоящее время проведены достаточно детальные исследования ароматических полиимидов, модифицированных различными формами соединений Au, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn и других металлов, которыми показано, что при получении металлсодержащих полиимидов важное значение имеют такие факторы, как растворимость используемых в качестве модификаторов металлсодержащих соединений в соответствующих растворителях, гелеобразование в системе «полиамидокислота – модификатор», вероятность катализа модификатором термоокислительной деструкции полимерной матрицы при ее термической дегидроциклизации и др. [8, 9].

Данная работа посвящена изучению особенностей термической имидизации дисперсной системы поли-(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитамидокислота (ПАК) – ацетилацетонат кобальта $(\text{Co}(\text{AA})_2)$, актуальному с точки зрения подбора условий модификации для получения материалов с заданными характеристиками.

Методика эксперимента. Для модифицирования использовали образцы ПАК, относительная вязкость 0,5%-ного раствора которых в диметилформамиде (ДМФА) при 20 °С была равна 1,75–1,8. Мономерами, обеспечивающими получение ПАК с достаточно высокой молекулярной массой, служили предварительно очищенные 4,4'-диамино-дифенилоксид и пиромеллитовый диангидрид. Оба реагента и растворитель хранили в условиях, исключающих попадание влаги. Синтез ПАК осуществляли поликонденсацией расчетных количеств данных веществ в ДМФА при температуре реакционной смеси 10 °С.

Исходные полиамидокислотные комплексы ПАК- Co^{2+} получали взаимодействием 13%-ного раствора ПАК в ДМФА при перемешивании при комнатной температуре в течение 1 ч с $\text{Co}(\text{AA})_2$, введенное количество которого составляло 3 и 5 мас.%. Из полученных растворов полимерного комплекса формовали пленки методом полива на стеклянные подложки с последующим удалением растворителя при 50–60 °С. Затем пленки подвергали термической имидизации в термостатированной печи на воздухе в интервале 20–390 °С при ступенчатом подъеме температуры примерно на 20 °С через каждые 15–20 мин. Контроль за изменениями, происходящими в ходе данного процесса, осуществляли спектроскопией электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по количеству образующихся в полимерной системе стабильных радикалов [9]. Запись спектров вели параллельно нагреванию, следя за изменением относительной интенсивности соответствующего сигнала ЭПР. Для этой цели использовали модифицированный спектрометр РЭ-1306 ($\lambda = 3$ см) с компьютерным обеспечением. Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. В качестве внешнего стандарта использовали MgO , содержащий ионы Mn^{2+} .

За начальным этапом химического превращения полимерного комплекса ПАК- Co^{2+} , содержащего 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, наблюдали с помощью метода ИК-спектроскопии. Образец прогревали на воздухе при 60, 100, 130 и 160 °С в течение 1 ч. ИК-спектры снимали на Фурье-ИК-спектрофотометре Nicolet 7101.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) полимерного комплекса ПАК- Co^{2+} выполняли на приборе Паулик–Паулик–Эрдеи в динамических условиях на воздухе в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

Результаты исследований и их обсуждение. Незначительное количество стабильных радикалов присутствует как в исходной немодифицированной пленке ПАК, так и в полиамидокислотных комплексах ПАК- Co^{2+} . По форме линии соответствующий слабый сигнал ЭПР близок к изотропному, однако из-за высокого уровня шумов его ширина $\Delta H \sim 1,5$ мТ и g-фактор $g(\text{iso}) \sim 2,0046$ определены с некоторой долей приближения. С увеличением содержания в форполимере ионов металла интенсивность сигнала ЭПР возрастает. В модифицированном образце, содержащем 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, она примерно в 2 раза больше, чем в исходном. 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, что, возможно, связано с протеканием обменных взаимодействий между радикалами при значительном повышении их концентрации в полимере.

