

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 3, с. 488–492

УДК 541.64.539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРЕНМЕТАЛЛ(Cr, Mo, W)-ТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ¹

© 1996 г. А. А. Аскадский, В. М. Агапов, С. Н. Салазкин, Л. И. Комарова,
В. А. Сергеев, В. В. Казанцева, К. А. Бычко

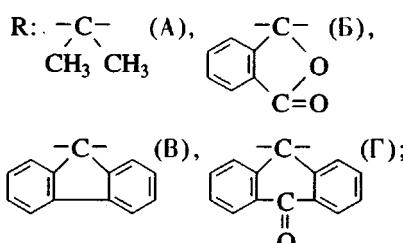
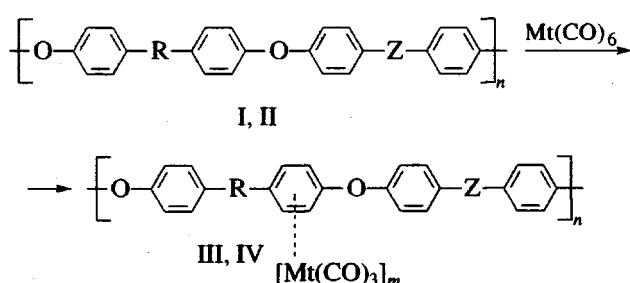
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 04.01.95 г.

Исследовано влияние УФ-облучения и термического воздействия на строение и механические, электрические и другие свойства ароматических простых полиэфиров (полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов), содержащих аренметалл-трикарбонильные фрагменты (металл – Cr, Mo, W). Найдено, что координация цепей исследованных полимеров с металлом VI группы позволяет осуществить переход от диэлектриков к высокоомным проводящим системам при сохранении хороших механических свойств материалов.

Среди современных тепло- и термостойких конструкционных термопластов видное место занимают ароматические полиэфиркетоны и полиэфирсульфоны [1–4]. Наиболее известен полиэфирэфиркетон, производимый промышленностью и используемый в различных областях техники [5–7].

В последние годы осуществлено селективное превращение полиариленэфирсульфонов (ПАЭС) и полиариленэфиркетонов (ПАЭК) в соответствующие полимеры, содержащие в макромолекулах аренметалл-трикарбонильные фрагменты Cr, Mo, W [8–10]. Синтез осуществлен путем превращения исходных ПАЭС (I) и ПАЭК (II) по следующей схеме:



Z: SO₂ (I, III), CO (II, IV); Mt: Cr, Mo, W; m = 0.1–1.5.

Найдены условия превращения, обеспечивающие получение ПАЭС и ПАЭК с содержанием металла в широком диапазоне ($m = 0.1–1.5$) без деструкции основной полимерной цепи и без образования сшитых структур.

Было показано, что наличие аренхромтикарбонильных фрагментов в ПАЭК приводит к увеличению светостойкости полимерных пленок при УФ-облучении [11].

В настоящей работе приведены результаты исследования некоторых свойств ПАЭК и ПАЭС, содержащих аренметалл(Cr, Mo, W) трикарбонильные фрагменты. Эти полимеры (III и IV) хорошо растворяются в органических растворителях и образуют при формировании из раствора прочные прозрачные пленки. Пленки III и IV окрашены в отличие от бесцветных пленок исходных соединений I и II. Цвет пленки зависит от химического строения соединений III и IV. Так на-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4317).

пример, пленки этих полимеров на основе бисфенола А с хромом имеют желтый цвет, а с молибденом и вольфрамом – синий (интенсивность цвета зависит от содержания металла).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–IV синтезировали по методикам, описанным нами ранее [8].

УФ-облучение пленок проводили ртутно-кварцевой лампой ПРК-7 (1000 Вт).

ИК-спектры пленок получали на спектрофотометрах "Specord M-80", "Perkin-Elmer" (модель 427) и "Bruker IFS-113V".

Для измерений прочности и относительного удлинения при разрыве использовали пленочные образцы с длиной рабочей части 25 мм, шириной 2 мм и толщиной 45–50 мкм.

Для исследования свойств ПАЭК и ПАЭС и их металлокомплексных производных были выбраны полимеры, полученные в сопоставимых реакционных условиях. Выделенные после синтеза ПАЭК и ПАЭС представляют собой порошки белого цвета, а их металлокомплексные производные – порошки красного, желтого, зеленого и серого цвета.

