



УДК 543.054:547.466

## Термогравиметрический анализ полимеров с молекулярным отпечатком валина

Семилетова Е.С., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф.,

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Дьяконова О.В., Соколова С.А.

*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 31.07.2012 г.

### Аннотация

В работе исследована термическая имидизация полиаминокислоты и полимера с молекулярным отпечатком на ее основе. Установлено, что процесс дегидратации проходит в три стадии. Полимерная пленка образуется на второй ступени второй стадии, затем подвергается высокотемпературной дегидроциклизации (третья ступень  $T = 453$  К), где проходит процесс отщепления воды с образованием имидных связей, а также удаление остатков растворителя из продукта.

**Ключевые слова:** полиаминокислота, валин, пьезосенсор, дегидратация

In this work the thermal imidisation of polyamidoacid and molecular imprinting polymer on the basis of polyamidoacid was explored. It is established, that the process of dehydration runs in three stages. Polymer film is formed at the second stage of the second phase, and then is subjected to high-temperature dehydrocyclization (third stage  $T=453$  K), where the process of splitting water with the formation of imides bonds, and also the removing of remains of solvent from product occurs.

**Keywords:** polyamidoacid, piezosensor, valine, dehydration

### Введение

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) в настоящее время является одним из перспективных направлений. Это связано с рядом достоинств, которыми они обладают: крайне высокая стабильность, простота получения, сопоставимые с природными рецепторами аффинность и селективность. Кроме того, они устойчивы к физическим и химическим воздействиям, в том числе к нагреванию, органическим растворителям, действию кислот и оснований. Полимеры с молекулярными отпечатками могут быть использованы в качестве сорбентов в различных видах хроматографии, в качестве селективных покрытий сенсоров при решении различных задач фармацевтической промышленности, медицины, химии.

Общая схема их получения включает образование предполимеризационного комплекса между шаблоном и функциональным мономером, основанного на ковалентном или нековалентном взаимодействии их функциональных групп,

полимеризацию, измельчение полученного полимера с последующим удалением темплата многократной экстракцией [1].

Однако при использовании полимеров с молекулярными отпечатками в качестве селективного покрытия в химических сенсорах предпочтительно проводить реакцию полимеризации непосредственно на поверхности сенсора и удалять темплат не разрушая полимер. В связи с этим методом нековалентного импринтинга был получен полимер с молекулярным отпечатком валина на основе частично имидизированной полиаминокислоты.

Материалы на основе полиимидов уже используются в передовых странах в качестве высококачественной изоляции авиационных кабелей и проводов, пазовой изоляции мощных электродвигателей и, особенно в последние годы, в микроэлектронной промышленности.

Несмотря на достаточно большой срок, в течение которого проводятся исследования, количество научных публикаций, касающихся синтеза полиимидов с использованием новых методов и реагентов, изучения механизмов отдельных стадий процесса, исследования свойств получаемых материалов не уменьшается и в настоящее время. Это свидетельствует о незавершенности этих исследований и больших потенциальных возможностях создания на основе полиимидов материалов, оптимально соответствующих требованиям конкретных областей их применения [2].

Целью работы было изучение термической имидизации полиаминокислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора.

## Эксперимент

В работе были синтезированы пленки на основе полиаминокислоты (ПАК) – диангирида 1,2,4,5-бензол-тетракарбонной кислоты и ди(4-амино-) фенилового эфира.

Начальные полиимидные композиции различного состава переходят в полиимиды при 423 – 623 К с протеканием многоступенчатых реакций. Как было показано в работе [3] при 423 – 573 К получают частично имидизированные полиаминокислоты. Наиболее распространенным способом синтеза является двухстадийный метод взаимодействия диангидридов ароматических тетракарбонных кислот с ароматическими диаминами. На первой стадии протекает реакция ацилирования диамина диангидридом тетракарбонной кислоты в полярном растворителе с образованием полиаминокислоты, а на втором – термическая дегидроциклизация (имидизация) ПАК с образованием полиимида (ПИ) [2].

