

УДК 541.6.678

А. И. ГЛОБА, В. Л. ШИРОКИЙ,
Н. Р. ПРОКОПЧУК, Э. Т. КРУТЬКО

ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)ПИРОМЕЛЛИТИМИД, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Среди полимерных материалов, обеспечивающих прогресс в современных областях науки и техники, особое место занимают полиимиды [1, 2]. В отличие от многих других типов высокомолекулярных соединений полиимиды высокотермостойки, обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами в широком температурном интервале, высокой радиационной устойчивостью.

Одним из способов целенаправленного регулирования их эксплуатационных характеристик является создание металлополимерных систем [3, 4]. Синтез металлосодержащих полимеров может быть осуществлен введением в полимерную матрицу дисперсных металлов, солей и комплексных соединений металлов [5, 6], что и позволяет получать материалы с уникальными адгезионными, электрофизическими и деформационно-прочностными свойствами.

Цель данной работы — изучение особенностей синтеза пленкообразующих композиций на основе поли-(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитамидокислоты (ПАК) и Со- и Fe-содержащих металлоорганических соединений, процесса их термической циклодегидратации, а также механических и термических свойств полученных пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили с использованием форполимера полиимида (ПИ) — поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты, которую синтезировали взаимодействием пиромеллитового диангида и 4,4'-диаминодифенилоксида. Для синтеза высокомолекулярной ПАК мономеры тщательно очищали. 4,4'-диаминодифенилоксид ($T_{пл} = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$) перекристаллизовывали из изопропилового спирта с последующей сушкой в вакууме. Диангидрид пиромеллитовой кислоты перекристаллизовывали из уксусного ангидрида и проводили возгонку ($T_{пл} = 287\text{ }^{\circ}\text{C}$). Диметилформамид (ДМФА) квалификации ч. сушили над СаН₂ и перегоняли под вакуумом, собирая фракцию с $T_{кип.} = 86\text{ }^{\circ}\text{C}/5,3\text{ кПа}$. Синтез ПАК осуществляли поликонденсацией эквимольных количеств мономеров в ДМФА при температуре реакционной смеси 10 °С. Относительная вязкость 0,5 % раствора ПАК в ДМФА при 20 °С составляла 1,75.

Синтез композиций ПАК с металлоорганическими соединениями осуществляли введением в 13 % раствора ПАК в ДМФА 1—20 масс. % гексафторфосфата ферроцена (ГФФФ) и 1—5 масс. % ацетилацетоната кобальта (Co(AA)₂) с последующим интенсивным перемешиванием составов до полной их гомогенизации. Для получения пленок раствор модифицированной ПАК методом полива наносили на стеклянные подложки с последующим удалением растворителя в вакууме при 25 °С. Затем полученные адгезированные пленки подвергали термической имидизации в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 20 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин.

Изучение гидродинамических свойств растворов композиций проводили вискозиметрическим методом с использованием вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм.

ИК-спектры пленок из модифицированного полиимида получали на Фурье — ИК-спектрометре Nicolet 7101 в диапазоне частот 4000—300 см⁻¹.

Электронные спектры поглощения растворов модифицированных композиций и полимерных пленок снимали на спектрофотометре Spectrophotometer 1000.

Оценку термических свойств полученных пленок и энергетических параметров их деструкции проводили с использованием термоаналитической системы TGA/DSC1 «Mettler Toledo» (Швейцария) в температурном интервале 20—800 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. При термоанализе записывали кривые потери массы образцов в процессе их прогрева (ТГ), кривые скорости потери массы пленок (ДТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термостойкость оценивали по средней температуре начала деструкции макромолекул полимера $T_{д}^{ср}$, которую рассчитывали по формуле:

$$T_{д}^{ср} = 1/2(T_{дск} + T_{дтг}),$$

где $T_{дск}$ — температура начала резкого отклонения кривой ДСК вверх вследствие резкого выделения из образца теплоты; $T_{дтг}$ — температура начала резкого отклонения кривой ДТГ вниз по причине резкой потери массы образцом [7].

Значения энергии активации термоокислительной деструкции $E_{д}$ полиимидных пленок, модифицированных различными количествами ГФФФ и Co(AA)₂, определяли расчетным путем в соответствии с методом Брайдо [8] по потере массы навески образца при нагревании с указанной выше скоростью в интервале температур от 530 до 600 °С.

