

УДК 541.64.542.954

НОВЫЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИАРИЛЭФИРХИНОКСАЛИНЫ

© 2002 г. М. Л. Кештов*, А. Л. Рusanов*, Л. И. Комарова*,
С. В. Кештова**, Г. Б. Саркисян*, И. А. Ронова*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 06.06.2001 г.
Принята в печать 18.02.2002 г.

Обработкой различных полиарилэфирбензилов 3,4-диаминобензойной кислотой получена серия карбоксилированных полиарилэфирхиноксалинов, охарактеризованных с помощью спектроскопии ИК-фурье и ЯМР ^{13}C . Температуры стеклования, а также термоокислительная стабильность полимеров определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии и ТГА.

Введение карбоксильных групп в макромолекулы полиарилэфирхиноксалинов (**ПАЭХ**) – нового типа конденсационных полимеров с высокими термо-, тепло- и хемостойкостью [1–5] – представляет интерес в связи повышением гидрофильности этих полимеров и с возможностью использования карбоксилированных **ПАЭХ** в качестве разделительных мембранных в электролизерах, а также в топливных элементах.

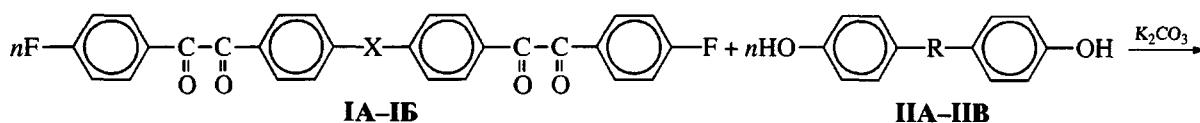
В принципе карбоксилированные **ПАЭХ** могут быть получены как с использованием исходных соединений, содержащих карбоксильные группы, так и введением карбоксильных групп в результате полимераналогичных превращений высокомолекулярных соединений, содержащих соответствующие “заготовки”.

Наши попытки синтезировать карбоксилированные **ПАЭХ** на основе карбоксилсодержащих мономеров не увенчались успехом. Использованию карбоксилсодержащих бисфенолов препятствует тот факт, что электроноакцепторная кар-

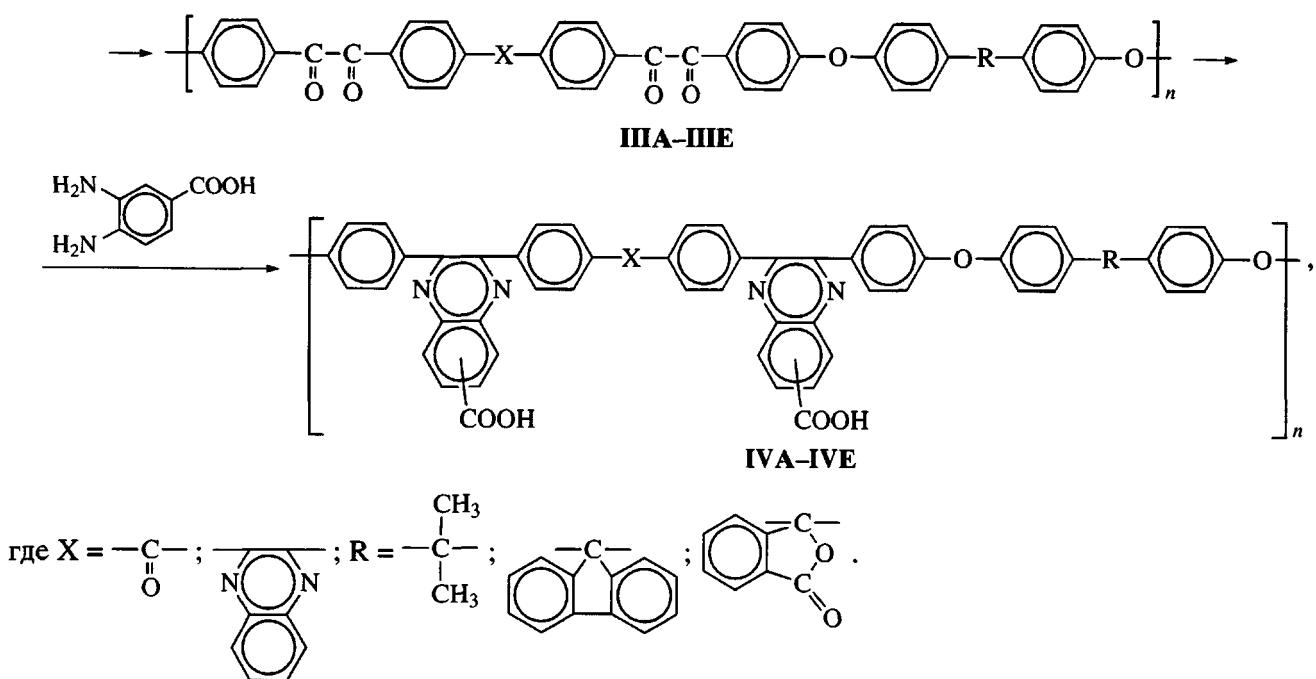
боксильная группаdezактивирует фенольные группы. С другой стороны, применению в реакции поликонденсации дифторорганических соединений, содержащих карбоксихиноксалиновые циклы, препятствует недостаточно эффективная активация атомов фтора хиноксалиновыми фрагментами [1, 5–7].