Формованием из раствора в хлороформе получали пленки и покрытия, а из расплава – монолитные прессованные образцы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании пленок III и IV или при УФ-облучении наблюдается изменение цвета и потеря растворимости. Частичная потеря растворимости наблюдается после нагревания при 100–120°C. Это обусловлено разложением аренометаллтрикарбонильного комплекса, приводящем к сшиванию полимера. О процессе распада комплекса, сопровождающегося потерей массы, свидетельствуют кривые ТГА (рис. 1), а также данные ИК-спектроскопии.

С помощью ИК-спектроскопии исследовано изменение строения хромсодержащих полимеров IVA ($m = 0.54$), IIIA ($m = 0.20$) и IVB ($m = 0.74$) при нагревании и УФ-облучении.

Пленки указанных полимеров прогревали в вакууме при ступенчатом подъеме температуры через каждые 2 ч на 25–30°C, снимая ИК-спектры после каждой ступени прогревания. Исследование спектров показало, что при температуре выше 205°C происходит полное отщепление металлтрикарбонильной группы. Об этом свидетельствует исчезновение полос 1967 и 1894 cm^{-1} , характерных для CO-групп аренометаллтрикарбонильной группы, а также исчезновение полосы 270 cm^{-1} , характерной для связи металл – аромати-

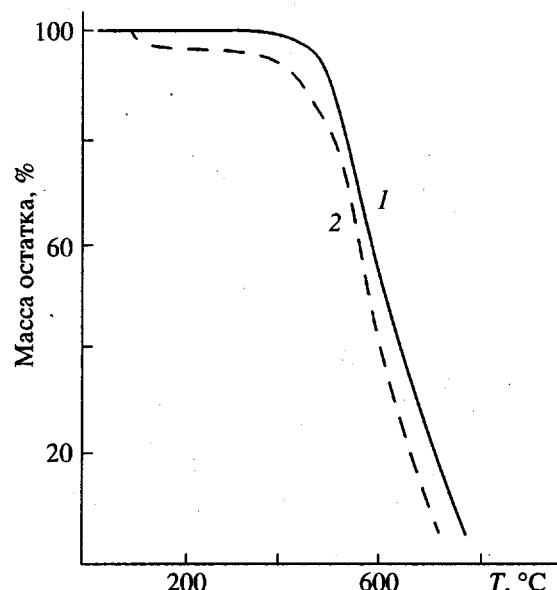


Рис. 1. Кривые ТГА полиариленэфиркетонов на основе гидрохинона (1) и его хромсодержащего производного с $m = 0.05$ (2). Кривые ТГА сняты на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

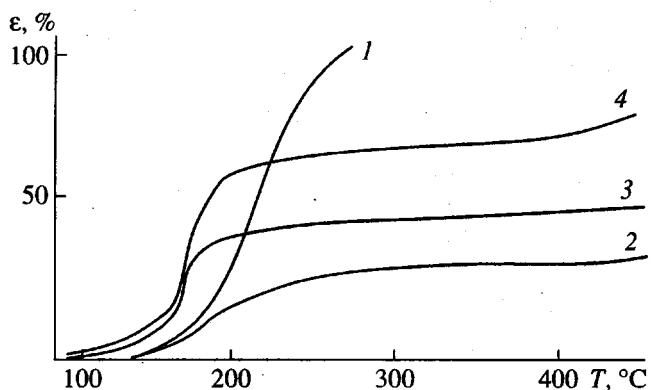
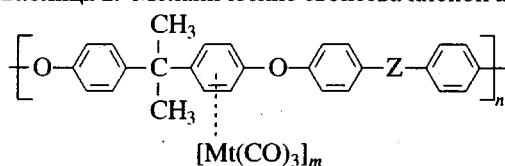


Рис. 2. Термомеханические кривые ПАЭК на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана и его хромсодержащих производных с $m = 0$ (1), 0.05 (2), 0.14 (3) и 0.61 (4).

ческое ядро. Такое изменение строения сопровождается полной потерей растворимости пленок.

