

С. Е. Богусевич, ст. науч. сотрудник ИФОХ НАН Беларуси; А. И. Глоба, аспирант;
Э. Т. Крутько, профессор

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

The dispersed poly(4,4'-diphenylether)pyromellitimid acid – acetylacetonate of cobalt system was investigated in conditions of thermal imidization using differential thermal analysis, electron spin resonance (ESR) and IR spectroscopy. As of ESR-spectroscopy it was established that in the processes of solid phase cyclization in the dispersed system of PAA-Co²⁺, containing 3–5 mas. % metal ions, catalytic action of cobalt ions exists on the process of formation and recombination polymer radicals by initiating formation Co(OH)₂ from water. Herewith the increase of amount of modification in the prepolymer accumulation rate of radicals increase in the course of solid phase cyclization. These spectral data correlate well with the results of thermogravimetric analysis and IR spectroscopy

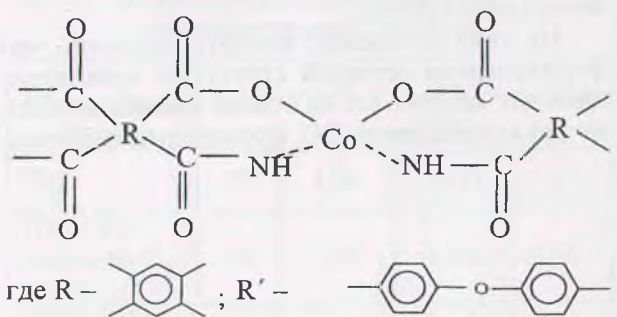
Введение. Несмотря на достаточно большой срок, в течение которого проводятся исследования в области полиимидов, количество научных публикаций, касающихся их синтеза с использованием новых методов и реагентов, изучения механизмов отдельных стадий процесса, исследования свойств получаемых полимеров, не уменьшается. Это связано с большими потенциальными возможностями создания на их основе материалов, характеризующихся совокупностью ценных эксплуатационных свойств. Здесь определенным научным и практическим интересом представляют металлосодержащие полиимидные системы, поскольку они, как правило, приобретают специфические свойства, не присущие немодифицированным полиимидам [1]. Так, введение в ароматические полиимиды серебра придает им свойства проводников [2, 3]. Модификация полиамидокислот ацетилацетонатом железа с последующей термообработкой композиции позволяет получать пленки с повышенной термостойкостью [4].

Основная часть. Данная работа посвящена изучению особенностей термической имидизации дисперсной системы поли-(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитамидокислота – ацетилацетонат кобальта, что актуально с точки зрения подбора условий модификации для получения материалов с заданными свойствами. При проведении исследования нами был использован метод ЭПР-спектроскопии, позволяющий контролировать изменения, происходящие в ходе реакции за счет образования стабильных свободных радикалов [5].

Исходные полиамидокислотные комплексы ПАК-Co²⁺ получали взаимодействием 13%-ного раствора поли-(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде (ДМФА) с ацетилацетонатом кобальта Co(AA)₂, введенное количество которого в итоге составляло 3 и 5 мас. %. Для реакции использовали образцы ПАК, относительная вязкость 0,5%-ного раствора которых в ДМФА при 20°C была равна 1,75–1,8. Мономерами, обеспечивающими получение ПАК с достаточно высокой мо-

лекулярной массой, служили 4,4'-диаминодифенилоксид и пиромеллитовый диангидрид. Предварительную очистку первого вели перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой при 100°C, второго – вакуумной возгонкой. Оба реагента хранили в условиях, исключающих попадание влаги. Растворитель ДМФА осушали над LiH и затем очищали вакуумной перегонкой. Синтез ПАК осуществляли поликонденсацией расчетных количеств данных веществ в ДМФА при температуре реакционной смеси 10°C.

При введении Co(AA)₂ в раствор ПАК происходит возрастание вязкости раствора и, вероятно, за счет анионного обмена между лигандами образуется комплекс ПАК-Co²⁺, аналогичный предложенному в [6, 7], предположительно следующего строения:



Из полученных растворов полимерного комплекса формовали пленки методом полива на стеклянные подложки с последующей сушкой при 50–60°C до удаления растворителя. Затем пленки снимали с подложки и подвергали термической имидизации в воздушной атмосфере в интервале 20–390°C при ступенчатом подъеме температуры в среднем примерно на 20°C через каждые 15–20 мин. Нагревание осуществляли в термостатированной печи в специальной кварцевой ампуле, предназначенной для регистрации спектров ЭПР. Запись спектров вели параллельно, следя за изменением относительной интенсивности сигнала ЭПР от образующихся стабильных радикалов. Для этой цели использовали модифицированный спектро-

метр РЭ-1306 с компьютерным обеспечением ($\lambda = 3$ см). Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. Значения g -факторов измеряли с помощью внешнего стандарта MgO , содержащего ионы Mn^{2+} . Погрешность измерений составляла $\pm 0,0004$.

За начальным этапом химического превращения полимерного комплекса ПАК- Co^{2+} , содержащего 3 мас. % ацетилацетоната, наблюдали с помощью метода ИК-спектроскопии. Образец прогревали на воздухе при 60, 100, 130 и 160°C 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°C при скорости нагрева 10°C/мин.

Эксперимент показал, что незначительное количество стабильных радикалов, определяемое по относительной интенсивности соответствующего им слабого сигнала ЭПР, присутствует как в исходной немодифицированной пленке ПАК, так и в полиамидокислотных комплексах ПАК- Co^{2+} . По форме линии сигнал близок к изотропному, однако из-за высокого уровня шумов его ширина $\Delta H \sim 1,5$ мТ и g -фактор $g(iso) = 2,0043$ определены с некоторой долей приближения. С увеличением содержания в форполимере ионов металла его интенсивность возрастает. В модифицированном образце, содержащем 5 мас. % Co^{2+} , она примерно в 2 раза больше, чем в исходном. Кроме того, уже при незначительном нагревании (60–70°C) полимерного комплекса с 5 мас. % Co^{2+} происходит изменение формы линии данного сигнала ЭПР. Она становится аксиально-анизотропной с компонентами g -фактора $g_{\perp} = 2,0075$, $g_{\parallel} = 1,9989$. Однако среднее значение $g_0 = 2,0046$ при этом практически не отличается от $g(iso)$, что указывает на сохранение природы наблюдаемых радикалов. В этих же температурных условиях в образце с меньшим содержанием модификатора (3 мас. %) квазиизотропность обусловленного ими сигнала ЭПР сохраняется. Форма спектральной линии изотропна с первоначальным значением g -фактора $g(iso) = 2,0046$ и при нагревании всех типов образцов выше $\sim 300^{\circ}C$, что свидетельствует об идентичности исходных и образующихся парамагнитных частиц. Однако ее ширина ΔH уменьшается до 0,75 мТ, что, возможно, связано с появлением обменных взаимодействий между радикалами при значительном повышении их концентрации в полиимиде.

Особенности накопления радикалов в процессе термической циклизации исходной ПАК и полимерных комплексов ПАК- Co^{2+} также различаются. На рис. 1 представлены зависимости $I = f(T)$ изменения относительной интенсивности

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°C) интенсивность сигнала уменьшается на одну треть (кривая 1). Однако далее она почти не изменяется вплоть до 240°C. Вероятно, в этот период имеют место либо два конкурирующих процесса: рекомбинация исходных и образование новых полимерных радикалов – продуктов реакции термоимидизации, либо радикалы не накапливаются 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 резко возрастает. При достижении 390°C концентрация их, судя по амплитуде сигнала, увеличивается более чем в 30 раз.

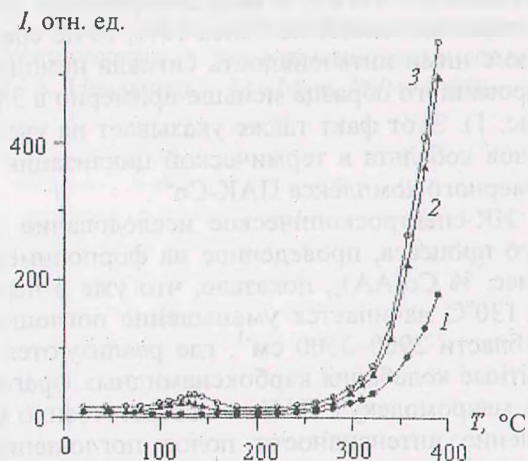


Рис. 1. Зависимость изменения относительной интенсивности сигнала ЭПР полимера от температуры и содержания в нем модификатора: 1 – исходная ПАК без модификатора; 2 – ПАК, содержащая 3 мас. % $Co(AA)_2$; 3 – ПАК, содержащая 5 мас. % $Co(AA)_2$

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°C почти не изменяется. Однако далее в интервале ~ 80 – $180^{\circ}C$ отмечается стадия их экстремального накопления. Сначала регистрируется постепенное возрастание интенсивности соответствующего сигнала ЭПР примерно в 3 раза, а после достижения максимума при $\sim 130^{\circ}C$ наблюдается такое же плавное понижение до первоначального уровня. Для образца с 3 мас. % модификатора это значение остается неизменным в диапазоне ~ 180 – $240^{\circ}C$. Затем, начиная с $\sim 270^{\circ}C$ и вплоть до

окончания эксперимента при 390°C, происходит быстрое увеличение концентрации образующихся радикалов (кривая 2). Для пленки, содержащей 5 мас. % ионов Co^{2+} , интервал минимальных значений интенсивности сигнала, следующий за периодом спада, почти отсутствует. Как показывает кривая 3, сразу после достижения системой точки минимума при ~200°C начинается интенсивное 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 период 60–130°C начинается уменьшение поглощения в области 2900–3500 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 [2,8]. Однако в этих условиях степень превращения комплекса ПАК- Co^{2+} в полиимид еще мала, о чем свидетельствуют незначительные изменения в интенсивностях приведенных полос. Более существенными изменения становятся при 160°C. В таком же температурном диапазоне 60–160°C наблюдается и уход 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 того, на ней намечается плечо, которое при 160°C становится достаточно выраженным. Перегиб фиксируется при ~3610 см^{-1} , что указывает на появление в ходе реакции ионов OH^- [9], 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, не является продуктом реакции имидизации.

На примере образца с 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$ приведенные спектральные данные хорошо коррелируют с результатами термогравиметрического анализа (ТГА). Как видно из рис. 2, в интервале температур ~70–130°C наблюдается первый этап потери массы образца (участок 1). Он совпадает с первой стадией накопления полимерных радикалов (сравнение кривых 2 на рис. 1 и ТГА на рис. 2). При нагревании выше 130°C масса образца перестает изменяться (участок 2), 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.

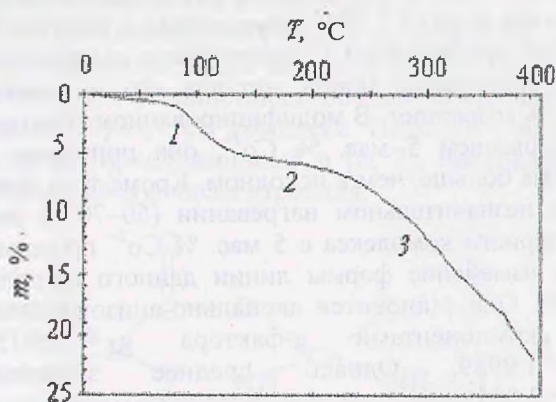


Рис. 2. Кривая ТГА ПАК, содержащей 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$

Наблюдаемое на участке ~200–240°C кривой ТГА (рис. 2) дальнейшее незначительное уменьшение веса, вероятно, соответствует уходу из системы остатков ДМФА, фиксируемому по запаху. В этот период рекомбинация радикалов уже закончена, а их концентрация в отсутствие воды находится на минимальном уровне. Выше ~260°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.

Заключение. 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. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / Н. А. Адлова [и др.]. – Л.: Наука, 1968. – 210 с.

2. Лидоренко, Н. С. Исследование электро- и теплопроводности металлсодержащих полиимидных пленок / Н. С. Лидоренко, Л. Г. Гиндин, Б. Н. Егоров // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 187, № 3. – С. 58–83.

3. Уголев, И. И. Исследование термоциклизации и свойств поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида, модифицированного ацетилацетонатом железа / И. И. Уголев, А. И. Воложин, Э. Т. Крутько // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. – 1988. – № 3. – С. 75–78.

4. Болдырев, А. Г. Исследование методом ЭПР свободных радикалов в полиимидах /

А. Г. Болдырев, Н. А. Адлова, М. И. Бессонов // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 163, № 5. – С. 1143–1146.

5. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитамидокислоты ацетилацетонатами переходных металлов / А. И. Воложин [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. – 1985. – № 4. – С. 86–89.

6. Поли(4,4'-дифенил-оксид)-пиромеллитимид, модифицированный ацетилацетонатом железа и меди / А. И. Воложин [и др.] // Весті НАН БССР. Сер. хім. навук. – 1989. – № 3. – С. 116–118.

7. Процесс образования медьсодержащего поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида / И. И. Уголев [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. – 1988. – № 2. – С. 98–100.

8. Шалабаева, Н. Д. Синтез медьсодержащих полиимидов / Н. Д. Шалабаева, Б. А. Жубанов, М. Б. Леонова // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1975. – № 5. – С. 50–55.

9. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 505 с.