Как следствие, в качестве метода синтеза карбоксилированных **ПАЭХ** была выбрана реакция, включающая получение простых ароматических полиэфиров, содержащих α -дикетонные группы [2, 3, 5, 8–10] с последующей обработкой этих полимеров 3,4-диаминобензойной кислотой.

Синтез карбоксилированных **ПАЭХ** осуществляли взаимодействием описанных нами ранее [11] дифторароматических соединений **IA** и **IB** с различными бисфенолами с последующим полимераналогичным превращением полиарилбензил-эфиров **ПА-ПЕ** (**ПАБЭ**) под действием 3,4-диаминобензойной кислоты.



E-mail: Kesht@mail.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).



Реакции полимераналогичных превращений осуществляли в среде *m*-крезола при 80°C в течение 60 ч, что приводило к образованию карбоксилированных ПАЭХ с вязкостными характеристиками в пределах 0.61–0.70 дL/g. Как видно из таблицы, карбоксилированные ПАЭХ обнаруживают более высокие значения приведенной вязкости по сравнению с исходными ПАБЭ ($\eta_{\text{пр}} = 0.46$ –0.65 дL/g). Полимеры III показывают превосходную растворимость в хлорированных углеводородах, ТГФ, N-метилпирролидоне и DMAA, в то время как полимеры IV растворяются только в диполярных аprotонных растворителях.

За ходом реакции следили с помощью ИК-фурье спектроскопии по превращению α -дикетонной группы в хиноксалинкарбоксильную по исчезновению полосы $\nu(\text{CO})$ α -дикетонного фрагмента (1670 cm^{-1}) и появлению полос поглощения карбоксильной группы $\nu(\text{CO})$ (1720 cm^{-1}) и $\nu(\text{OH})$ в области 2500 – 3500 cm^{-1} . Строение всех полимеров подтверждены данными спектроскопии ИК-фурье, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C .

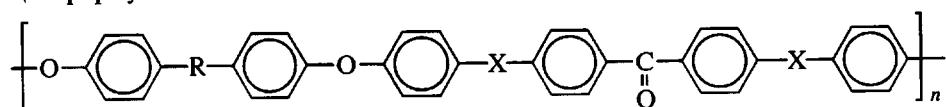
Наличие в полимерах III α -дикетонного фрагмента подтверждают полоса 1670 cm^{-1} на ИК- и сигнал $\delta_c = 196$ м.д. на спектрах ЯМР ^{13}C . Отсутствие указанной полосы и сигнала на спектрах всех полимеров IV свидетельствует о высокой степени превращения α -дикетонных групп в карбоксихиноксалиновые. Появление полос в областях

$\sim 1720 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{CO})$, 2500 – 3500 cm^{-1} (рис. 1б) на ИК- и сигнала $\delta_c = 167$ м.д. (рис. 2б) на спектрах ЯМР ^{13}C полимера IV, являются дополнительным доказательством превращения α -дикетонных групп в карбоксихиноксалиновые.

Термическую и термоокислительную стабильность всех полимеров охарактеризовали с помощью ДСК, ТМА- и ТГА-анализов. Как видно из таблицы, карбоксилированные ПАЭХ имеют более высокие значения температуры стеклования по сравнению с ПАБЭ. Например, полимер IIIA имеет $T_c = 165^\circ\text{C}$, в то время как соответствующий карбоксилированный ПАЭХ IVIA – 235°C . Точно так же ПАБЭ IIIБ имеет $T_c = 210^\circ\text{C}$, а соответствующий карбоксилированный ПАЭХ – 310°C . Более высокие значения T_c карбоксилированных ПАЭХ по сравнению с ПАБЭ IIIA-IIIГ, вероятно, обусловлены сильными водородными связями между протонами COOH и кислородом групп CO, а также увеличением жесткости полимерной цепи в результате замены α -дикетонных групп на хиноксал-2,3-диильные.