Измерение температурных зависимостей динамических механических характеристик образцов и определение температуры стеклования $T_{ст}$ полимера проводили на установке DMA 242 C фирмы Netzsch (пленочный образец шириной 1 мм, базовой длиной 10 мм, толщиной 30 мкм). Измерения проводили на частоте 1 Гц при амплитуде деформации 10 мкм, скорости нагревания 10 °С/мин от 20 до 450 °С.

Прочность при разрыве σ , относительное удлинение при разрыве ϵ и модуль упругости Юнга E модифицированных полиимидных пленок определяли на испытательной разрывной машине Zwick/Roell Z 005 (зажимная длина образца 50 мм, ширина образца 15 мм, толщина пленки 20—25 мкм, скорость растяжения 100 мм/мин). Погрешность определения не превышала 5 % с надежностью 0,95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ растворов модифицированных композиций в ДМФА показал, что они обладают свойствами, характерными для металлокомплексных соединений, однако введение различных модификаторов приводит к достаточно существенному различию свойств растворов. Так, введение ГФФФ в раствор ПАК приводит к резкому изменению оптических характеристик 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, 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. Комплексообразующий характер взаимодействия в системе полимер — модификатор подтверждается данными молекулярной спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области. На рис. 1 представлен спектр поглощения пленки исходного форполимера (кривая 1), а также пленки металлополимерного комплекса (кривая 2).

Как видно из рис. 1, раствор исходного полимера не поглощает в области 400—700 нм. При смешивании этих растворов возникает интенсивный сигнал с максимумом волны $\lambda = 500$ нм, свидетельствующий об образовании металлополимерного комплекса. Аналогичные результаты были получены и при исследовании спектров поглощения полимерных пленок.

В результате молекулярного распределения модификатора в растворе полимера и последующего комплексообразования, как правило, изменяется интенсивность межмолекулярных взаимодействий макромолекул. Параметром, весьма чувствительным к изменению химической структуры полимера, является вязкость его растворов [6]. В этой связи представляло интерес изучить влияние природы модификатора на гидродинамические свойства растворов изучаемых систем «ПАК—ГФФФ» и «ПАК— $\text{Co}(\text{AA})_2$ ». Вискозиметрическое исследование

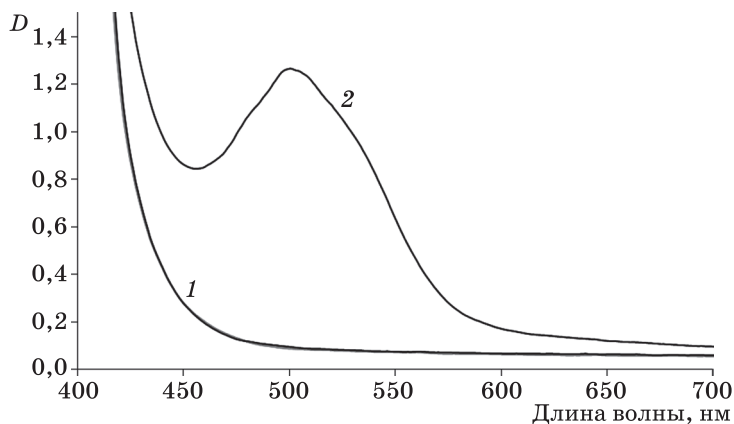


Рис. 1. Электронные спектры поглощения пленок ПАК (1) и ПАК, содержащей 3 масс. % ГФФФ (2)

позволило установить, что отличия в гидродинамических свойствах полученных композиций 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 % раствора ГФФФ. В то же время вязкость раствора ПАК, содержащего 5 масс. % $\text{Co}(\text{AA})_2$, возрастает до 2,1. При дальнейшем увеличении количества введенного $\text{Co}(\text{AA})_2$ происходит необратимое гелеобразование.

Изменение цвета модифицированных ПАК композиций и их относительной вязкости является доказательством того, что при введении ГФФФ и $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ПАК протекает процесс комплексообразования. Снижение вязкости композиции ПАК—ГФФФ по сравнению с вязкостью исходной ПАК позволяет предположить, что модификатор образует с макромолекулами форполимера преимущественно внутримолекулярные комплексы [6] со свернутыми конформациями макромолекул ПАК, в то время как комплексообразование с $\text{Co}(\text{AA})_2$ сопровождается образованием жестких макромолекулярных конформаций, вероятно, за счет анионного обмена между лигандами ацетилацетоната и функциональными группами полиамидокислоты (COOH — и —NH—).