Полимер с молекулярным отпечатком валина (ПМО) получали по методике представленной в работе [4]. Одновременно с ПМО в идентичных условиях (но в отсутствие молекулы-шаблона – валина) получали полимер сравнения. Процесс имидизации ПАК проводили термической обработкой ее раствора нанесенного микро-шпателем на поверхность электрода пьезокварцевого сенсора.

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол  $35^{\circ}25'$ ) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц. Частоту колебаний пьезосенсора измеряли USB-частотомером в режиме "on-line". Погрешность измерения частоты  $\pm 1$  Гц. Имидизацию проводили, плавно повышая температуру от  $20.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  до  $250.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева 3.2 град/мин. Температуру регистрировали в режиме реального времени прибором ТМ-202М с термопарой хромель-капель.

## Обсуждение результатов

Для изучения процесса термической имидизации использован неизотермический метод термического анализа [5, 6]. Как было показано Sauerbrey [7] частота колебаний пьезокварцевого элемента зависит от приложенной массы. Поэтому пьезоэлемент применяли в качестве микровесов.

По термогравиметрическим кривым рассчитывали степень превращения  $\alpha$  и строили зависимости  $\alpha$  от температуры. Участок термогравиметрической кривой в координатах « $\alpha - T$ » имеет S-образный вид. Для более четкого установления температурного интервала и количества десорбированного растворителя использовали зависимость  $-\lg \alpha$  от величины, обратной температуре ( $1/T$ ) представленную на рисунке 1. Для этого через каждые  $10^\circ\text{C}$  определяли потерю массы полимера  $\Delta m$  и относили ее к величине изменения массы образца ( $m$ ) в ходе всего процесса имидизации. Погрешность метода в определении  $\alpha$  составляла не более 10%. Уравнения, характеризующие каждый из линейных участков, представлены в таблице.

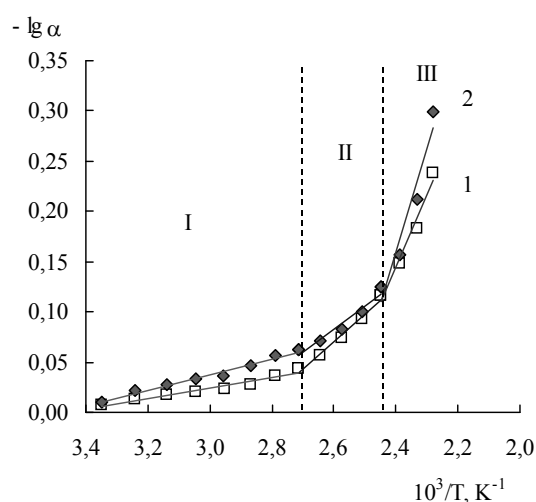


Рис. 1. Зависимости степени превращения  $-\lg \alpha$  от величины, обратной температуре для полимеров на основе частично-имидизированной полиамидокислоты 1 – полимер на основе полиамидокислоты (полимер сравнения); 2 – комплекс полимер – аминокислота валин

Зависимости  $-\lg \alpha$  от ( $1/T$ ) состоят из трех линейных участков, что свидетельствует о ступенчатом выделении растворителя из полимера. На первой стадии синтеза температура в сушильном шкафу повышалась до 353 К где в течении 30 минут из полимера удалялась свободная вода.

На этой стадии процесса имидизации при относительно низких температурах протекают параллельно процессы межцепной и внутрицепной дегидратации. Это происходит до таких глубин превращения, когда в системе еще отсутствуют видимые следы геля и микрогеля [3, 8]. Первая стадия заканчивается образованием некоторого количества микрогеля вследствие сшивки полимерных цепей, и процесс межмолекулярной дегидратации значительно замедляется.

