

УДК 541.64:542.954

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ

© 1996 г. Н. М. Беломоина, А. Л. Русанов, Н. А. Януль, Ю. Э. Кирш

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

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 12.04.95 г.

Термоактивные серосодержащие полифенилхиноксалины синтезированы двумя методами: сульфированием заранее полученных полифенилхиноксалинов или непосредственным синтезом полифенилхиноксалинов из мономеров с одновременным сульфированием образующихся полимеров. В обоих случаях сульфирование проводили в растворе смеси серной кислоты и олеума (4 : 1) при 125°C. Термообработка при 320 - 360°C приводит к образованию сшитых структур. Сульфированные полифенилхиноксалины могут быть переработаны в изделия методом прессования. Из раствора сульфированных полифенилхиноксалинов в ДМФА получены прочные термостабильные пленки, обладающие высокой гидролитической устойчивостью. Показана возможность получения на основе сульфированных полифенилхиноксалинов катионообменных мембран.

Одними из наиболее интересных полигетероариленов являются полифенилхиноксалины (**ПФХ**), отличающиеся высокими термо-, хемо- и гидролитической устойчивостью [1].

ПФХ аморфны [2], что обуславливает их хорошую растворимость в органических растворителях и является причиной относительно низкой температуры их размягчения (250 - 300°C) по сравнению с температурой разложения (500°C) [3].

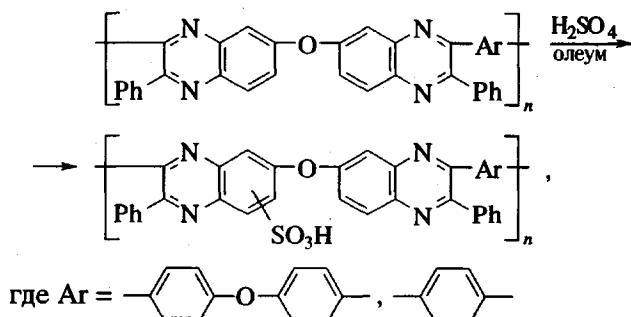
Один из путей повышения теплостойкости полимеров – введение в их макромолекулы реакционноспособных групп, которые при нагревании могут взаимодействовать с образованием “сшитых” структур [4], однако в большинстве случаев введение функциональных групп в макроцепи сопровождается усложнением методов получения мономеров и их удорожанием [5].

Цель настоящего исследования – получение термоактивных серосодержащих растворимых и перерабатываемых ПФХ, способных к образованию “сшитых” структур [6].

Поставленная задача решалась двумя методами: сульфированием заранее синтезированных высокомолекулярных ПФХ или непосредственным синтезом ПФХ из мономеров с одновременным их сульфированием.

ПФХ различного строения получали согласно работе [7].

Сульфирование проводили смесью серная кислота : олеум.



где Ar =

В зависимости от условий реакции (температура, продолжительность и соотношение компонентов сульфирующей смеси) были получены полимеры с содержанием серы от 0.2 до 6.7%. Оптимальными условиями сульфирования ПФХ являются температура 125°C, продолжительность реакции 20 - 40 ч, соотношение серная кислота : олеум (4 : 1).

В ИК-спектрах сульфированных ПФХ (**СПФХ**) присутствует полоса поглощения при 650 см⁻¹, характерная для валентных колебаний группы SO₃H [8]. Некоторые характеристики СПФХ и условия их получения представлены в таблице.

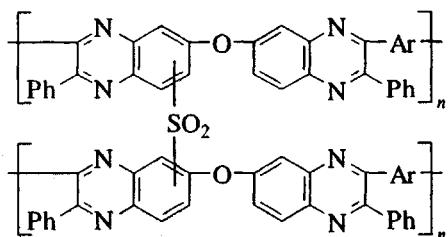
По данным ТГА на воздухе СПФХ теряют 5 - 7% веса при 450°C. В зависимости от глубины сульфирования температуры размягчения лежат в области 250 - 350°C (таблица), т.е. в некоторых случаях она возрастает на 100°C по сравнению с исходными ПФХ [1]. После термической обработки СПФХ при 320 - 360°C в течение 1 ч в токе аргона

Некоторые характеристики термореактивных серосодержащих ПФХ и условия их получения

Поли- мер	—Ar—	Темпера- тура ре- акции, °C	Продолжи- тельность реакции, ч	Содержа- ние се- ры, %	T^* размягч., °C	Свойства пленок при растяжении		Твердость по Бринелю, H_B , кг/см ²
						σ , МПа	ϵ , %	
1		25	25	—	250/250	100	98	20
2	»	50	10	—	250/250	105	85	
3	»	80	10	0.2	260/275			
4	»	100	5	0.1	250/260			
5	»	100	10	1.1	285/340			
6	»	125	20	3.35	325/—	92	69	25
7	»	125	30	4.65	340/—			
8	»	125	40	6.75	360/—	81	14	25
9		50	20	—	280/280	110	120	
10	»	100	10	1.2	315/360			
11	»	125	20	3.4	355/—			

* В числителе температура размягчения сульфирированных ПФХ, в знаменателе температура размягчения этих полимеров, прогретых при 320 - 360°C в течение 1 ч в токе аргона.