ИК-спектроскопическое исследование процесса имидизации форполимера с 3 масс. % $\text{Co}(\text{AA})_2$ показало, что уже в температурном интервале 60—130 °C начинается уменьшение поглощения в области 2900—3500 см^{-1} , где реализуются валентные колебания карбоксиамидных фрагментов макромолекул ПАК (рис. 3, а). Соответственно, происходит увеличение интенсивности полос поглощения с максимумами при 720, 1380, 1720 и 1780 см^{-1} , обусловленных колебаниями пятичленных имидных циклов (рис. 3, б) [9].

В этих условиях степень превращения комплекса ПАК- Co^{2+} в полиимид еще невысокая, о чем свидетельствуют лишь начальные изменения в интенсивностях приведенных полос. Более существенные изменения происходят при 160 °C. В таком же температурном диапазоне 60—160 °C наблюдается и выделение воды из реакционной системы. Различия в интенсивностях относящейся к ней полосы в

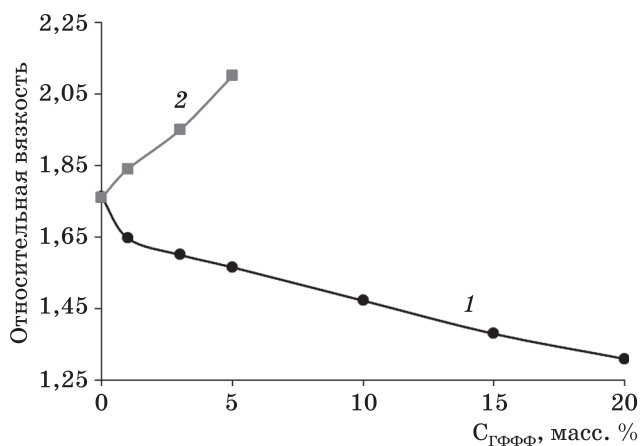


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости растворов ПАК, модифицированных ГФФФ (1) и $\text{Co}(\text{AA})_2$ (2), от их содержания

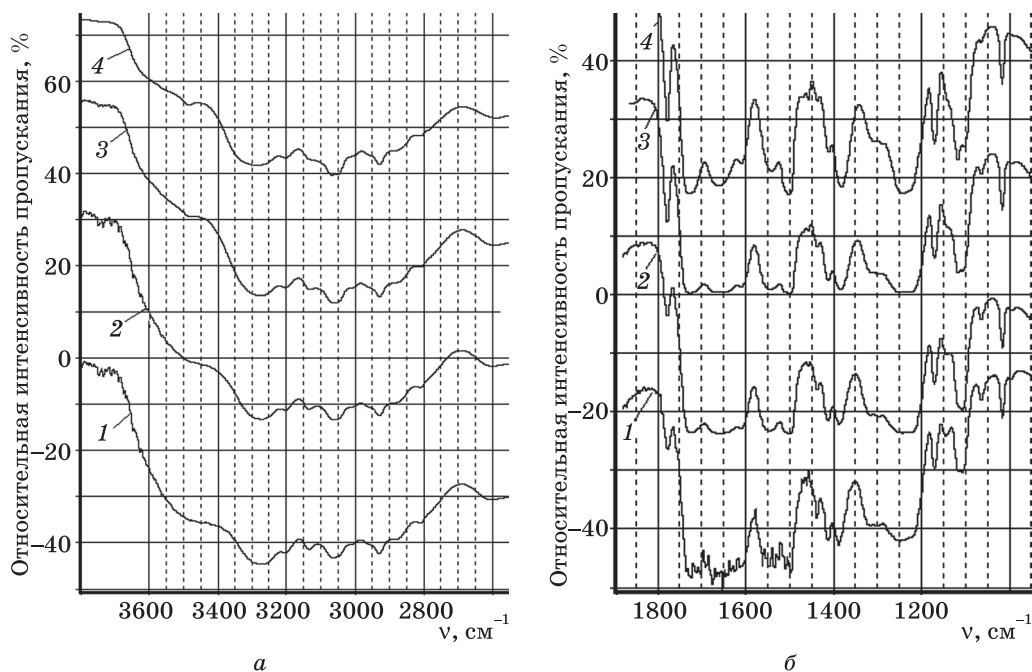


Рис. 3. ИК-спектры ПАК, модифицированной 3 масс.% $\text{Co}(\text{AA})_2$ в области $2600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ (а) и $1000\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ (б): максимальная температура обработки пленок: 1 — $60\text{ }^\circ\text{C}$; 2 — $90\text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $130\text{ }^\circ\text{C}$; 4 — $160\text{ }^\circ\text{C}$