Особенности накопления радикалов в процессе термической циклизации исходной ПАК и полимерных комплексов ПАК- Co^{2+} различаются. На рис. 1 представлены зависимости $I = f(T)$ изменения относительной интенсивности относящихся к ним сигналов ЭПР от температуры для образцов пленки с разным содержанием ионов металла. Видно, что радикалы, изначально присутствующие в составе немодифицированной ПАК, недостаточно устойчивы. Уже на начальных стадиях нагревания (20–90 °С) интенсивность сигнала уменьшается на одну треть (рис. 1, кривая 1). Однако далее она почти не изменяется вплоть до 240 °С. Вероятно, в этот период имеют место либо два конкурирующих процесса: рекомбинация исходных и образование новых полимерных радикалов – продуктов реакции термоимидизации, либо радикалы не образуются вовсе. Во всяком случае исходная ПАК в условиях слабого нагревания ведет себя более устойчиво, чем модифицированная. Тем не менее при последующем повышении температуры скорость накопления радикалов в модифицированных образцах пленок резко возрастает. При достижении 390 °С концентрация их, судя по амплитуде сигнала, увеличивается более чем в 30 раз по сравнению с исходной концентрацией радикалов.

Для полимерных комплексов ПАК- Co^{2+} рассматриваемая температурная зависимость $I = f(T)$ имеет более сложный характер, чем в случае немодифицированной ПАК (рис. 1, кривые 2, 3). Концентрация полимерных радикалов в кобальтсодержащих образцах при нагревании в диапазоне температур 20–80 °С почти не изменяется. Однако далее в интервале ~ 80 –180 °С отмечается стадия их экстремального накопления. Сначала регистрируется постепенное возрастание интенсивности соответствующего сигнала ЭПР примерно в 3 раза, а после достижения максимума при ~ 130 °С наблюдается такое же плавное понижение до первоначального уровня. Для образца с 3 мас.% модификатора это значение остается неизменным в диапазоне ~ 180 –240 °С. Затем, на-

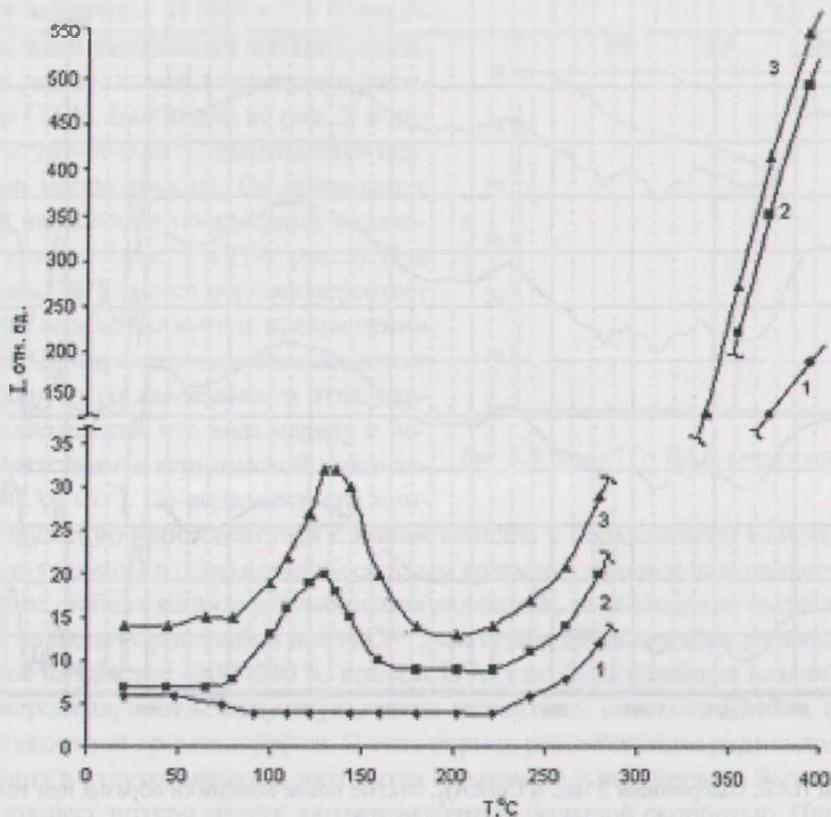


Рис. 1. Зависимость изменения относительной интенсивности сигнала ЭПР полимера от температуры и содержания в нем модификатора: 1 – исходная ПАК без модификатора, 2 – ПАК, содержащая 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, 3 – 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$

чиная с $\sim 270^\circ\text{C}$ и вплоть до окончания эксперимента при 390°C , происходит быстрое увеличение концентрации образующихся радикалов (рис. 1, кривая 2). Для пленки, содержащей 5 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, интервал минимальных значений интенсивности сигнала, следующий за периодом спада, почти отсутствует. Как показывает кривая 3, сразу после достижения системой точки минимума при $\sim 200^\circ\text{C}$ начинается накопление радикалов.