теряют свою растворимость. В их ИК-спектрах наблюдается исчезновение полосы 650 см⁻¹ и появление полосы 1130 см⁻¹, характерной для валентных колебаний групп SO₂ [8]. Вероятно, в данных условиях происходит межмолекулярное взаимодействие, что хорошо согласуется с данными результатами работы [9]

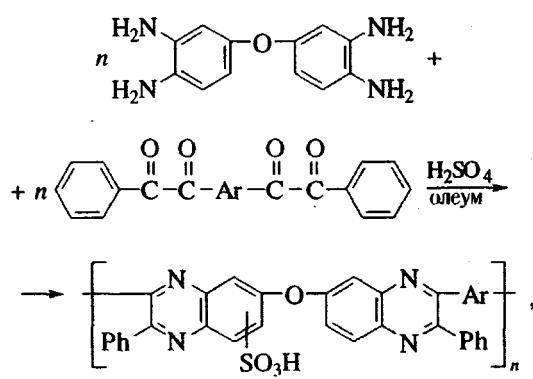


Наряду с образованием сульфонового мостика возможен процесс десульфирования, приводящий к образованию связи Ar—Ar [9].

СПФХ растворимы в N-метил-2-пирролидоне, ДМФА, DMAA, бензиловом спирте, однако не растворимы в хлороформе, что присуще ПФХ [1]. Из растворов полимеров получены прочные пленки ($\sigma = 80 - 100$ МПа). СПФХ были переработаны в изделия методом прессования при температуре 320 - 350°C и давлении 100 МПа; при этом получены изделия с твердостью по Бринелю $H_B = 20 - 25$ кг/мм² и прочностью при растяжении 80 - 90 МПа.

Известно, что реакция образования хиноксанового цикла легко протекает в кислой среде [7, 10]. Поэтому представлялось целесообразным синтезировать термореактивные СПФХ непо-

средственно из мономеров, что, естественно, упрощает технологию их получения, а серная кислота является одновременно растворителем, катализатором процесса и сульфирующим агентом. Синтез полимеров может быть представлен схемой



где Ar = , .

Следует отметить, что образования СПФХ в серной кислоте при комнатной температуре в течение 40 ч не наблюдается. При повышении температуры до 50, 100 и 125°C происходит сульфирование ПФХ, хотя содержание серы и вязкостные характеристики невелики и составляют соответственно: S - 0.7%, $\eta_{sp} = 0.08$ дL/g; S - 0.8%, $\eta_{sp} = 0.25$ дL/g, S - 1.1%, $\eta_{sp} = 0.3$ дL/g. Добавление олеума к серной кислоте через 20 ч после начала проведения реакции существенно не влияет ни на увеличение вязкости образующегося полимера, ни на степень его сульфирования. И только проведение реакции полигетероциклизации при

125°C в течение 25 ч с использованием смеси серная кислота : олеум (4 : 1) в качестве растворителя, катализатора и сульфирующего агента привело к образованию высокомолекулярных полимеров ($\eta_{\text{пр}} = 0.5 - 0.8 \text{ дL/g}$) с содержанием серы от 2 до 4.2%.

В ИК-спектрах таких СПФХ отсутствуют полосы поглощения при 1680 cm^{-1} и в области 3200 - 3400 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний карбонильных групп исходных тетракетонов и аминогрупп исходных тетрааминов соответственно; присутствуют полосы поглощения при 650 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания групп SO_3H [8]. По данным ТГА на воздухе термопротивные СПФХ, полученные непосредственно из мономеров, аналогично полимерам, полученным первым методом, теряют 5 - 7% массы при 450°C. В зависимости от глубины сульфирования температура их размягчения возрастает на 40 - 70°C по отношению к не модифицированным ПФХ [1]. Синтезированные полимеры растворимы в амидных растворителях, что дало возможность получить на их основе прочные пленки ($\epsilon = 20 - 30\%$, $\sigma = 70 - 80 \text{ MPa}$).

Изучение гидролитической устойчивости пленок в автоклаве показало, что они сохраняют свои механические свойства при температуре 250°C и давлении водяных паров 40 атм в течение 600 ч.