области 3500 см^{-1} при 60 и $100\text{ }^\circ\text{C}$ еще незначительны, однако при $130\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность заметно уменьшается. Кроме того, на полосе намечается плечо, которое при $160\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Результаты ИК-спектрального исследования пленок ПАК, содержащих 10 масс. % ГФФФ, показывают, 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} (рис. 4). 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 [11]. Сдвиг в высокочастотную область полосы 3260 см^{-1} обусловлен, по-видимому, тем, что в результате комплексообразования атомов металла с атомами азота происходит дополнительное смещение электронной плотности от водорода к азоту и упрочнение связи $\text{N}-\text{H}$.

В таблице представлены результаты измерения термических и физико-механических свойств пленок, модифицированных металлоорганическими соединениями после термообработки.

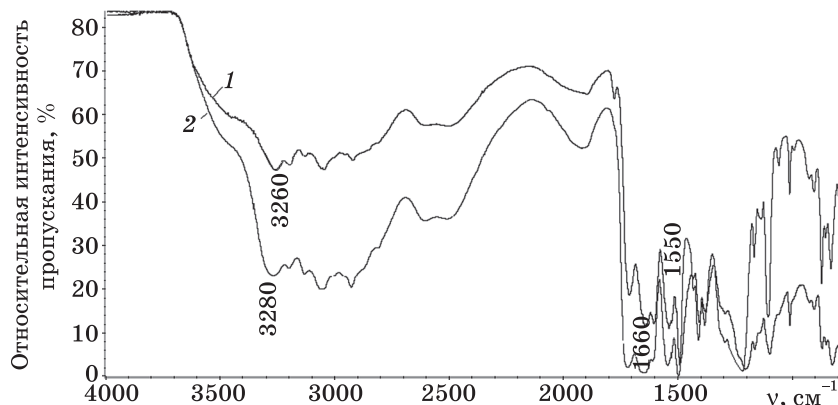


Рис. 4. ИК-спектры пленок ПАК в отсутствие модификатора (1) и модифицированных 10 масс. % ГФФФ (2)

Термические и физико-механические свойства образцов полиимидных пленок, модифицированных различным количеством металлосодержащих модификаторов

Содержание модификатора, масс. %	E_D , кДж/моль	T_D^{cp} , °C	$T_{ст}$, °C	σ , МПа	ε , %	E , ГПа
0	141	458	355	100	30	2,0
Модификатор — гексафторфосфатферроцена						
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 — ацетилацетонат кобальта						
1	151	460	—	103	31	2,1
3	162	466	348	105	33	2,2
5	165	468	346	108	37	2,2

Как видно из таблицы, после высокотемпературной твердофазной имидизации происходит увеличение энергии активации термоокислительной деструкции, средней температуры начала термоокислительной деструкции, прочности при разрыве и модуля упругости пленок, модифицированных как ГФФФ, так и $Co(AA)_2$, по сравнению с немодифицированными. Для полиимида, модифицированного ГФФФ, это, по-видимому, связано с протеканием в композициях при повышенных температурах межмолекулярных взаимодействий и образованием межцепных химических связей с участием модификатора. Об образовании пространственной сетки в данных образцах также свидетельствует и увеличение температуры стеклования ($T_{ст}$).