Исследование изменения структуры полимера IVA при УФ-облучении пленки показало, что после облучения в течение 30 мин при сохранении растворимости полимера вместо двух полос карбонильных групп аренометаллтрикарбонильного фрагмента (1967 и 1894 cm^{-1}) наблюдается одна полоса с максимумом 1982 cm^{-1} , причем ее интенсивность значительно меньше, чем интенсивность карбонильных полос исходного полимера. При дальнейшем облучении она уменьшается и при облучении в течение 480 мин исчезает. Полоса 1982 cm^{-1} с наибольшей вероятностью принадлежит гексакарбонилхрому, который образуется

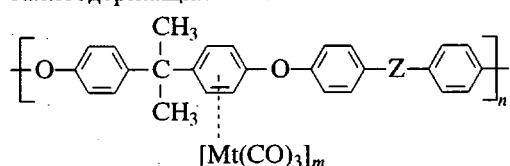
Таблица 1. Механические свойства пленок ароматических простых полиэфиров

Z	m	M	T*, °C	$E \times 10^{-3}$, МПа	$\sigma_{\text{в.з}}^{**}$, МПа	$\varepsilon_{\text{в.з}}^{***}$, %	σ_p , МПа	ε_p , %
CO	0	—	60	2.20	64.4	4.6	67.6	230
CO	0	—	250	1.70	50.2	8.0	72.8	180
CO	0.54	Cr	60	2.60	60.2	5.0	54.0	150
CO	0.54	Cr	250	2.30	78.0	7.3	73.0	9–45
CO	0.66	Mo	60	1.42	54.0	4.6	56.0	200
CO	0.16	W	60	1.47	57.8	5.0	66.7	260
SO ₂	0	—	60	2.00	62.8	5.5	50.0	35
SO ₂	0	—	250	1.50	76.0	8.2	62.0	30
SO ₂	0.20	Cr	60	2.00	63.4	6.0	55.0	30
SO ₂	0.20	Cr	250	1.80	80.8	8.2	68.1	30
SO ₂	0.49	Mo	60	1.64	50.8	5.1	47.2	140
SO ₂	0.04	W	60	1.21	54.2	6.3	49.6	180

* Режим прогревания: 60°C – 8 ч, 250°C – 16 ч.

** $\sigma_{\text{в.з}}$ – предел вынужденной эластичности.

*** $\varepsilon_{\text{в.з}}$ – деформация, при которой напряжение достигает $\sigma_{\text{в.з}}$.

Таблица 2. Зависимость удельного электрического сопротивления ρ_v от температуры* пленок из исходных и металлоконтактирующих ПАЭК и ПАЭС на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана

Полимер			ρ_v , Ом м			$\rho_{v\min}$, Ом м (температура)
Z	m	Mt	20°C	150°C	300°C	
CO	—	—	10^{14}	9×10^{13}	—**	9×10^{13} (150°C)
CO	0.54	Cr	2.4×10^{14}	3×10^8	2×10^7	2×10^7 (300°C)
CO	0.66	Mo	8×10^{13}	3×10^8	4×10^7	10^3 (384°C)
CO	0.16	W	10^{13}	5×10^8	10^6	5×10^5 (330°C)
SO ₂	—	—	2×10^{14}	8×10^{13}	—**	8×10^{13} (150°C)
SO ₂	0.20	Cr	10^{14}	7×10^7	3×10^7	10^7 (368°C)
SO ₂	0.49	Mo	2×10^{14}	10^{10}	10^6	10^6 (300°C)
SO ₂	0.04	W	10^{14}	10^{11}	10^6	10^6 (300°C)

* Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры воспроизводилась при повторном испытании в том же температурном диапазоне.

** Полимеры переходят в вязкотекучее состояние при 300°C.

в результате деструкции аренхромтрикарбонильного комплекса под влиянием УФ-излучения с последующим диспропорционированием хромтрикарбонильных осколков. В результате облучения хромсодержащий полимер полностью теряет растворимость в органических растворителях, и пленка обесцвечивается (интенсивно желтая окраска исчезает и пленка становится бесцветной со слабо зеленоватым оттенком).

При термомеханических испытаниях также не удается в области температуры размягчения полностью исключить химические превращения в полимере, что, по-видимому, отражается на характере термомеханических кривых (рис. 2). Однако прессование образцов при быстром нагреве и охлаждении не приводит к существенным химическим превращениям, полимер сохраняет хорошую текучесть и прекрасно формуется в монолитные образцы.

Наиболее детально были исследованы механические свойства пленок исходных и металлоконтактирующих ПАЭК и ПАЭС. Из табл. 1 видно, что введение металлтрикарбонильной группы в полимерную цепь не ухудшает прочностных свойств полимеров, а дополнительная термообработка приводит к некоторому увеличению прочности на разрыв пленок.

Прессованные образцы металлоконтактирующих ПАЭК и ПАЭС в ряде случаев обладают прекрасными механическими свойствами. Например, хромсодержащий ПАЭК IVA, отпрессованный при 200°C (содержание хрома 2.5%) имеет удельную ударную вязкость выше 100 кДж/м².

Исходные ПАЭК и ПАЭС представляют собой типичные диэлектрики, электрические свойства которых мало изменяются с повышением температуры (табл. 2). Удельное электрическое сопротивление металлоконтактирующих полимеров падает на 6–8 десятичных порядков с повышением температуры до 400°C (при повторном прогревании наблюдается аналогичная зависимость).

Таким образом, по характеру температурной зависимости ρ_v и по самим величинам ρ_v изученные системы обнаруживают поведение, свойственное высокоомным полупроводникам.

Адгезия полученных полимеров к различным металлам была оценена методом "решетки" с использованием термоудара (охлаждение покрытия из полимера на металле до -196°C (в жидком азоте), затем нагревание до 100–250°C, и затем вновь резкое охлаждение до -196°C). Испытания хромсодержащих ароматических простых полиэфиров показали, что они имеют хорошую адгезию к металлам (сталь, медь, алюминий), причем адгезия к алюминию у хромсодержащих ПАЭК и ПАЭС в 3.5 раза выше, чем у исходных полимеров (табл. 3). Полученные данные позволяют высказать предположение о перспективности ПАЭК и

Таблица 3. Определение адгезии по методу "решетки" с использованием термоудара

Полимер	Металлическая "подложка"	Адгезия (%) от исходной при режимах термообработки		
		I	II	III
ПА	Медь	100	100	100
	Сталь	100	100	100
	Алюминий	10	89	93
	Медь	100	100	100
	Сталь	100	100	100
	Алюминий	85	92	95

Примечание. I – охлаждение от 100 до -196°C и нагревание до 100°C; II – то же 200 → -196 → 200°C; III – 250 → -196 → 250°C.

ПАЭС, содержащих аренметаллкарбонилы в полимерной цепи, в качестве покрытий для металлов.

Таким образом, металлоконтактирующие ПАЭК и ПАЭС, синтезированные реакцией между карбонилами металлов VI группы и ПАЭК и ПАЭС, содержащие аренметаллтрикарбонильные фрагменты в полимерной цепи, сохраняют высокую молекулярную массу, растворимость и текучесть расплава, характерные для исходных полимеров, и могут быть переработаны из раствора и расплава в прочные изделия (пленки, покрытия, монолитные образцы) с комплексом полезных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rose J.B. // Chem. Ind. 1968. № 15. 461.
- Hay A.S. // Adv. Polym. Sci. 1967. № 4. 496.
- Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Chem., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
- Jonson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci. A-I. 1967. № 8. P. 2375.
- Plast. Technol. 1981. V. 27. № 3. P. 33.
- Гото Хироси // Коге Дзайре. 1985. Т. 33. № 1. С. 80.
- Rigby R.B. // Polym. News. 1984. V. 9. № 11. P. 325.
- Агадов В.М., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Комарова Л.И., Петровский П.В. М., 1989. С. 24. Деп. в ВИНТИ 30.08.89, № 5644.
- Агадов В.М., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Комарова Л.И., Петровский П.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 1. С. 126.
- Агадов В.М., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Комарова Л.И., Петровский П.В., Тимофеева Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 3.

11. Рухляда Н.Н., Агапов В.М., Магула Т.А., Клинштейн Э.Р., Салазкин С.Н., Сергеев В.А. // Металлоорганическая химия. 1992. Т. 5. № 5. № 3. С. 643.
12. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Нурмухаметов Ф.Н., Слонимский Г.Л., Тартаковский Б.Д. // Механика полимеров. 1975. № 2. С. 340.

The Structure and Properties of Aromatic Polyethers Containing Arenemetall(Cr, Mo, W) Tricarbonyl Fragments

A. A. Askadskii, V. M. Agapov, S. N. Salazkin, L. I. Komarova, V. A. Sergeev,
V. V. Kazantseva, and K. A. Bychko

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—The effect of UV radiation and thermal treatment on the structure and mechanical, electrical, and other properties of aromatic polyethers, including poly(etherketones) and poly(ethersulfones) containing arenemetall ($M = Cr, Mo, W$) tricarbonyl fragments, was studied. It was found that coordination of the polymer chains with a Group VI metal provides the preparation of high-ohmic semiconducting systems (instead of insulators), while retaining good mechanical properties of the materials.