Температуры 10%-ной потери массы для ПАБЭ находятся в пределах 400–460 и 495–545°C на воздухе и аргоне соответственно; в случае карбоксилированных ПАЭХ – в интервале 478–555 и 510–608°C на воздухе и в аргоне соответственно. Вопреки литературным данным [12], карбоксилодержащие ПАЭХ обнаруживают более

Некоторые характеристики полиарилбензилэфиров III и карбоксилированных полиариленхиноксалинов IV общей формулы



Поли- мер	-X-	-R-	$\eta_{\text{пр}}$, (<i>m</i> -крезол, 25°C, 0.5%), дL/g	Температура, °C		Свойства пленок	
				Стеклования	10%-ной потери массы (TGA)	σ , МПа	ϵ , %
IIIА			0.65	165	400 495	55.0	45.0
IIIБ			0.50	210	450 510	61.5	8.0
IIIВ			0.50	210	420 510	66.5	30.0
IVA			0.79	275	478 51	50.0	13.0
IVБ			0.64	310	493 520	55.0	3.0
IVВ			0.63	306	505 532	61.0	13.0
IIIГ			0.46	190	410 500	50	3.0
IIIД			0.55	245	460 545	63	3.5
IIIЕ			0.53	240	430 515	72.0	4.5
IVГ			0.61	304	529 612	47	3.0

Таблица. Окончание

Поли- мер	-X-	-R-	$\eta_{\text{пп}}$, (<i>m</i> -крезол, 25°C, 0.5%), дл/г	Температура, °C		Свойства пленок	
				Стеклования	10%-ной потери массы (TGA)	σ , МПа	ϵ , %
IVД			0.69	335	555 608	59	3.0
IVE			0.68	338	539 552	65	3.5

Примечание. В числителе – при нагревании на воздухе, в знаменателе – в аргоне.

высокие значения термостабильности по сравнению с ПАБЭ ША – ШЕ [13], что, видимо, связано с малым относительным содержанием карбоксильных групп, а также большей термостойкостью хиноксалиновых циклов по сравнению с α -дикетонными фрагментами.

Механические свойства пленок ПАБЭ и ПАЭХ, полученных поливом из раствора ДМФА, приведены в таблице. Прочность при растяжении и относительное растяжение при удлинении варьируются в пределах 47–72 МПа, 3–45% соответственно, что типично для обычных термопластов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиарилэфиркарбоксилхиноксалина IVА

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона помещали 0.5 г (0.745 ммоля) полимера ША,

0.227 г (1.491 ммоля) 3,4-диаминобензойной кислоты и 2,5 мл *m*-крезола и перемешивали в течение 10 ч при 80°C. Полученный полимер разбавляли 15 мл хлороформа и высаживали в 100 мл метанола, отфильтровывали, сушили в вакууме в течение 10 ч при 100°C. Полимеры IVБ–IVE синтезировали аналогично.

ИК-фурье и КР-спектры регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 1720X). Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочими частотами 400.13 и 100.61 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{19}F снимали на приборе "Bruker AC-200" с рабочей частотой 188.3 МГц. CCl_3F использовали как внутренний стандарт, CDCl_3 – в качестве растворителя. Динамику термических превращений отслеживали методом ТГА на приборе "Perkin-Elmer" (модель TGA7)



Рис. 1. ИК-фурье спектры полимеров IIIГ (1) и IVГ (2).