Известно, что полимеры с ионогенными группами используют в качестве катионообменных мембран [11]. Основным их недостатком является низкая температура эксплуатации, которая не превышает 100°C. Поэтому мы исследовали ионпроводящие свойства пленок СПФХ. Показано, что они имеют высокую удельную электропроводность в растворах электролитов ($\kappa = 10^{-5} - 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) и высокие числа переноса катионов по сравнению с анионами ($i_+ = 0.85 - 0.99$). Для этих пленок обнаружена также способность к избирательному переносу катионов различных размеров (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+}), нехарактерная для известных промышленных мембран с высокими показателями по электропроводности (например, КМ-40, для которой $i_+ = 0.7 - 0.75$; $\kappa = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [12]. Эти свойства, а также указанные выше высокие прочностные характеристики, термическая и химическая стойкость не только ставят мембранны на основе СПФХ в один ряд с промышленными, но и делают их применение предпочтительным в ряде процессов, идущих в жестких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфирование ПФХ

В трехгорлую колбу с мешалкой помещали 15 г ПФХ, 200 мл смеси серная кислота : олеум и реак-

ционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч для полного растворения полимера (таблица, полимер 6). Затем раствор нагревали при 125°C в течение 20 ч. Густой раствор полимера охлаждали, выливали в 10-кратный избыток дистиллированной воды. Осадок полимера отфильтровывали, тщательно промывали водой до нейтральной реакции, затем промывали спиртом и сушили в вакууме при 100°C в течение 20 ч.

$\eta_{\text{пр}} = 1.75 \text{ дL/g}$ (0.5%-ный раствор полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°C).

Найдено, %: S 3.35.

Для $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{SO}_5$

вычислено, %: S 4.77.

Свойства полимеров представлены в таблице.

Синтез ПФХ с одновременным их сульфированием

В трехгорлую колбу с мешалкой и вводом для аргона загружали 2.3 г (0.001 моля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, 3.74 г (0.001 моля) 1,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензола, 25 мл смеси серная кислота : олеум и реакционную массу нагревали при 125°C в течение 25 ч в токе аргона. Далее реакционную массу охлаждали и выливали в 10-кратный избыток дистиллированной воды. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем спиртом. Сушили полимер в вакууме при 100°C в течение 20 ч.

$\eta_{\text{пр}} = 0.8 \text{ дL/g}$ (0.5%-ный раствор полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°C).

Найдено, %: S 2.0.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$

вычислено, %: S 5.68

Температура размягчения СПФХ 330°C, при 450°C СПФХ терял 5% массы, из него получали пленки с $\sigma = 80 \text{ MPa}$ и $\epsilon = 30\%$.

Аналогично получали СПФХ с использованием 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилоксида в качестве кетонной компоненты.

$\eta_{\text{пр}} = 0.5 \text{ дL/g}$ (0.5% раствор полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°C).

Найдено, %: S 4.22.

Для $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$

вычислено, %: S 4.77.

Температура размягчения СПФХ 320°C, при 450°C СПФХ терял 7% массы, из него получали пленки с $\sigma = 70 \text{ MPa}$ и $\epsilon = 20\%$.

Электропроводность определяли в термостатируемой электроячейке по методике [13].

Числа переноса определяли методом ЭДС с концентрацией электролита 0.1 - 2.0 моль/л по обеим сторонам мембранны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
2. Wrastidlo W.J. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1971. V. 12. № 1. P. 755.
3. Augl J.M. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 8. P. 2043.
4. Hergenrother P.M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 575.
5. Hergenrother P.M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 811.
6. Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Рusanов А.Л., Kirsh Ю.Э., Януль Н.А., Смирнов С.А. Пат. 1819418 Россия // Б. И. 1995. № 14. С. 61.
7. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Берлин А.М., Раубах Х. А. с. 483409 СССР // Б. И. 1975. № 33. С. 80.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 590.
9. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 12. С. 2250.
10. Карякин Н.В., Рабинович И.Б., Сапожников В.П., Камалева Г.П., Кронгауз Е.С., Коршак В.В., Травников А.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 457.
11. Kirsh Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 163.
12. Медведев И.Н., Нефедов Г.З., Смагин В.Н., Кожевников Н.Е., Брауде К.П. Синтез, свойства и применение ионитовых мембран в электродиализе. М.: НИИТЭХим, 1985. Вып. 11. С. 241.
13. Kirsh Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Януль Н.А., Гитис С.С., Смирнов С.А., Тимашев С.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.

Thermoreactive Sulfur-Containing Poly(phenylquinoxaline)s

N. M. Belomoina, A. L. Rusanov, N. A. Yanul', and Yu. E. Kirsh

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

** Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Thermoreactive sulfur-containing poly(phenylquinoxaline)s were synthesized using two approaches: by sulfonation of poly(phenylquinoxaline)s prepared by conventional technique or by the synthesis of poly(phenylquinoxaline)s from monomers directly in the sulfonating medium. In both cases, sulfonation was performed in a sulfuric acid : oleum mixture (4 : 1) at 125°C. Cross-linked structures formed upon thermal treatment of sulfonated polymers at 320 - 360°C. Sulfonated poly(phenylquinoxaline)s can be processed by compression molding. High-strength thermally stable films showing high hydrolytic stability were cast from solution of sulfonated poly(phenylquinoxaline)s in DMF. Sulfonated poly(phenylquinoxaline)s can be used to prepare cation-exchange membranes.