Таким образом, с ростом содержания в форполимере модификатора скорость накопления радикалов в ходе термической циклизации увеличивается, что свидетельствует о каталитическом действии на этот процесс ионов Co^{2+} . Как видно из приведенных данных, различия особенно заметны между немодифицированным и модифицированным образцами, причем не только в скоростях имидизации, но и в количестве образованных в итоге радикалов. Если разница в интенсивностях сигналов ЭПР для пленок с 3 и 5 %-ным содержанием ионов металла составляет не более 10%, то по сравнению с ними интенсивность сигнала немодифицированного образца меньше примерно в 3 раза (рис. 1). Этот факт также указывает на участие ионов кобальта в термической циклизации полимерного комплекса ПАК-Co^{2+} .

ИК-спектроскопическое исследование данного процесса, проведенное на форполимере с 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, показало, что уже в температурном интервале $60\text{--}130^\circ\text{C}$ начинается уменьшение поглощения в области $2900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, где реализуются валентные колебания карбоксиамидных фрагментов макромолекул ПАК, и соответственно увеличение интенсивности полос поглощения с максимумами при $720, 1380, 1720$ и 1780 см^{-1} , обусловленных колебаниями пятичленных имидных циклов (рис. 2) [2]. Однако в этих условиях степень превращения комплекса ПАК-Co^{2+} в полиимид еще мала, о чем свидетельствуют лишь начальные изменения в интенсивностях приведенных полос. Более существенными изменения становятся при 160°C . В таком же температурном диапазоне $60\text{--}160^\circ\text{C}$ наблюдается и выделение воды из реакционной системы. Различия в интенсивностях относящейся к ней полосы в области 3500 см^{-1} при 60 и 100°C еще незначительны. Однако при 130°C она заметно уменьшается, приобретая более четкие очертания. Кроме

