

УДК 541.6+541.49+541.66+541.67+541.68

ХИМИЯ

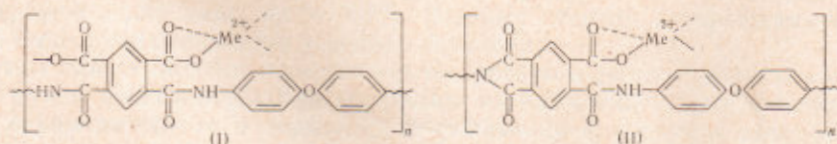
Член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН, Л. П. ГАВРЮЧЕНКОВА,
Л. А. ЛАВУС, А. И. АРТЮХОВ

О СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Исследования по введению ионов металлов в ароматические полиимиды (4) начинают появляться в литературе. Так, при взаимодействии полипиромеллитамидокислоты (ПАК) с ионами Ag^+ и последующей имидизации продукта взаимодействия были получены пленки, сочетающие повышенную теплопроводность со значениями электропроводности, характерными как для диэлектриков (2, 3), так и для полупроводников (3). Оказалось, что электро- и теплопроводящие свойства таких полимеров существенным образом зависят от количества и способа введения серебра. В частности, введение в ПАК тонкодисперсного серебра в количестве > 9 вес. % сопровождается повышением их теплопроводности в 3—7 раз при одновременном увеличении их электропроводности на 15—18 порядков по сравнению с полипиромеллитимидными пленками без ионов металла. Введение такого же количества серебра в виде его уксуснокислой соли приводит к аналогичному увеличению теплопроводности, однако пленки сохраняют диэлектрические свойства, присущие полипиромеллитимиду (4).

Наше исследование проведено с целью получения новых термостойких полимеров на основе пиромеллитового диангидрида, диаминодифенилового эфира и ионов металлов I переходного периода периодической системы: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Для этого была разработана методика синтеза окрашенных прозрачных полимеров и изучены их некоторые свойства: устойчивость к концентрированным кислотам и щелочам, физико-механические свойства, термостабильность и электропроводность.

Синтез полимеров. В 10 мл специально высушенного диметилформамида (воды $< 0,05\%$) растворяли 0,00015 моля (5% от стехиометрического количества 1:1) ацетилацетоната Me^{2+} и 0,003 моля свежеприготовленного диаминодифенилового эфира. При введении в этот раствор небольшими порциями 0,003 моля сухого диангидрида пиромеллитовой кислоты вязкость раствора сильно возрастала. Окраска раствора определялась природой введенного иона металла: Mn — желтый, Ni — зеленый, Co — голубой, Zn — коричневый, Cu — светло-зеленый, Fe — красный. Вследствие неполноты замещения карбоксильных групп ионами металлов полиамидокислотные комплексы $(ПАК + Me^{2+})$ содержат звенья с ионами металлов типа (I)



С ионами Co^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} получены производные с увеличивающимся содержанием металла: 5, 10, 20%. При введении 20% металла в комплексе с Cu^{2+} выпали кристаллы ацетилацетоната меди, поэтому большее количество металла было вводить нецелесообразно. Установлено, что

после прохождения 3 суток вязкость растворов ПАК + Me^{2+} падала, что свидетельствует о том, что введение ионов металлов не стабилизирует растворов полиамидокислот. Изменение порядка введения реагентов в реакцию сопровождалось получением растворов с меньшей вязкостью.

Из растворов на стеклянной подложке при комнатной температуре отлиты прозрачные пленки комплексов ПАК + Me^{2+} . При их термической

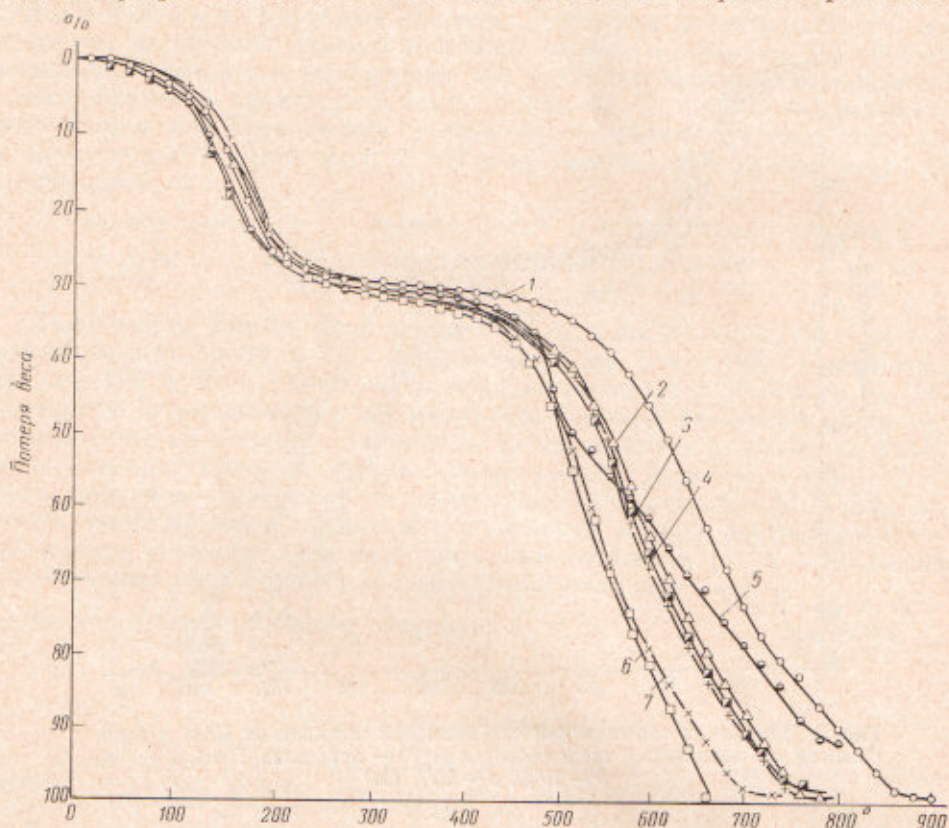


Рис. 1. Изменение термической стабильности комплексов ПАК в зависимости от природы металла (содержание металла 5% от стехиометрического): 1 — ПАК, 2 — ПАК + Mn^{2+} , 3 — ПАК + Co^{2+} , 4 — ПАК + Ni^{2+} , 5 — ПАК + Zn^{2+} , 6 — ПАК + Fe^{2+} , 7 — ПАК + Cu^{2+} .

имидизации по следующему режиму: 80, 130, 200° — по 20 мин. на воздухе, 300, 400° — 30 и 18 мин. соответственно в вакууме, получены полиимиды, содержащие звенья с ионами металлов типа (II) ($\text{ПМ} + \text{Me}^{2+}$). После имидизации пленки потемнели, но сохранили эластичность.

Механические испытания пленок — прочность на растяжение σ_r и удлинение при разрыве ϵ_r проводили на приборе УМИВ-3 (*). Образцы представляли собой полоски шириной 1,5 и длиной рабочей части 15 мм. Скорость растяжения составляла 10 мм/мин. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что по сравнению с чистым полимером ПМ введение металла в пределах от 10 до 20% несколько снижает прочностные показатели пленок комплексов ПАК + Me^{2+} и ПМ + Me^{2+} . Однако они еще сохраняются на достаточно высоком уровне. При этом увеличение содержания металла в полимере от 5 до 20% существенно не сказывается на результатах механических свойств.

Термогравиметрические исследования пленок ПАК + Me^{2+} проведены при нагревании на воздухе в динамическом режиме в интервале температур от 20 до 900° на приборе «Дериватограф» типа Паулик и Эрдей со

скоростью нагревания 10 град/мин. Результаты анализа дериватограмм представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Данные свидетельствуют о том, что характер поведения полимерных комплексов при нагревании идентичен характеру поведения полимера ПАК. В интервале температур от 20 до 250° происходит удаление диметилформамида и проходит имидизация с удалением воды; далее при 250—

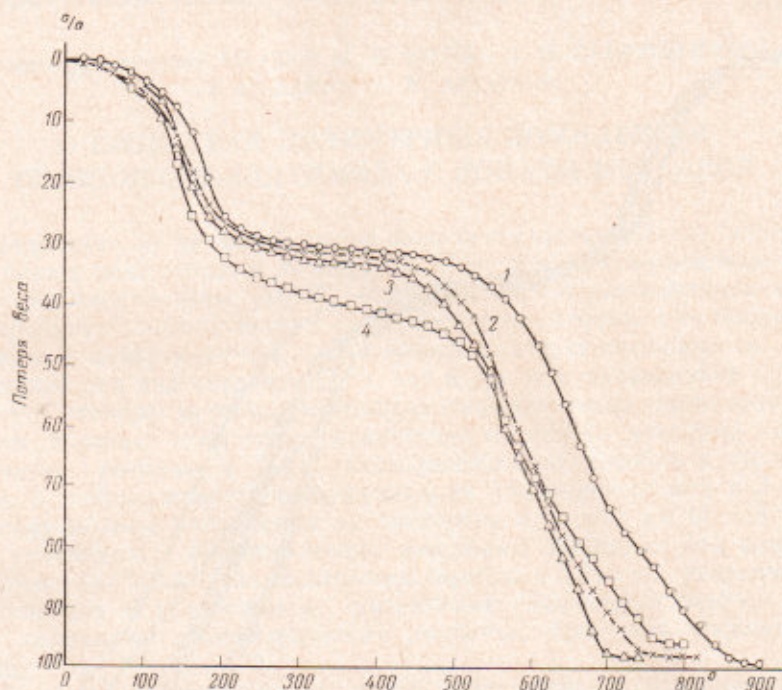


Рис. 2. Изменение термической стабильности комплексов ПАК в зависимости от количества введенного иона: 1 — исходный ПАК, 2 — 5%, 3 — 10%, 4 — 20% Co^{2+}

440° наблюдается очень малое изменение веса образцов, связанное, видимо, с окончанием процесса имидизации, причем, судя по отсутствию тепловых процессов, разложения полимеров не происходит. После 440° начинается термическое разложение как полимера ПМ, так и его комплексов с металлами.

Таблица 1

Прочностные свойства полиамидокислотных и полиимидных пленок с ионами металлов

Ион	Содержание, %	Полиамидокислота (ПАК + Me^{2+})		Полиимид (ПМ + Me^{2+})	
		σ_p , кг/см ²	ϵ_p , %	σ_p , кг/см ²	ϵ_p , %
Fe^{2+}	—	900	81	1422	77
	5	927	81	1340	34
Ni^{2+}	5	750	43	1250	15
Cu^{2+}	5	580	50	1060	15
Mn^{2+}	5	—	—	1153	43
	10	587	17	—	—
Co^{2+}	5	—	—	1154	46
	10	—	—	1220	54
	20	477	45	1100	39

Таблица 2

Термическая стабильность пленок ПАК + Me^{2+}

Соединение	Интервал разложения, °C	Потеря в весе, %
ПАК	260—440	2,17
ПАК + Mn (5%)	260—440	2,47
ПАК + Ni (5%)	280—380	1,47
ПАК + Co (5%)	240—420	3,27
ПАК + Co (10%)	220—420	6,07
ПАК + Co (20%)	220—360	6,67
ПАК + Zn (5%)	300—420	2,27
ПАК + Cu (5%)	260—360	2,47
ПАК + Fe (5%)	260—440	5,27

Измерения удельного объемного сопротивления комплексов проводили на тераомметре Ф-507 на пленках толщиной 50 м. Перед измерениями образцы сушили от диметилформамида и сорбированной из воздуха влаги в вакууме (давление $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт., стр. 20°, в течение суток). Это давало возможность при указанных толщинах пленок получать хорошо воспроизводимые результаты. Использовали трехэлектродную систему держателей с заземленным охранным кольцом. Электроды диаметром 20–30 мм наносили на образец термораспылением серебра в вакууме. На образец подавалось постоянное напряжение 100 в. Отсчет измеряемого сопротивления образца ρ_v производили спустя 5 мин. после приложения напряжения. Результаты определения удельного объемного сопротивления ρ_v (ом/см) при 20° пленок ПАК и ПМ и их комплексов с ионами металлов следующие:

Содержание иона	—	5%Zn ²⁺	5%Cu ²⁺	5%Ni ²⁺	5%Co ²⁺	10%Mn ²⁺
Для ПАК	$2 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$
Для ПМ	$8 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{15}$

Полученные данные показывают, что ρ_v комплексов ПАК + Me²⁺ в одинаковых условиях на 2–3 порядка ниже, чем полученных из них комплексов ПМ + Me²⁺. Обоим видам комплексов отвечают величины ρ_v , характерные для полимерных диэлектриков. Введение различных ионов металлов почти не изменяет величину ρ_v по сравнению с ρ_v исходных ПАК, в то время как удельное объемное сопротивление комплексов ПМ + Me²⁺ более чем на порядок ниже по сравнению с ρ_v исходного ПМ. Таким образом, введение ионов металлов в полиимиды в виде ацетилацетонатов аналогично введению их в виде уксуснокислых солей⁽³⁾, т. е. приводит к сохранению диэлектрических свойств, присущих чистому ПМ.

Институт высомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
29 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Адлова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», (1968). ² Пат., США, 3 073 784, 1963. ³ Н. С. Лидоренко, Л. Г. Гиндин и др., ДАН, 187, № 3, 581 (1969). ⁴ S. Robert, R. Mallouk, Mach. Design, 36, № 10, 232 (1964). ⁵ А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 3, 155 (1965).