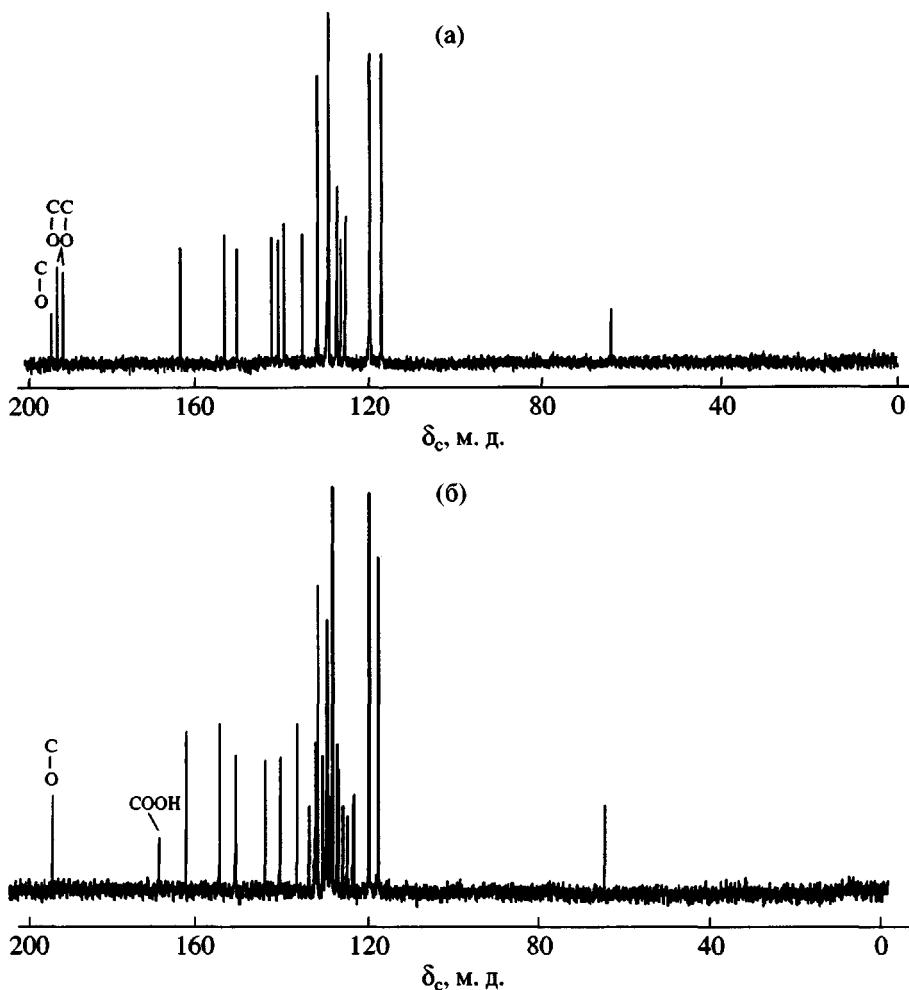


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C полимеров IIIA (а) и IVA (б).

при нагревании со скоростью 10 град/мин и методом ДСК на приборе “Perkin-Elmer” (модель DSC7) при скорости нагревания 20 град/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Саркисян Г.Б., Кештова М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 27.
2. Вахтангишвили Л.В., Лека Т.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Зиновьев С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 790.
3. Brandukova N.E., Vygodskii Ya.S. // J. Polym. Mater. 1994. V. 26. № 1. P. 217.
4. Hedrick J.L., Twieg R.J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 2021.
5. Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
6. Carter K.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6462.
7. Русанов А.Л., Кештова М.Л., Кештова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 623.
8. Carter K.R., Jonsson H., Twieg R.J., Miller R.D., Hedrick J.L. // Am.Chem.Soc. Polym. Prep. 1992. V. 33. № 1. P. 388.
9. Strukelj M., Hamier J., Elce E., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1994. V. 32. № 1. P.193.
10. Русанов А.Л., Кештова М.Л., Кештова С.В., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Микитаев А.К., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. Б.1997. Т. 39. № 9. С.1539.
11. Русанов А.Л., Кештова М.Л., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В. // Изв.РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С.810.
12. Wang F., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. P. 5295.
13. Herbert C.G., Ghassemi H., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym.Chem. 1997. V. 35. № 6. P. 1095.

New Carboxylated Poly(arylesterquinoxalines)

M. L. Keshtov*, A. L. Rusanov*, L. I. Komarova*, S. V. Keshtova**,
G. B. Sarkisyan*, and I. A. Ronova*

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—A number of carboxylated poly(arylesterquinoxalines) were synthesized by treating various poly(arylesterbenzyls) with 3,4-diaminobenzoic acid. The produced polymers were characterized by FTIR and ^{13}C NMR spectroscopy, and their glass transition temperatures and thermooxidative stability were determined by DSC and TGA. It was shown that the glass transition temperatures and temperatures corresponding to the onset of degradation of these polymers are linearly proportional to the number of aromatic nuclei in Kuhn segments.