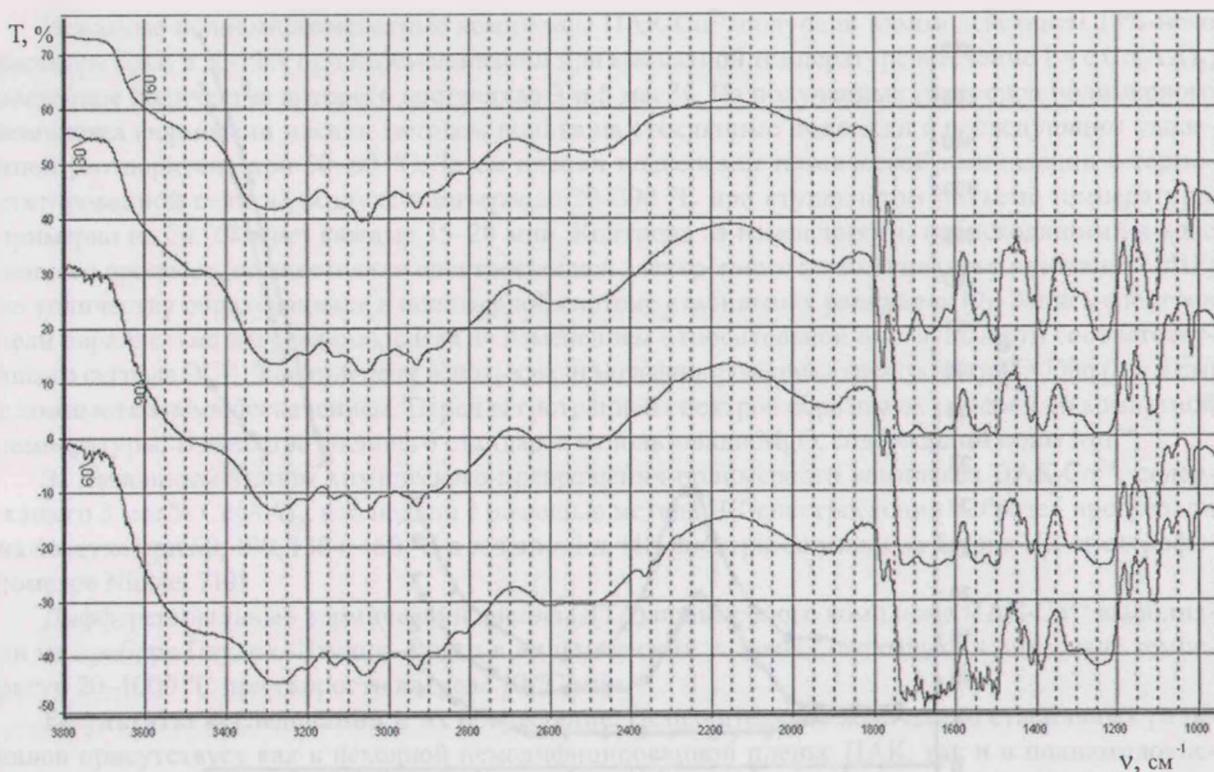
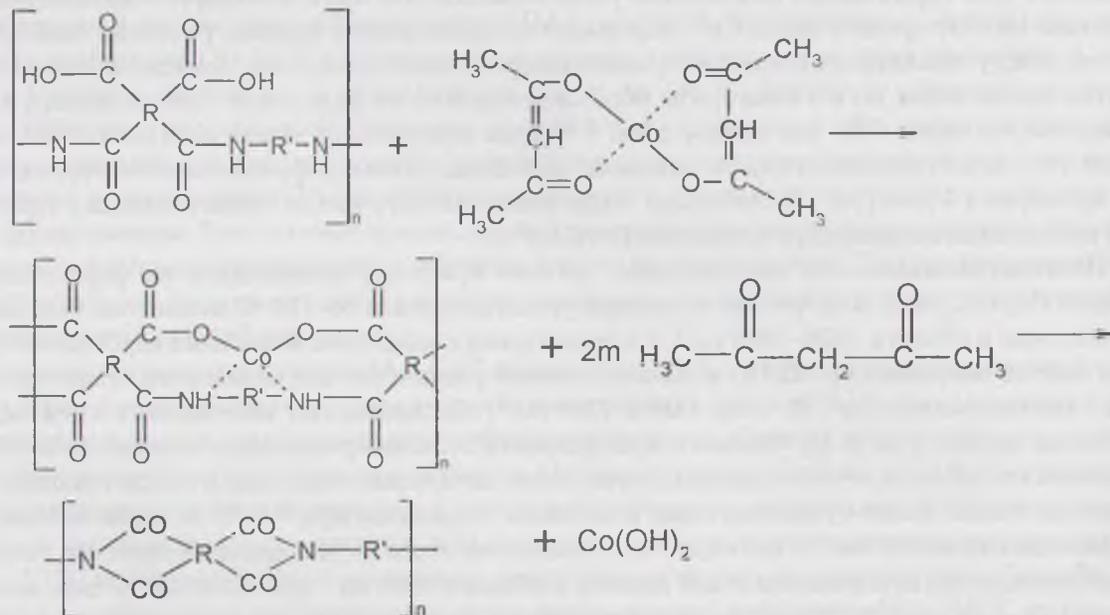


Рис. 2. ИК-спектры ПАК, содержащей 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$, снятые после выдержки образца при температурах ($^{\circ}\text{C}$) 60, 90, 130, 160

того, на ней намечается плечо, которое при 160°C становится достаточно выраженным. Перегиб фиксируется при $\sim 3610\text{ см}^{-1}$, что указывает на появление в ходе реакции ионов OH^- [10], а следовательно, гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$. При этом из анализа ИК-спектров следует, что удаляющаяся в данных температурных условиях вода сосредоточена в полимерной пленке в виде примеси и, по всей видимости, является не продуктом реакции имидизации, а, возможно, была адсорбирована пленкой из воздуха.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает сделанное в работе [11] предположение, что образование полимерного комплекса, вероятно, происходит за счет анионного обмена между лигандами ацетилацетоната и полиаминокислотой по следующей схеме:



На примере комплекса ПАК- Co^{2+} с 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$ полученные спектральные данные хорошо коррелируют с результатами термогравиметрического анализа (ТГА). Как видно из рис. 3, в интервале температур $\sim 80\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается первый этап потери массы образца. Он совпадает с первой стадией накопления полимерных радикалов (сравнение кривых 2, рис. 1 и ТГА, рис. 3). При нагревании выше $130\text{ }^\circ\text{C}$ масса образца перестает изменяться, что свидетельствует о прекращении выделения воды. Одновременно начинается отжиг радикалов. Исходя из согласованности этих данных можно предположить, что вода наряду с ионами кобальта участвует в термической циклизации комплекса ПАК- Co^{2+} . По-видимому, она инициирует его разрушение взаимодействуя с ионом металла с образованием $\text{Co}(\text{OH})_2$ и полимерных радикалов. После удаления из реакционной системы воды этот процесс прекращается. Но поскольку ему сопутствует не стабилизация, а рекомбинация радикалов, то последнюю также можно объяснить присутствием в матрице форполимера ионов Co^{2+} , выступающих в качестве радикальных ловушек.