Далее, на второй стадии (II), с повышением температуры вследствие резкого снижения скорости диффузии сшитых макромолекул межцепная дегидратация протекает с малой скоростью, чему препятствует также снижение гибкости цепей из-за их сшивания. При всем этом процесс внутримолекулярной дегидратации

практически не имеет диффузионных ограничений, так как проходит в сетке сформированных циклов с водородными связями. Поэтому вторая стадия может быть охарактеризована как внутримолекулярная дегидратация с образованием имидных циклов в линейных цепях макромолекул.

Таблица 1. Уравнения, характеризующие линейные участки кривой изменения степени превращения  $\alpha$  от величины обратной температуре для полимеров на основе частично имидзированной полиамидокислоты

Полимер	Стадия имидизации	Степень десорбции	$\Delta T \pm 0.1$ , К	Уравнение	$R^2$
ПАК	I	I	298.6–358.6	$y = 0.162 - 0.046 x$	0.97
	II	II	358.6–408.6	$y = 0.685 - 0.236 x$	0.96
		III	408.6–438.6	$y = 1.874 - 0.721 x$	0.98
ПМО-Val	I	I	298.6–358.6	$y = 0.272 - 0.078 x$	0.98
	II	II	358.6–408.6	$y = 0.679 - 0.229 x$	0.94
		III	408.6–438.6	$y = 2.629 - 1.029 x$	0.95

Следует отметить, что для комплексов полимер – аминокислота зависимости  $-\lg \alpha$  от  $(1/T)$  проходят выше, чем для полимера сравнения. В связи с тем, что аминокислота входит в комплекс вместе с растворителем и в процессе термообработки в начале удаляются слабосвязанные с аминокислотой молекулы воды.

На первой и второй стадии параллельно проходят процессы испарения растворителя, а также удаления из полимера воды, образовавшейся в результате реакции имидизации. На второй стадии образуется твердая пленка, которую затем подвергается высокотемпературной дегидроциклизации (третья ступень  $T = 408.6$ – $438.6$  К), где проходит процесс отщепления воды с образованием имидных связей, а также удаление остатков растворителя из продукта [5].

Как было установлено ранее [9], повышение температуры синтеза выше 426 К приводит к преимущественно твердофазному процессу имидизации. При твердофазной имидизации помимо продолжающегося взаимодействия карбоксильных групп и иминогрупп, происходит структурирование полимера. Авторы [10] предполагают, что при высоких температурах связи C – N постоянно разрываются и рекомбинируют. При этом возможной оказывается не только внутримолекулярная, но и межмолекулярная рекомбинация и сшивка [3, 5].

Таким образом, формирование пленки происходит на второй ступени второй стадии, а последующее удаление остатков растворителя и образующейся воды из продукта термической обработки приводит к завершению процесса образования пленки. При дальнейшем увеличении температуры происходит только увеличение степени имидизации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036.*

## Список литературы

1. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998.

2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
3. Дьяконова О.В. Структура и электрохимические свойства частично имидизированных полиамидокислотных мембран: Дисс.... канд. хим. наук. – Воронеж. : ВГУ, 1999. 158 с.
4. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А. и др. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93.
5. Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
6. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
7. Sauerbrey G. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung // Zeitschrift für Physik, 1959. № 155. P. 206.
8. Chomppff A.J. Polymer networks / M. Gordon, T.C. Ward, R.S. Whytncy ; ed. A.J. Chomppff, S. Newman. – N. Y. : Plenum Press., 1974. – 493 p.
9. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 585.
10. Колегов В.И. Влияние побочных реакций на молекулярно-массовые характеристики полиамидокислот // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. А18. № 8. С. 1689.

---

**Семилетова Елена Сергеевна** – студентка кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Зяблов Александр Николаевич** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Дьяконова Ольга Вячеславовна** – доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел. +7(473)253-76-78

**Соколова Светлана Анатольевна** – доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж, тел. +7(473)253-76-78

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., проф. заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел.: +7(473)220-83-62

**Semiletova Elena S.** – student of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Zyablov Alexander N.** – assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh

**Dyakonova Olga V.** - assistant professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

**Sokolova Svetlana A.** - assistant professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

**Selemenev Vladimir F.** – professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh