

УДК 541.64:542.954

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2007 г. Н. М. Беломоина*, А. Л. Русанов*, М. Bruma**

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

** Institute of Macromolecular Chemistry
Allee Ghica Voda, 41 A, 6600 Iasi, Romania

Систематизированы новейшие данные, касающиеся модификации полимеров, содержащих фенилхиноксалиновые циклы, и получения полимерных материалов на их основе. Показано, что создание кремний- и фторсодержащих, а также сульфированных полифенилхиноксалинов позволяет существенно улучшить перерабатываемость полимеров и отдельные эксплуатационные характеристики материалов на их основе.

ВВЕДЕНИЕ

В ряду полигетероариленов (**ПГА**), интенсивно разрабатываемых на протяжении последних десятилетий [1–10], значительное внимание привлекли полифенилхиноксалины (**ПФХ**) [11–15]. Эти полимеры в отличие от большинства ПГА растворимы в зациклизованном виде в ряде органических растворителей (*m*-крезоле, N-метил-2-пирролидоне (**МП**), бензиловом спирте, хлороформе), что снимает необходимость проведения стадии высокотемпературной полициклизации форполимеров; кроме того, указанным полимерам присущи высокие термические и электроизоляционные характеристики [11–15]. В последние годы значительно возрос интерес к ПФХ и другим фенилхиноксалинсодержащим полимерам, модифицированным соответствующим образом, с целью придания им тех или иных свойств, позволяющих расширить области их практического применения.

Для решения этой проблемы наиболее часто привлекались такие подходы, как создание кремнийсодержащих ПФХ, синтез фторсодержащих ПФХ и получение ПФХ с сульфокислотными группами.

Анализу основных достижений в данной области посвящен настоящий обзор.

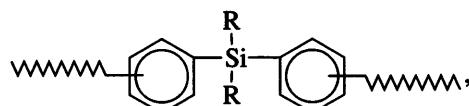
E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПФХ

Введение связей Si–C (например, в виде силариленовых групп) в ароматические полимеры позволяет существенно повысить их растворимость при сохранении высокой термостабильности. Хотя энергии связей C–C и Si–C сопоставимы, можно было ожидать, что введение связей Si–C в ароматические полимеры повысит их термостойкость вследствие поляризованности связи Si–C; последнее объясняется меньшей электрофильностью Si по сравнению с C [16, 17].

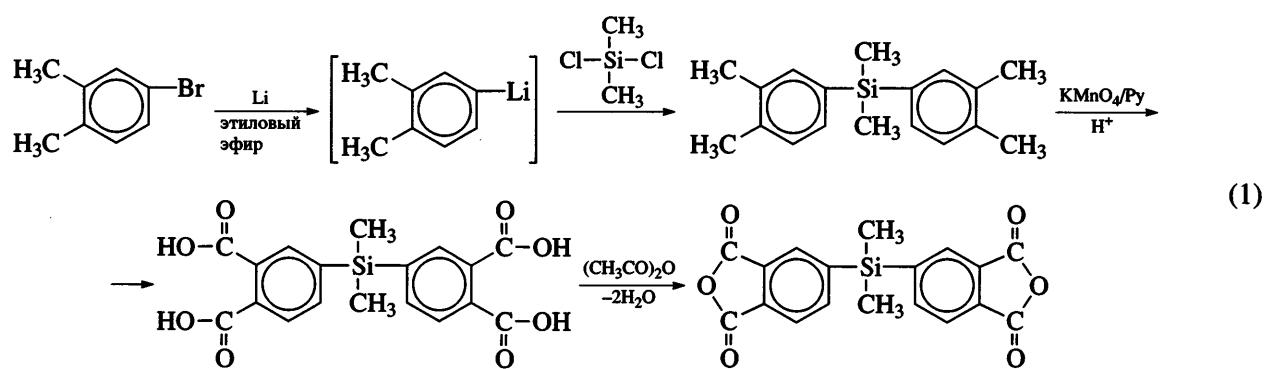
Дополнительным фактором, определяющим интерес к кремнийсодержащим ароматическим полимерам, является потенциальная возможность их использования для получения материалов для электроники и оптоэлектроники – фоторезистов и электролюминесцентных устройств. Вследствие способности Si проявлять при определенных условиях координационное число более четырех, атомы Si, помещенные между соседними ароматическими циклами, образуют σ-π-сопряжение и способствуют транспорту электронов [18].

Фенилхиноксалинсодержащие полимеры, включающие силариленовые группы



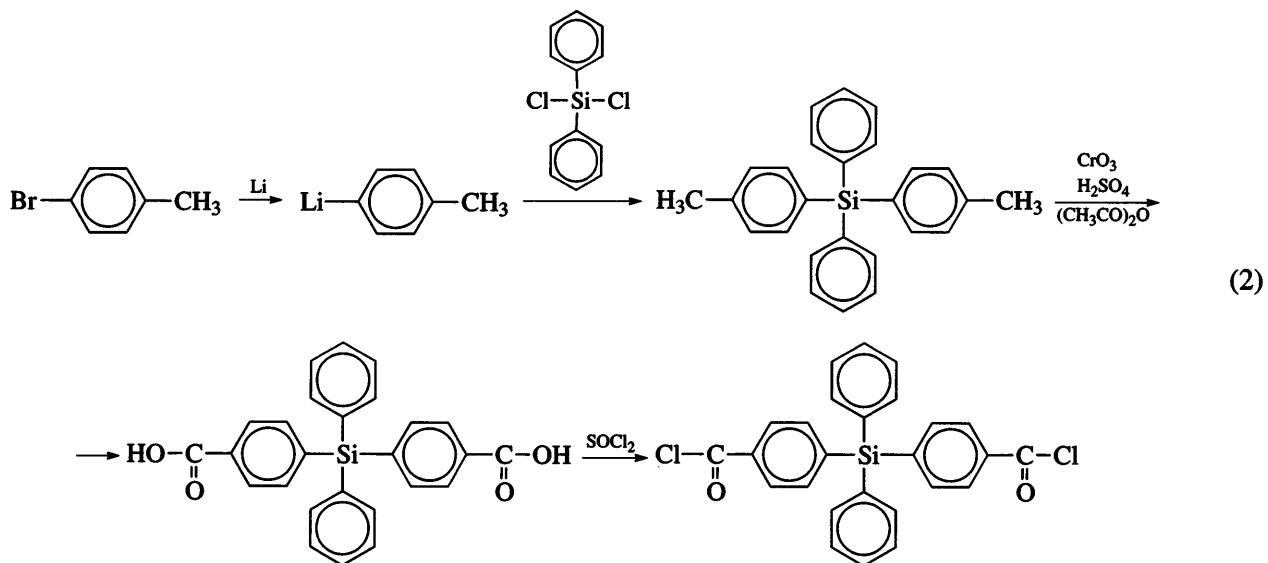
обычно получают поликонденсацией мономеров, по меньшей мере один из которых содержит упомянутую выше группу [19]. Подобные мономеры были синтезированы на основе диметил- и дифенилдихлорсиланов, вводимых во взаимодействие с литийарomaticскими соединениями. Так, диангидрид *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана был получен в результате постадийного синтеза [20, 21], включающего взаимодействие 4-бром-*o*-ксилола с литием; реакцию полученного таким

образом литий-*o*-ксилола с диметилдихлорсиланом, приводящую к *бис*-(3,4-диметилфенил)диметилсилану; окисление последнего до *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана; дегидратацию полученной тетракарбоновой кислоты до соответствующего диангидрида. Эта последовательность реакций, иллюстрируемая схемой (1), приводила к целевому ангидриду высокой степени чистоты.



Близкая последовательность реакций, а именно, обработка *n*-бромтолуола литием; взаимодействие полученного таким путем *n*-толиллития с дифенилдихлорсиланом, приводящее к *бис*-(*n*-толил)дифенилсилану; окисление *бис*-(*n*-толилди-

фенил)силана до *бис*-(*n*-карбоксифенил)дифенилсилана, а также обработка полученной дикарбоновой кислоты тионилхлоридом, приводила к образованию дихлорангидрида *бис*-(*n*-карбоксифенил)дифенилсилана [22, 23]

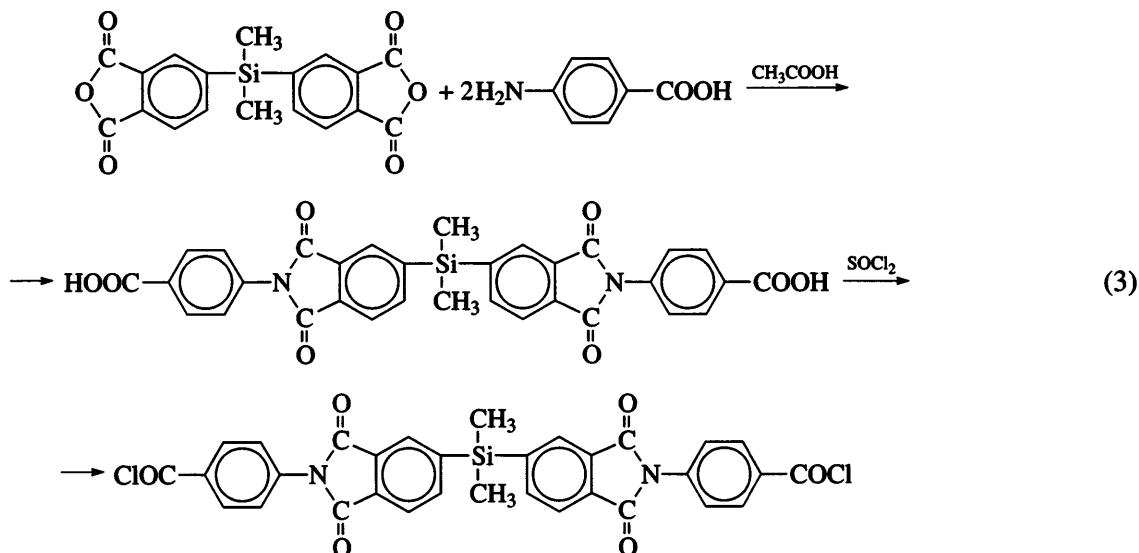


Дихлорангидрид еще одной кремнийсодержащей дикарбоновой кислоты с имидными цик-

лами был получен взаимодействием диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана с

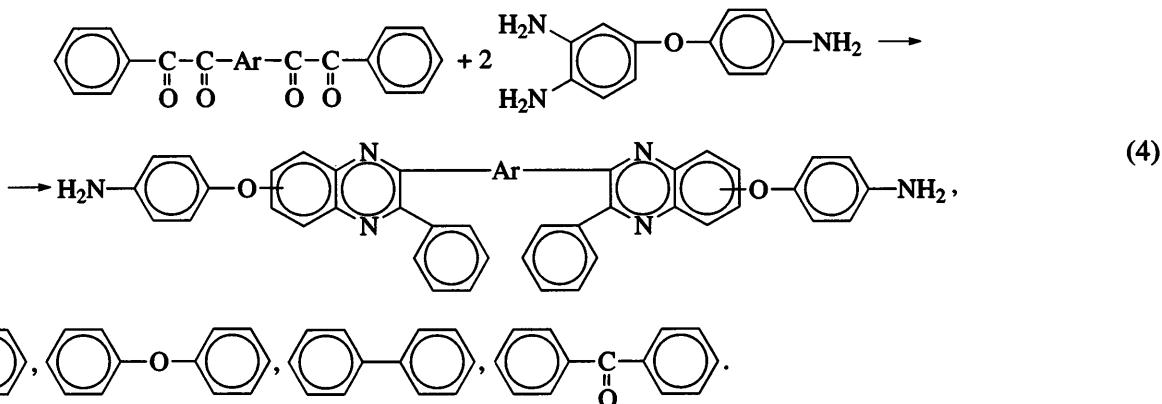
двукратным мольным количеством *n*-аминобензойной кислоты и последующей обработкой об-

разующейся дикарбоновой кислоты тионилхлоридом [24]



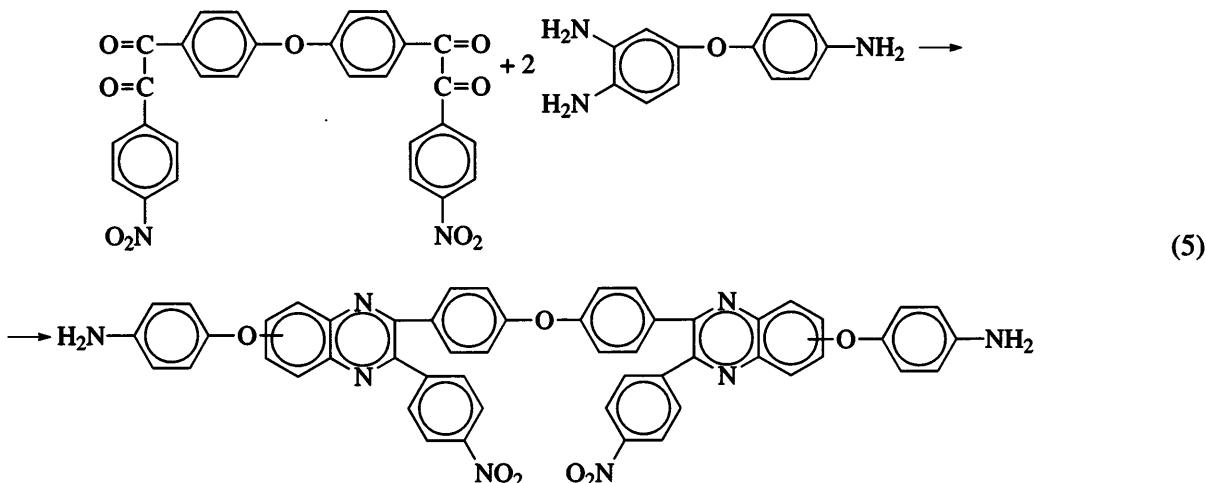
Для получения фенилхиноксалинсодержащих полимеров на основе перечисленных кремнийсодержащих кислотных мономеров был осуществлен синтез различных типов фенилхиноксалинсодержащих диаминов. Так, диаминофенилхиноксалины, содержащие ароматические радикалы между фенилхиноксалиновыми

циклами, получены взаимодействием различных бис- α -дикетонов – 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенила, 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилоксида и 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензофенона с двукратным мольным количеством 3,4,4'-триаминодифенилоксида [25, 26]:



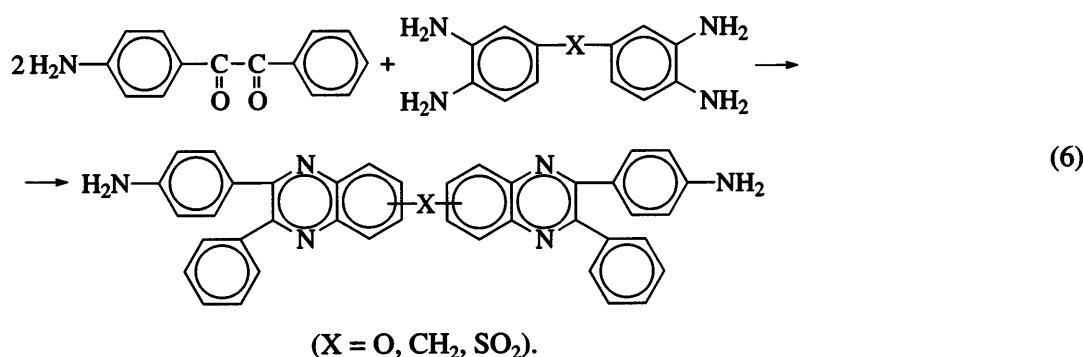
Синтез диаминофенилхиноксалина, содержащего нитрогруппу в фенильных заместителях, был проведен взаимодействием 4,4'-бис-(*n*-нитро-

фенилглиоксалил)дифенилоксида с двукратным мольным количеством 3,4,4'-триаминодифенилоксида [27]



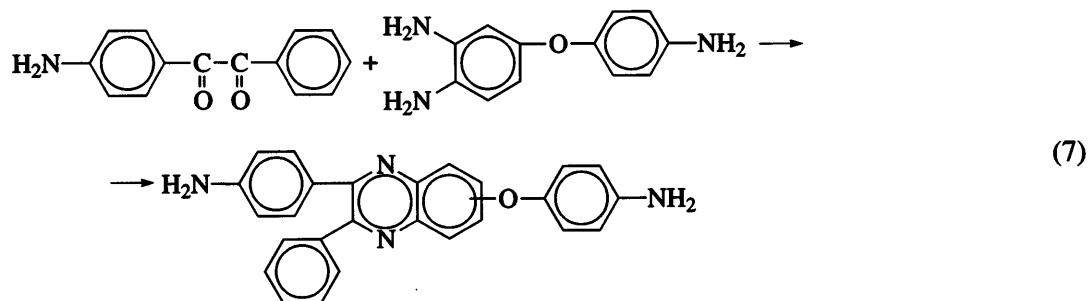
Диаминофенилхиноксалины, содержащие простые эфирные, метиленовые или сульфоновые группы между двумя хиноксалиновыми циклами, были получены взаимодействием различных *bis-o*-фенилендиаминов – 3,3',4,4'-тет-

рааминофенилоксида, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона – с двукратным мольным количеством *n*-аминобензила в кипящем этаноле [28]:



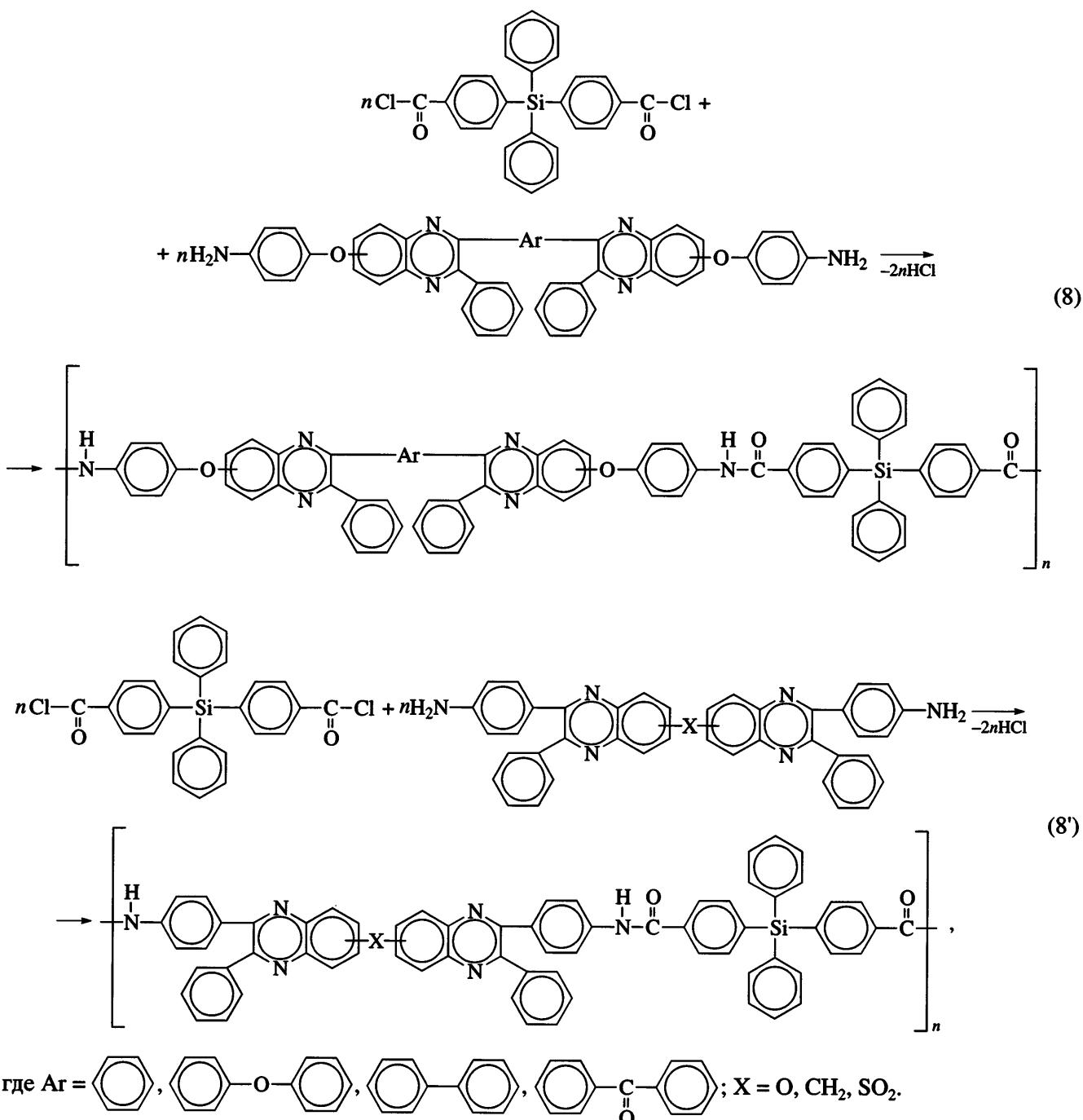
Наконец, диаминофенилхиноксалин, содержащий лишь один фенилхиноксалиновый цикл, был синтези-

рован взаимодействием 3,4,4'-триаминодифенилоксида с *n*-аминобензилом [29, 30] в соответствии со схемой



Взаимодействием диаминов, содержащих фенилхиноксалиновые циклы, с дихлорангидридом *bis-(n*

карбоксифенил)дифенилсилана были получены кремнийсодержащие полифенилхиноксалинамиды [31–35]



Полимеры синтезировали с помощью метода низкотемпературной (-10°C) поликонденсации в среде МП. Реакции полиамида протекали гомогенно и приводили к образованию высокомолекулярных полимеров. Структура полимеров была подтверждена данными ИК-спектроскопии, в частности, наличием максимумов поглощения при 1430 , 1120 и 730 – 700 cm^{-1} , характерных для фенилсилиановых групп. Кроме того, в спектрах

всех полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 1350 и 1315 cm^{-1} , относящиеся к хиноксалиновым циклам. Наконец, в спектрах полимеров имеются широкие полосы поглощения при 3450 и 3350 cm^{-1} и 1680 – 1660 cm^{-1} , соответствующие колебаниям NH и C=O амидных связей.

Типичный ИК-спектр полиамида, содержащего фенилхиноксалиновые и дифенилсилильные группы, приведен на рис. 1.

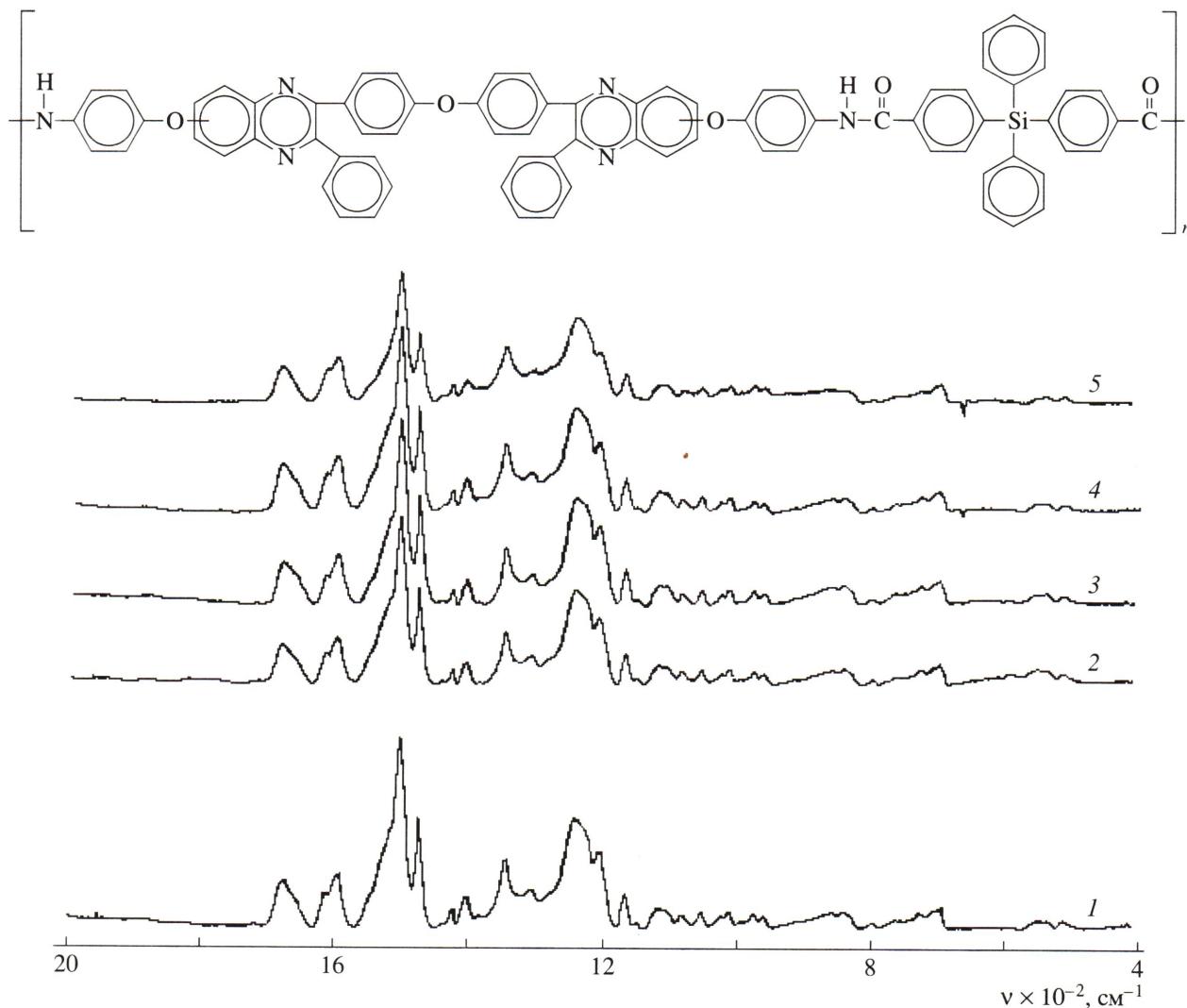


Рис. 1. ИК-спектр пленки из кремнийсодержащего полифенилхиноксалинамида. 1 – до термической обработки, 2–5 – после обработки при 250 (2), 300 (3), 350 (4) и 400°C (5).

Данные полимеры в большинстве своем растворимы в полярных амидных растворителях – МП, ДМФА, ДМАА, а также в ТГФ и CHCl_3 . Хорошая растворимость полимеров объясняется наличием в них фенилхиноксалиновых циклов и дифенилсилильных групп.

Молекулярное моделирование подобных полимеров показало, что они далеки от жесткого линейно-цепного строения, характерного для ароматических полиимидов, полиоксадиазолов и других гетероциклических полимеров. Типичная модель молекулы полиамида, содержащего фенилхиноксалиновые и дифенилсилильные группы, представлена на рис. 2 [24]. “Рыхлая” упаковка полимеров позволяет растворителям легко

диффундировать вглубь полимера, облегчая и ускоряя его растворение.

Высокие ММ и хорошая растворимость синтезированных полимеров определили возможность получения на их основе прочных и эластичных пленок (табл. 1). Термические и электрофизические характеристики некоторых пленок приведены в табл. 2. Пленки полимеров нанометровой толщины, нанесенные на силиконовую поверхность, были исследованы методом ACM [24]. Согласно данным ACM, полученные пленки компактны, гомогенны и практически бездефектны. Они обладают сильной адгезией к кремнию и могут применяться в микроэлектронике.

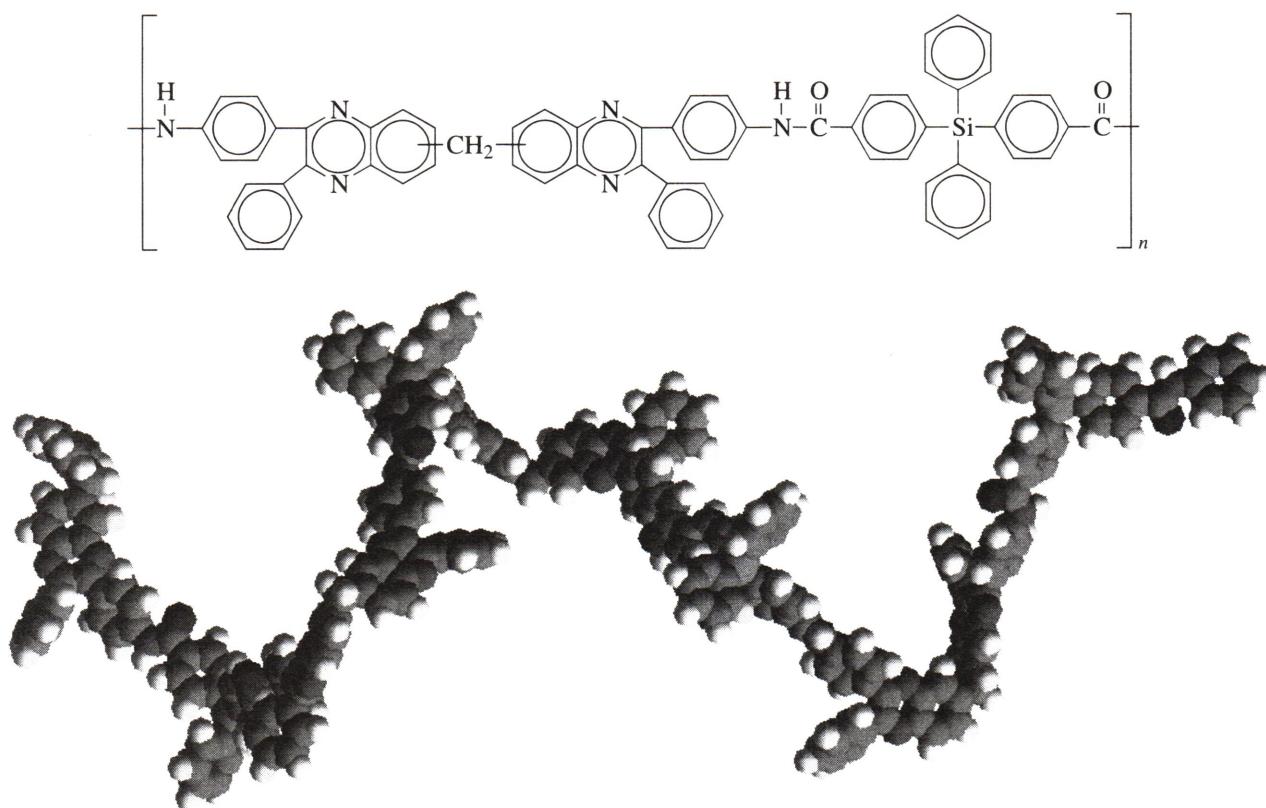


Рис. 2. Модель молекулы кремнийсодержащего полифенилхиноксилиамида.

Взаимодействием фенилхиноксилиамидов с диангидридом бис-(3,4-ди-карбоксифенил)диметилсилана были синте-

зированы диметилсилосодержащие полимииды с фенилхиноксилиновыми циклами [21, 24]:

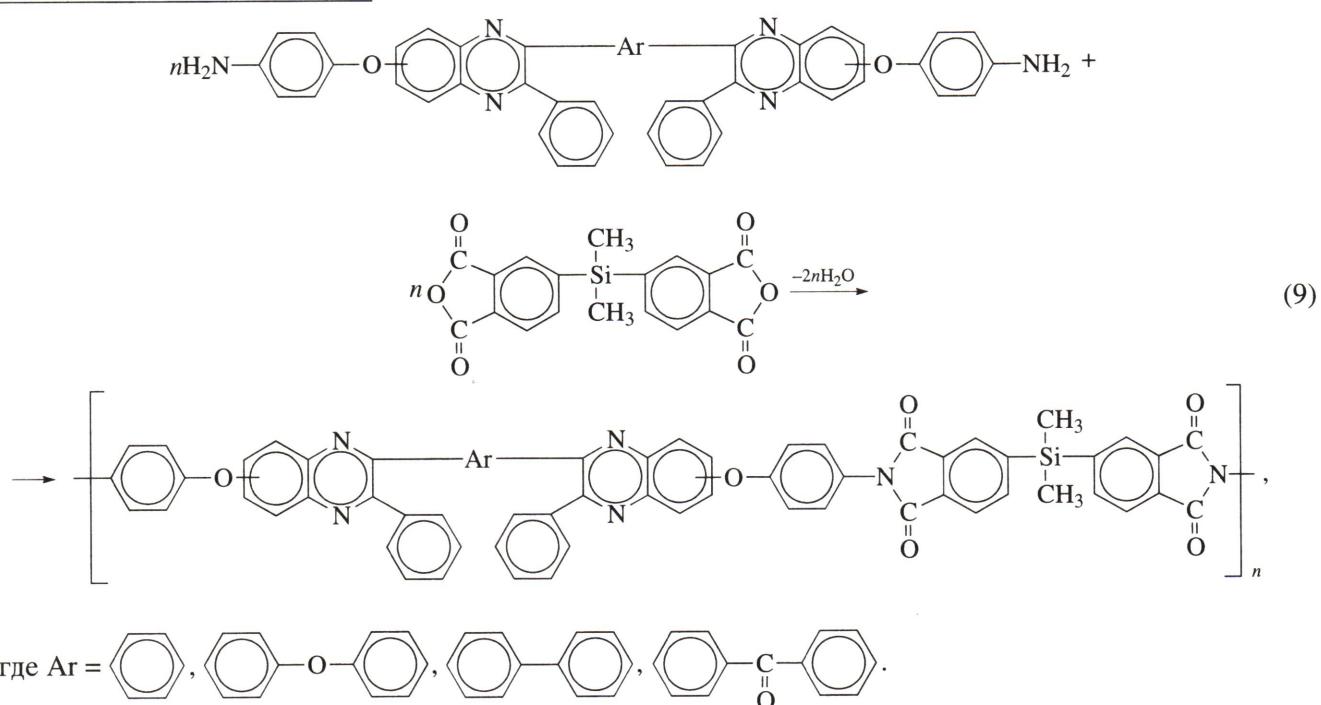
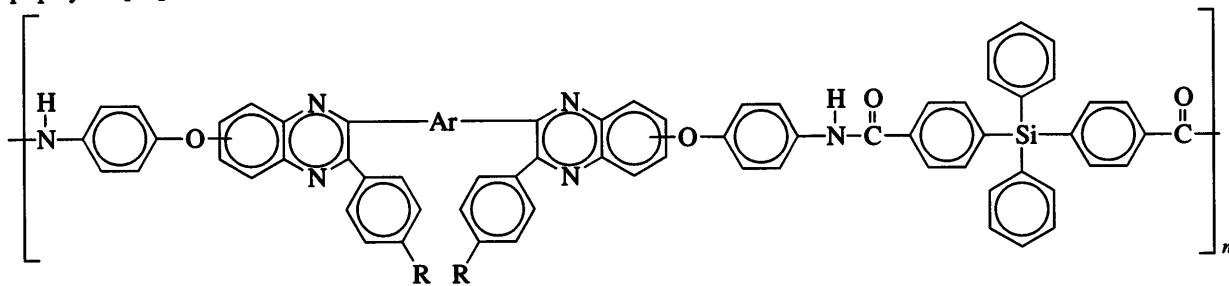
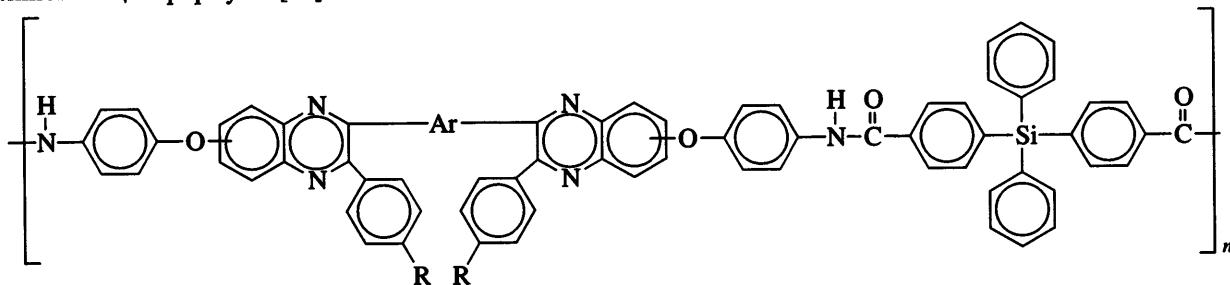


Таблица 1. Механические свойства пленок на основе кремнийсодержащих полифенилхиноксалинамидов общей формулы [31]



Ar	R	Разрывное удлинение, %	Разрывная прочность, МПа	Разрывной модуль, МПа
	H	38	101	386
	H	61	100	180
	NO ₂	26	74	297

Таблица 2. Термические и электрофизические характеристики кремнийсодержащих полiamидофенилхиноксалинов общей формулы [31]



Ar	R	Температура, °C		Диэлектрическая постоянная ε
		стеклования	5%-ной потери массы	
	H	253	455	3.48
	H	255	460	3.49

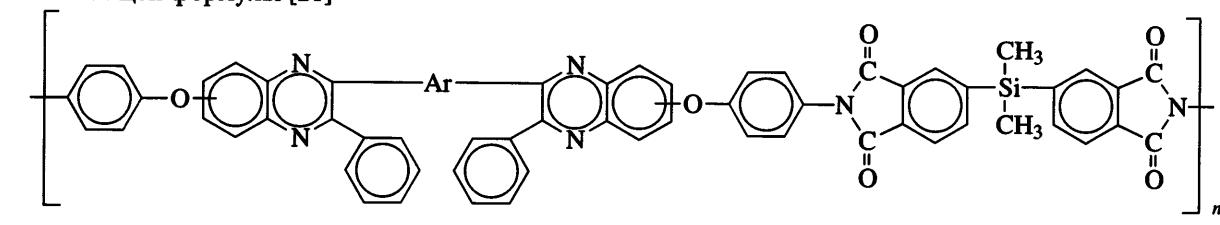
Эти полиимиды получены высокотемпературной полициклоцендсацией в среде МП без выделения форполимерных полiamидокислот; процессы их синтеза завершились за 2–3 ч при 180–190°C.

Строение полимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии, и, в частности, наличием в

спектрах максимумов поглощения в области 1240 и 810 cm⁻¹, характерных для групп Si—CH₃.

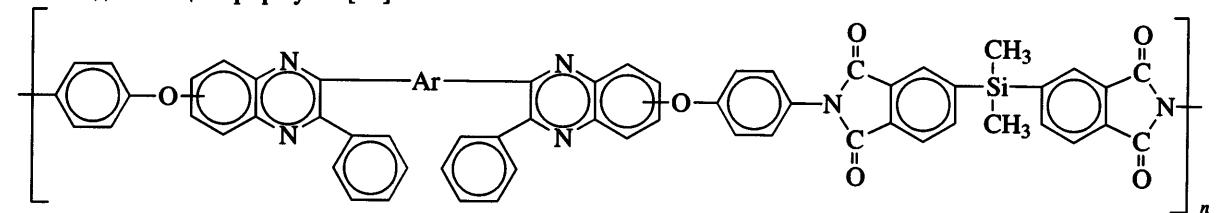
Все синтезированные полимеры хорошо растворимы в полярных амидных растворителях – МП, ДМФА, ДМАА. Из растворов полимеров получены прочные эластичные пленки, термические и электрофизические характеристики которых представлены в табл. 3.

Таблица 3. Термические и электрофизические характеристики кремнийсодержащих полииимидафенилхиноксалинов общей формулы [21]



Ar	Температура, °C		Диэлектрическая постоянная ε
	стеклования	5%-ной потери массы	
	265	485	2.94
	266	492	2.97

Таблица 4. Максимумы спектров УФ-поглощения и флуоресценции кремнийсодержащих полифенилхиноксалинимидов общей формулы [21]



Ar	УФ-поглощение, нм		Флуоресценция, нм	
	раствор	пленка	раствор	пленка
	374	374	415	425
	369	374	420	425
	374	380	420	425
	363	372	420	425

Исследование спектральных характеристик кремнийсодержащих полифенилхиноксалинимидов показало (табл. 4, рис. 3), что все полимеры демонстрируют голубую флуоресценцию в растворах; максимумы поглощения этих полимеров в растворах находятся в интервале 363–374 нм, а в пленках – 372–380 нм. Максимумы флуоресценции в растворах лежат в области 415–420 нм, а в пленках – 425 нм. Интенсивность флуоресценции

для большинства полимеров примерно равна и составляет $\sim 4000 \text{ с}^{-1}$; исключением является полимер, содержащий бензофеноновый фрагмент, интенсивность флуоресценции которого на порядок ниже, чем у других полимеров, что связано с “тущением” флуоресценции карбонильной группой. Потенциально данные полимеры могут найти применение при создании устройств с голубой эмиссией.

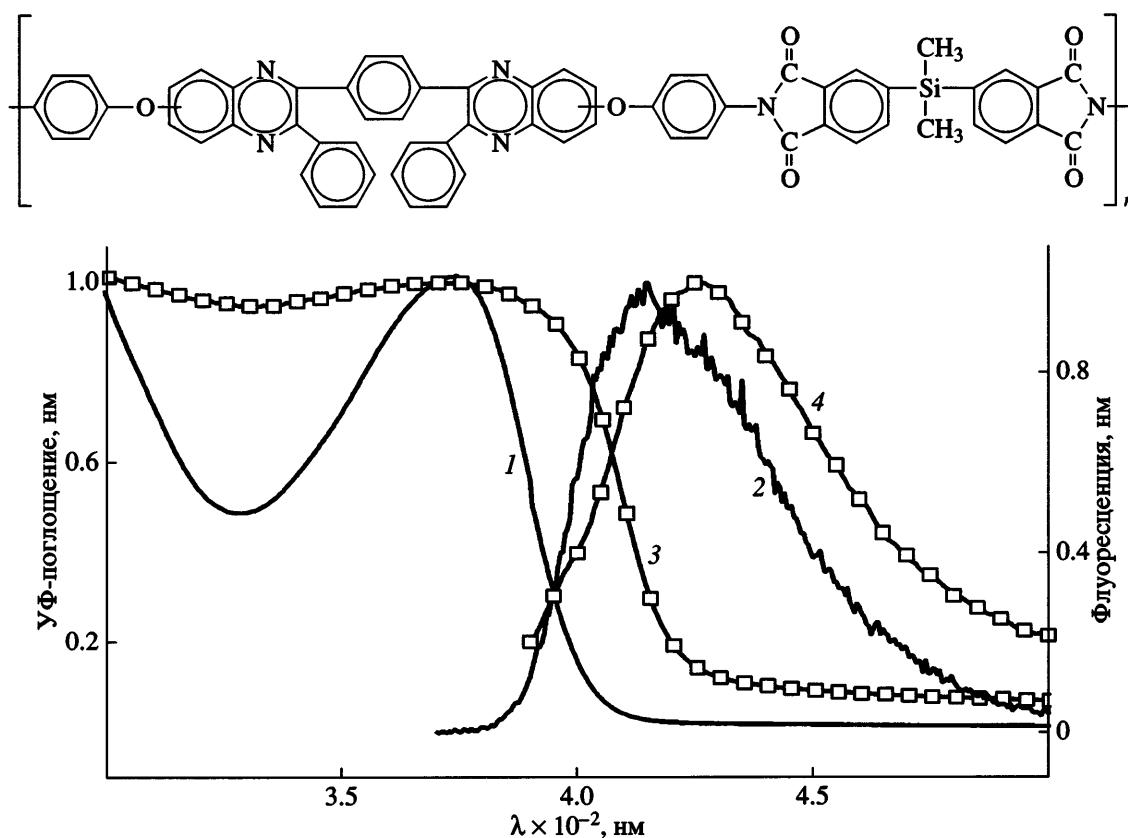
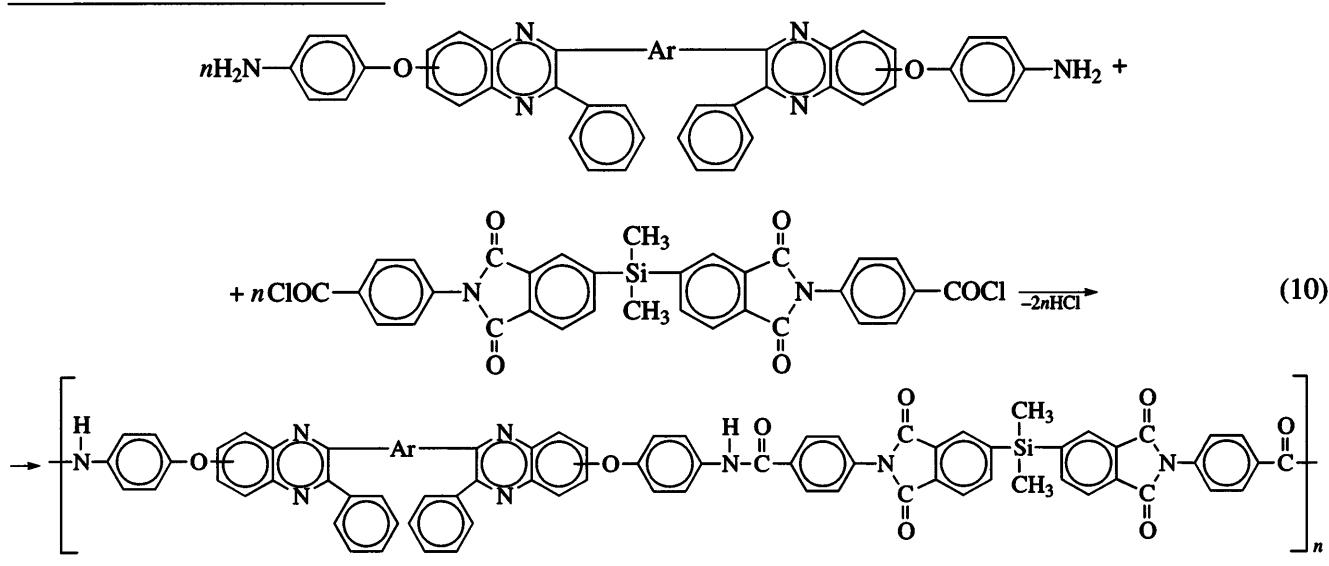


Рис. 3. Спектры УФ-поглощения и флуоресценции полифенилхиноксалинамида. 1, 2 – раствор, 3, 4 – пленка.

Кремнийсодержащие полифенилхиноксалинамидиоимиды были получены взаимодействием

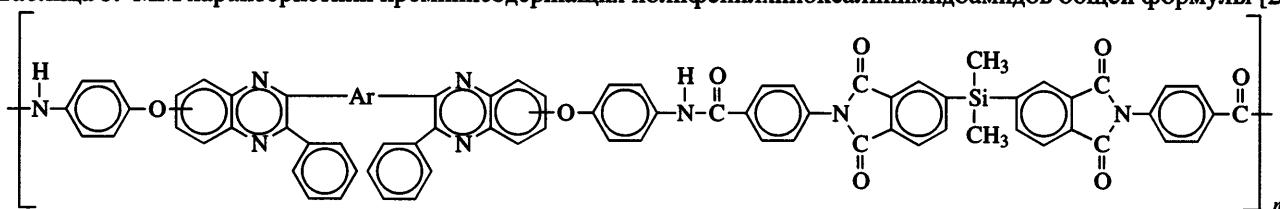
дихлорангидрида бисимиддикарбоновой кислоты, синтезированной согласно схеме (3), с диаминами, содержащими фенилхиноксалиновые циклы [24, 36]:



Полимеры синтезировали методом низкотемпературной реакции поликонденсации в среде

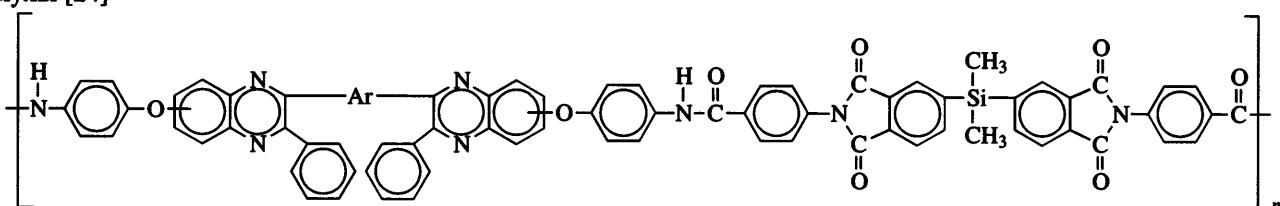
МП. Все они растворимы в МП, ДМФА, ДМАА, а некоторые из них в ТГФ и хлороформе. Для них

Таблица 5. ММ характеристики кремнийсодержащих полифенилхиноксалинимидоамилов общей формулы [24]



Ar	$\eta_{\text{пог}}$ (МП, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
	0.4	3.7	2.0	1.8
	0.88	7.4	3.9	1.9
	0.38	5.4	3.0	1.8
	0.58	5.1	2.5	2.0

Таблица 6. Термические характеристики кремнийсодержащих полифенилхиноксалинамидоимидов общей формулы [24]



Ar	Температура, °C	
	стеклования	5%-ной потери массы
	280	452
	278	466

характерны умеренные вязкостные характеристики ($\eta_{\text{нор}} = 0.38\text{--}0.88 \text{ дL/g}$), соответствующие $M_w = (3.7\text{--}7.4) \times 10^4$ и $M_n = (2.0\text{--}3.9) \times 10^4$ (табл. 5). Из растворов полимеров получены прочные и эластичные пленки, термические характеристики которых приведены в табл. 6.

[37], однако в последние десятилетия фторсодержащие полимеры привлекают все большее внимание исследователей, работающих над созданием материалов с низкой диэлектрической проницаемостью [38, 39] для нужд современной электроники и микроэлектроники.