Наблюдаемое на участке $\sim 200\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ кривой ТГА (рис. 3) дальнейшее незначительное уменьшение массы, вероятно, соответствует удалению из системы остатков ДМФА, фиксируемых по данным газожидкостной хроматографии. В этот период рекомбинация радикалов уже закончена, а их концентрация в отсутствие воды находится на минимальном уровне. Выше $\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ начинается основной процесс потери массы, характеризующийся большой скоростью. Параллельно этому регистрируется интенсивное накопление радикалов (рис. 1), что является результатом протекания реакции термической циклодегидратации, катализируемой ионами Co^{2+} и выделяющейся водой.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что в ходе термоимидизации в дисперсной системе ПАК- Co^{2+} , содержащей 3–5 мас.% ионов металла, имеет место каталитическое действие ионов кобальта на процессы образования и рекомбинации полимерных радикалов путем инициированного водой образования $\text{Co}(\text{OH})_2$.

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.
3. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А., Дроздова Д. А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. Мн., 2002. С. 183–202.
4. Лидоренко Н. С., Гиндин Л. Г., Егоров Б. Н. и др. // *Докл. АН СССР.* 1969. Т. 187, № 3. С. 581–584.
5. Уголев И. И., Воложин А. И., Крутько Э. Т. и др. // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* 1988. № 3. С. 75–78.
6. Крутько Э. Т., Воложин А. И. Исследование адгезионных и электрофизических свойств ПИ-пленок: Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по микроэлектронике. Тбилиси, 26–28 окт. 1987 г. Ч. II. Тбилиси, 1987. С. 20–21.
7. *Thin Solid Films.* 1981. Vol. 83. N 2. P. 145–163.
8. Hergenrother P. M., Sykes G. F., Young P. R. // *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., prepr.* 1973. Vol. 24. P. 243.
9. Уголев И. И., Воложин А. И., Крутько Э. Т., Потапович А. К. // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* 1988. № 2. С. 98–100.
10. Болдырев А. Г., Адрова Н. А., Бессонов М. И. и др. // *Докл. АН СССР.* 1965. Т. 163, № 5. С. 1143–1146.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.

HLOBA A. I., BOGUSHEVICH S. E., KRUTKO E. T.

THERMOIMIDIZATION OF POLY-(4,4'-DIPHENOXY)PYROMELLITAMIC ACID – COBALT ACETYLACETONATE DISPERSE SYSTEM

Summary

The disperse system of poly(4,4'-diphenoxy)pyromellitic acid – cobalt acetylacetonate has been studied under thermal amidization conditions using DTA, ESR and IR spectroscopy methods. It has been established that presence of Co^{2+} ions in the pre-polymer catalyses polymeric radical formation and recombination during solid phase cyclization. It has been shown that water participates in these processes.

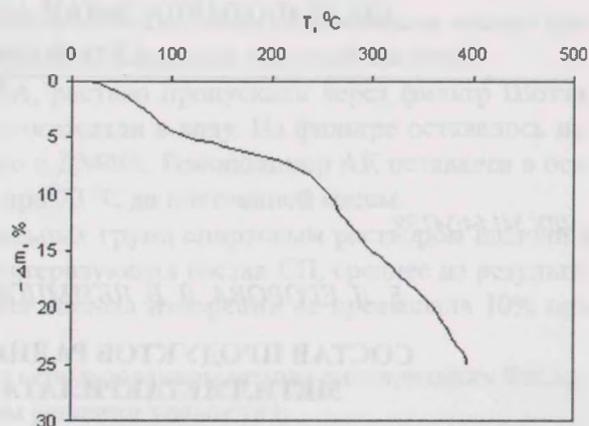


Рис. 3. Кривая ТГА ПАК, содержащей 3 мас.% $\text{Co}(\text{AA})_2$