

ЭФИРЫ БОРНОЙ КИСЛОТЫ – ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИИМИДОВ

В. И. Грачек¹⁾, Э. Т. Крутько²⁾, Л. Ю. Осмоловская²⁾,
А. И. Глоба²⁾

¹⁾Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Беларусь, 220012, г. Минск, ул. Сурганова, 13
E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by

²⁾Белорусский государственный технологический университет
Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

Реферат: синтезированы новые эфиры борной кислоты, обладающие термостабилизирующим действием. Исследована возможность применения указанных соединений в качестве модификаторов поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимида. Введение эфиров борной кислоты в полиимид позволяет увеличить его термостойкость на 16–60 °С и ресурс работы при 450 °С с 15 мин до 97–468 мин без изменения физико-механических характеристик.

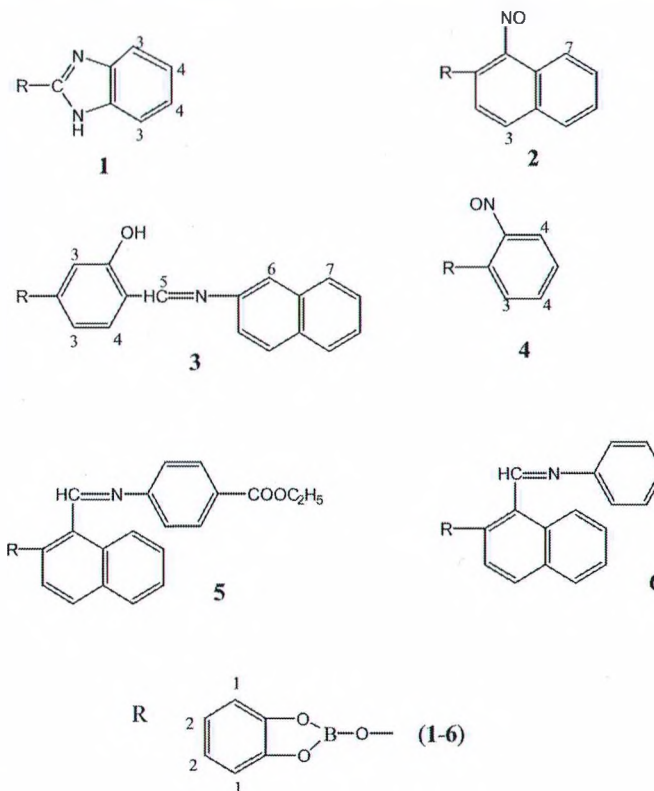
Ключевые слова: полиимид, модификация, эфиры борной кислоты, термостойкость полимеров.

Стойкость полимерных материалов к тем или иным видам старения, протекающим в условиях переработки или при эксплуатации, определяет возможные пределы их практического применения, поэтому повышение термостойкости полимерных материалов и, тем самым, продление времени надежной эксплуатации полимерных материалов – актуальная проблема химии полимеров [1]. Большой интерес вызывают многофункциональные стабилизаторы, содержащие в одной молекуле несколько функциональных групп, которые действуют по разным механизмам [2]. К таким стабилизаторам относятся борорганические соединения, которые не только обладают термостабилизирующим действием, но и являются фунгицидными присадками к полимерным материалам [3–5].

В настоящей работе рассмотрено влияние эфиров борной кислоты на термостабильность полиимидных материалов. С це-

лью нахождения перспективных термостабилизаторов для полиимидов были исследованы ранее описанные и получены новые эфиры борной кислоты.

Эфиры борной кислоты (ЭБК) 1–6 получали одностадийным синтезом – нагреванием борной кислоты с пирокатехином и гидроксисоединениями при температуре 70–80 °С в среде бензола или толуола с одновременной отгонкой образующейся воды в виде гетероазетропа:



Структура ЭБК подтверждена данными ИК, масс-спектров, спектров ПМР и элементного анализа. В ИК спектре ЭБК полосы поглощения в области 1350 ± 9 и 1040 ± 8 см⁻¹ характеризуют симметричные и асимметричные колебания В–О группы, а в области