Логично предположить, что повышение устойчивости модифицированных образцов к термоокислительной деструкции обусловлено также ингибирующим действием атомов фосфора и фтора, содержащихся в ГФФФ [12]. При этом, как следует из результатов, приведенных в таблице, зависимость деформационно-прочностных и термических свойств модифицированных полиимидных пленок от количества введенного модификатора имеет экстремальный характер. Максимум значений практически всех изученных характеристик наблюдается при введении в ПАК 10 масс. % ГФФФ. Следует отметить, что эластичность полиимидных пленок, модифицированных ГФФФ, оцениваемая по относительному удлинению при разрыве, значительно выше, чем у немодифицированных образцов, что обусловлено образованием сетки с подвижными сегментами, снижающими хрупкость пленок. Максимальное значение $T_{Дср}$ наблюдается при 5 % содержании модификатора. При этом прирост термостойкости составляет 18 °С, что является существенным результатом для столь термостойкого материала, как полиимид. Введение этого модификатора в количествах, превышающих 10 масс. %, хотя и увеличивает частоту межцепных сшивок, но, вместе с тем, приводит к снижению прочностных и термических свойств пленок, поскольку возрастает «разнозвенность», «дефектность» пространственной структуры полиимидной пленки, а следовательно, и к росту внутренних напряжений как в отдельных цепях, так и в материале в целом.

Введение $Co(AA)_2$ в ПАК, как видно из этой же таблицы, не приводит к существенному изменению физико-механических характеристик 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, а образуется $Co(OH)_2$, как показано в [10], а также продукты его дегидратации при термообработке пленок, которые в некоторой степени ослабляют межмолекулярное взаимодействие. Однако введение $Co(AA)_2$ в качестве модификатора в ПАК обеспечивает улучшение термических характеристик композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез полиимидов с использованием металлоорганических соединений — гексафторфосфатаферроцена и ацетилацетоната кобальта — в качестве модификаторов. Показано, что введение в раствор ПАК ГФФФ позволяет получать полиимидные пленки, которые по прочности на разрыв на 40 %, по модулю упругости на 25 %, по энергии активации термоокислительной деструкции почти на 20 % и по температуре начала термоокислительной деструкции на 18 °С превышают характеристики немодифицированных пленок. Модифицирование поли-(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида $Co(AA)_2$ практически не приводит к улучшению прочностных характеристик, однако энергия активации термоокислительной деструкции полимера увеличивается на 20 %, а средняя температура деструкции возрастает на 10 °С. Полученные результаты показывают влияние присутствующих в композициях ионов металлов на процесс превращения форполимера в ПИ и позволяют предположить, что в результате комплексообразования полиимидного материала с металлоорганическими соединениями происходит его структурирование, обеспечивающее повышение эксплуатационных характеристик модифицированного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб. : Профессия, 2006. 624 с.
2. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А., Дроздова Д. А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. Минск, 2002. С. 183—202.
3. Гойхман М. Я., Подешво И. В., Магдесиева Т. В. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2003. Т. 48, № 4. С. 580—588.
4. Гойхман М. Я., Гофман И. В., Подешво И. В. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2006. Т. 45, № 7. С. 1045—1052.
5. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. : Химия, 2000. 672 с.
6. Песецкий С. С., Давыдов А. А. // Сб. науч. тр. Материалы XX междунар. науч.-техн. конф. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Минск, 2—4 окт. 2007 г. С. 182—185.
7. Прокопчук Н. Р. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 4. С. 119 — 121.
8. СТБ 13330-2002. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов.
9. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
10. Глоба А. И., Богушевич С. Е., Крутько Э. Т. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 1. С. 116 — 120.
11. Александрова Е. Л., Гойхман М. Я., Подешво И. В., Кудрявцев В. В. // Оптический журнал. 2001. Т. 68, № 11. С. 67—71.
12. Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. и др. // Доклады НАН Беларуси. 2000. Т. 44, № 2. С. 60—61.

Поступила в редакцию 05.10.2010.

УДК 546.287

В. В. КОВАЛЕНКО, О. О. ЛОМАКОВА,
Н. П. ЕРЧАК, А. ЮВКО

РЕАКЦИЯ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь

Гидросилилирование является весьма удобным способом получения разнообразных кремнийорганических соединений [1]. Реакция может осуществляться в растворителе и без него как при повышенном давлении, так и при атмосферном. Наиболее часто используемым катализатором реакции является гексахлороплатинат(IV) водорода. Причиной популярности этого соединения являются гомогенные условия проведения синтезов, позволяющие значительно уменьшить расход катализатора и увеличить выход продуктов.

Реакция гидросилилирования, катализируемая $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нами использована с целью получения γ -аминопропилсилильных производных, которые в результате взаимодействия с щавелевой кислотой образуют соответствующие гидрооксалаты, проявляющие рострегулирующую активность [2—8].