1240 ± 7 и 1090 ± 10 см⁻¹ – симметричные и асимметричные колебания С–О группы. Полосы при 1410 ± 4 см⁻¹ относятся к колебаниям С–N=O группы, полоса поглощения при 1642 см⁻¹ характеризует колебания С=N азометиновой двойной связи, а при 1607 ± 5 см⁻¹ – С=N двойной связи цикла. Полоса при 1757 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С=О двойной связи сложноэфирной группы [6]. Спектры ЯМР ¹H и масс-спектры синтезированных соединений приведены в табл. 1, из которой видно, что сигналы протонов пирокатехинового фрагмента присутствуют при 6.21 ± 0.03 и 5.62 ± 0.02 м. д. Протон азометиновой группы дает сигнал в области 8.16 м. д.

Масс-спектры ЭБК содержат пики молекулярных ионов (табл. 1) средней интенсивности. Наиболее характерными и интенсивными

Таблица 1. Спектры ЯМР ¹H синтезированных эфиров борной кислоты (1–4), д, м. д.

Номер соединения	CH ¹	CH ²	CH ³	CH ⁴	CH ⁵	CH ⁶	CH ⁷	Масс-спектр М ⁺ (I. %)
1	6.18	5.60	5.67	5.48	–	–	–	251(30)
2	6.24	5.62	7.62	–	–	–	7.68	291(67)
3	6.23	5.63	5.69	5.43	8.16	6.76	6.71	381(36)
4	6.20	5.64	5.68	5.64	–	–	–	241(61)

Примечание. Соединения 5 и 6 описаны в работе [7].

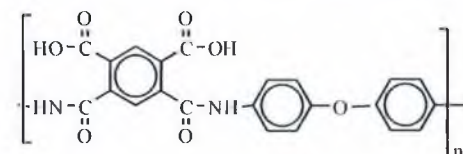
Таблица 2. Выход, температура плавления и данные элементного анализа соединений (1–4)

Номер соединения	Выход, %	T _{пл.} , °C	Найдено, % / Вычислено, %				Формула
			С	H	N	B	
1	64	298–299	61.91	3.60	11.17	4.31	C ₁₃ H ₉ BN ₂ O ₃
			61.95	3.57	11.11	4.29	
2	73	149–150	66.08	3.49	4.92	3.69	C ₁₆ H ₁₀ BNO ₄
			66.04	3.44	4.81	3.71	
3	75	173–174	72.58	4.23	3.71	2.89	C ₂₃ H ₁₆ BNO ₄
			72.50	4.20	3.67	2.83	
4	72	94–95	59.87	3.41	5.75	4.46	C ₁₂ H ₈ BNO ₄
			59.80	3.32	5.81	4.49	

ми для ЭБК являются пики *m/z* 135, 108, 92 и 65. Их происхождение можно связать с элиминированием радикала С₆H₄ВО₃ и последующей фрагментацией осколочных ионов с переносом атома водорода от одной части молекулы к другой.

Физико-химические характеристики синтезированных новых ЭБК представлены в табл. 2.

В форполимер полиимида – полиамидокислоту (ПАК) 7



синтезированную поликонденсацией пиромеллитового диангирида и 4,4'-диаминодифенилоксида, вводят ЭБК в диметилформамиде в количестве 1–5 мас.% от массы ПАК. Из полученной композиции отливают пленки на стеклянной подложке. Вводимые в ПАК ЭБК не взаимодействуют с активными группами ПАК, что обеспечивает технологичность процесса формирования пленок вследствие отсутствия гелеобразования. В результате получают бесцветные либо окрашенные в оранжевый цвет прозрачные пленки, содержащие ЭБК, которые подвергают циклизации до 400 °C при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 300 °C в течение 4 ч, так как при непрерывном подъеме температуры ЭБК частично испаряются. Степень имидизации пленок по данным ИК спектроскопии составляет не менее 96% [8].

Результаты физико-механических свойств полиимидных пленок, содержащих ЭБК, представлены в табл. 3. Для наглядности вместо σ, Па и ε, % приводим K_σ и K_ε, которые получаются из соотношений

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}; \quad K_{\epsilon} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0},$$

где σ₀ – прочность полиимидной пленки без добавки, σ – прочность полиимидной пленки с ЭБК; ε₀ – эластичность пленки без добавки, ε – эластичность пленки с ЭБК.

Таблица 3. Влияние добавок эфиров борной кислоты на физико-механические свойства полиимидных пленок

Номер соединения	Состав композиции, мас. %		Физико-механические свойства полиимидных пленок		Цвет пленок
	ЭБК	ПАК	K_{σ}	K_{ϵ}	
1	3.0	97.0	1.02	1.00	Бесцветный
	5.0	95.0	1.04	0.98	
2	1.0	99.0	1.00	1.05	Бесцветный
	3.0	97.0	1.01	1.04	
	5.0	95.0	0.97	0.98	
3	3.0	97.0	0.96	1.07	Оранжевый
	5.0	95.0	0.96	1.08	
4	3.0	97.0	1.00	1.06	Бесцветный
	5.0	95.0	1.01	1.09	
5	3.0	97.0	0.98	1.02	Оранжевый
	5.0	95.0	0.96	1.04	
6	3.0	97.0	1.01	1.06	Оранжевый
	5.0	95.0	1.01	1.08	
Без добавки	—	100.0	1.00	1.00	Желтый

Из табл. 3 видно, что введение в ПАК добавок ЭБК в количестве 1–5 мас. % практически не изменяет физико-механические свойства полиимидных пленок. Следует отметить, что ЭБК 3, 5, 6, содержащие в своей структуре азометиновую связь, окрашивают пленки в оранжевый цвет. Окрашивание пленок эфирами борной кислоты характерно только для полиимидных полимеров, так как при введении подобных ЭБК в другие полимерные материалы, например в поливинилхлорид, подобного явления не наблюдалось [9]. Очевидно, в этом случае введение содержащих сопряженную систему связей (с C=N двойной связью) ЭБК приводит к удлинению цепи сопряжения полиимидных фрагментов и, тем самым, к появлению окраски подобно азометиновым красителям [10].

Как показало дериваторграфическое исследование модифицированных пленок, введение ЭБК позволяет существенно повысить термостойкость полиимидных композиций (табл. 4). Так, температура 5%-ной потери массы увеличивается на 5–23 °C

по сравнению с полиимидной пленкой без добавки. Температура 10%-ной потери массы увеличивается на 8–45 °C по сравнению с полиимидом без ЭБК.

Таблица 4. Термостабильность полиимидных пленок

Номер соединения	Состав композиции, мас. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора ПАК в ДМФА	Свойства пленок, °C			Ресурс работы, мин	
	ЭБК	ПАК		T_5	T_{10}	T_D	450 °C	500 °C
1	3.0	97.0	2.2	502	528	516	97	38
	5.0	95.0	2.2	505	528	520	105	47
2	1.0	99.0	2.1	520	560	550	400	79
	3.0	97.0	2.1	520	560	550	430	83
	5.0	95.0	2.1	521	565	560	468	90
3	3.0	97.0	2.3	515	535	524	247	51
	5.0	95.0	2.3	517	537	529	289	69
4	3.0	97.0	2.1	505	525	521	212	40
	5.0	95.0	2.1	507	535	527	243	61
5	3.0	97.0	2.3	518	538	528	223	44
	5.0	95.0	2.3	520	540	531	268	57
6	3.0	97.0	2.2	510	532	530	249	48
	5.0	95.0	2.1	512	537	534	249	67
Без добавки	—	100.0	2.1	497	520	500	15	13

Температура деструкции (T_D), характеризующая разрушение основной структуры полиимида, увеличивается с введением эфира борной кислоты по сравнению с полиимидной пленкой без стабилизатора на 16–60 °C.

Определен ресурс работы полиимидной пленки при температурах 450 и 500 °C до достижения предельной разрывной прочности 500 кг/см². Из табл. 4 видно, что введение ЭБК повышает ресурс работы полиимида, содержащего добавку, при 450 °C с 15 мин до 97–468 мин, а при 500 °C – с 13 мин до 22–90 мин.

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что все исследованные ЭБК увеличивают термостойкость полиимидных пленок по сравнению с материалом, не содержащим ЭБК. Термостабилизирующая эффективность ЭБК 1–6 зависит от строения эфи-

ра. Наименее активной добавкой является эфир **1**, содержащий гетероциклическую бензимидазольную группу. Наличие в структуре ЭБК **3**, **5**, **6** азометиновой группы увеличивает эффективность добавок и вызывает окрашивание полиимидных пленок. Наиболее эффективным термостабилизатором для полиимидных пленок является ЭБК **2**, содержащий нитрозогруппу в качестве заместителя в нафталиновом цикле, которые, вероятно, обуславливают высокие термостабилизирующие свойства добавки. Замена нафталинового кольца бензольным (соединение **4**) дает лишь небольшое увеличение термостабилизирующего эффекта (табл. 4).

В процессе старения полимерных материалов происходит деструкция и перегруппировка связей, которые инициируют реакции термоокислительной деструкции цепей. Вероятно, термостабилизирующая эффективность ЭБК **2** обусловлена сочетанием электроноакцепторного атома бора, который, принимая электроны на вакантные орбитали, блокирует радикалы, образующиеся при старении полимера, нитрозогруппы, атом азота которой способен обрывать цепи, и нафталиновым циклом. При этом установлено, что введение ЭБК в пленки не изменяет основные физико-механические свойства полимера: прочность и эластичность.

Исследования показали, что эфиры борной кислоты могут использоваться в качестве стабилизаторов для получения полиимидных материалов с повышенной термостойкостью и большим ресурсом работы без изменения физико-механических характеристик. Эфиры, содержащие азометиновую группу, могут использоваться в качестве окрашивающих термостабилизаторов полиимидных материалов. Из литературных источников [11, 12] известно, что борорганические соединения защищают полимерные материалы от обрастания плесневыми грибами, т. е. предотвращают биодеструкцию полимеров. Можно ожидать, что введение ЭБК обусловит продление времени надежной эксплуатации полиимидных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Заиков Г. Е. // Каучук и резина. 2008. № 4. С. 10.
- [2] Земский Д. Н., Дорофеева Ю. Н. // Каучук и резина. 2009. № 6. С. 12.
- [3] Пучков А. Ф., Туренко С. В. // ЖПХ. 2005. Т. 78, № 8. С. 11.

- [4] Chem T. S. S., Chang C., Floss H. G. // J. Org. Chem. 1981. Vol. 46, N 13. P. 2661.
- [5] Грачек В. И., Буканова Н. П., Смоляков А. В., Лукашик А. П. // ЖПХ. 2001. Т. 74, № 1. С. 147.
- [6] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИИИЛ, 1963. 590 с.
- [7] Грачек В. И., Лукашик А. П. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 5. С. 830.
- [8] Бессонов М. И., Коттон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 307 с.
- [9] Грачек В. И., Наумова С. Ф., Мотолько Г. Р., Козлов Н. С. // Докл. АН БССР. 1988. Т. 32, № 3. С. 235.
- [10] Бородкин В. Ф. Химия красителей. М.: Химия, 1981. 247 с.
- [11] Мейлахс Л. А., Горелик Р. А., Дорохов В. А. // Каучук и резина. 1986. № 2. С. 42.
- [12] Федорцова Е. В., Идлис Г. С., Шварц Е. М. и др. // ЖОХ. 1994. Т. 64, № 1. С. 139.

УДК 541.183.12

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ

**В. И. Грачек, А. А. Шункевич, Р. В. Марцынкевич,
Г. Н. Лысенко**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13
E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by*

Реферат: в результате двухстадийного синтеза на основе волокна «нитрон» получены новые азотфосфорсодержащие волокнистые иониты, структура и сорбционные свойства которых зависят от выбора фосфорилирующего агента. Волокнистые иониты ФИБАН являются эффективными сорбентами тяжелых и цветных металлов из водных растворов в динамических условиях.

Ключевые слова: хелатный, ионит, фосфорилирование, сорбция, десорбция.

Селективные сорбенты имеют большое значение в связи с развитием производства лекарственных препаратов, охраны окружающей среды, созданием безотходной технологии и утили-