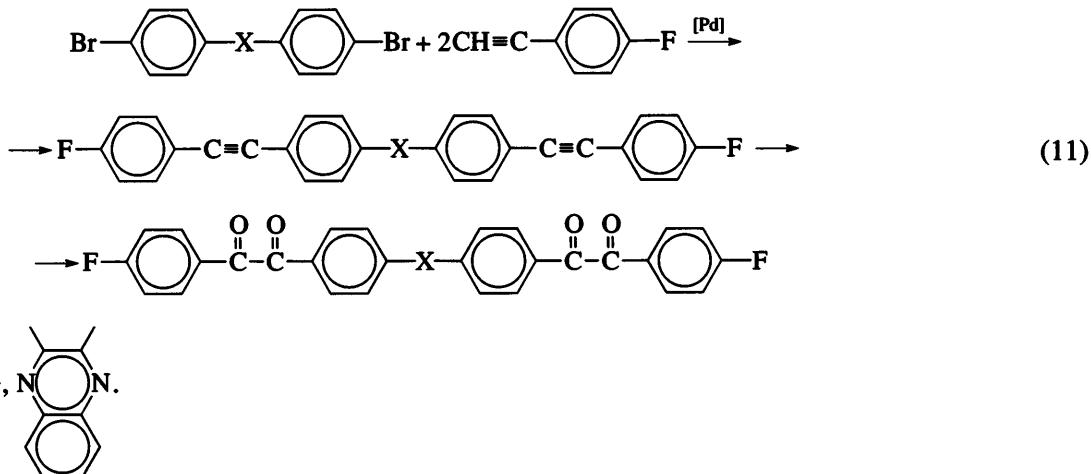
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПФХ

Обычно введением фтора в различные полимеры достигается улучшение их растворимости, повышение огнестойкости, улучшение цветности

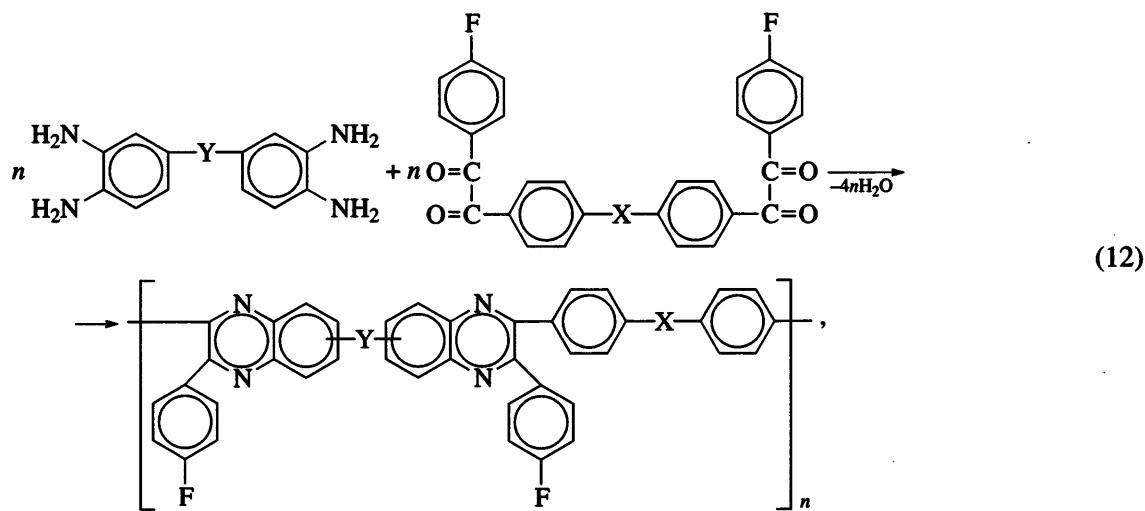
Поли-4-фторфенилхиноксалины (**ПФФХ**) [40] синтезированы взаимодействием *бис*-(4-фторфенилглиоксалил)ариленов с *бис*-*o*-фенилендиаминами. Исходные *бис*-(4-фторфенилглиоксалил)арилены были получены в две стадии, вклю-

чающие взаимодействие дигалоидариленов с 4-фторфенилацетиленом [41] с использованием реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания [42–

45] и последующее окисление *bis*-(4-фторфенилглиоксалилэтинилен)ариленов [41]:



ПФФХ синтезировали следующим образом [40]:



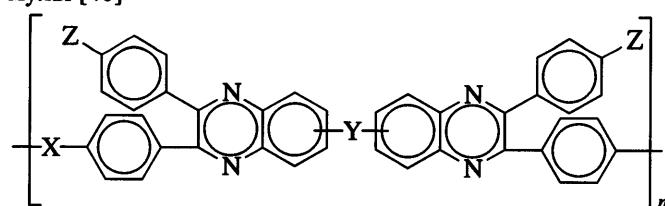
где $-X- = -C=O-N$; $Y = -, O, CH_2, SO_2$.

Синтез ПФФХ проводили в *m*-крезоле при максимальной температуре 120°C; в результате были получены полимеры, растворимые не только в хлороформе и фенольных растворителях, но и в МП. Некоторые характеристики ПФФХ представлены в табл. 7, в которой для сравнения приведены характеристики соответствующих ПФХ, свободных от фтора [46, 47]. Как следует из этих

данных, фторсодержащие и свободные от фтора ПФХ с карбонильными “мостиками” обладают более высокими вязкостными характеристиками, и, следовательно, более высокими ММ, нежели аналогичные полимеры с хиноксал-2,3-диильными группами.

Сравнение кислородных индексов полимеров показало, что введение фтора повышает указан-

Таблица 7. Некоторые характеристики поли-4-фторфенилхиноксалинов и полифенилхиноксалинов общей формулы [40]

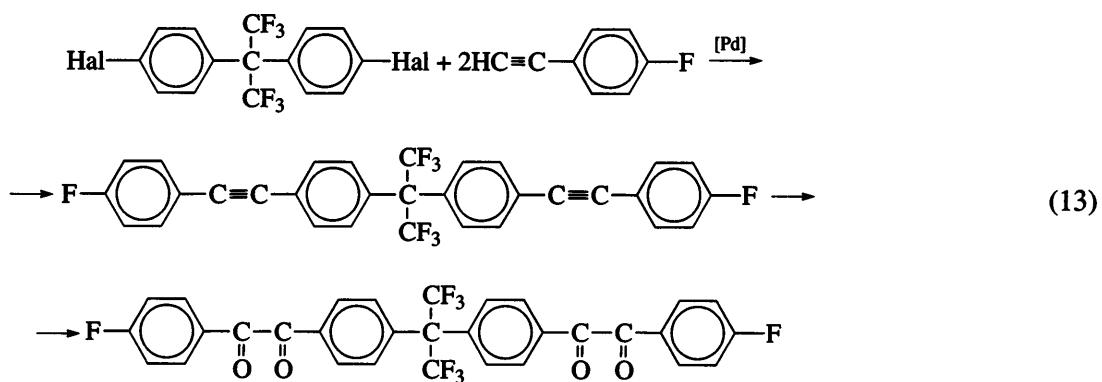


-X-	Y	Z	$\eta_{\text{прив}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	Temperatura, °C		Механические свойства пленок (25°C)	
				размягчения	10%-ной потери массы (TGA, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	σ , МПа	ϵ , %
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \\ \text{=O} \end{array}$	—	F	1.20	320	500	80.5	82.0
	O	F	1.15	280	500	84.5	132.0
	CH ₂	F	1.15	265	475	67.5	122.0
	SO ₂	F	1.20	310	500	64.5	15.0
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	—	F	0.35	350	540	—	—
	O	F	0.50	315	500	—	—
	CH ₂	F	0.40	305	490	—	—
	SO ₂	F	0.35	345	520	—	—
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \\ \text{=O} \end{array}$	—	H	1.05	320	530	90.0	30
	O	H	1.65	280	500	67.0	40
	CH ₂	H	1.60	270	480	64.0	47
	SO ₂	H	0.78	300	450	65.0	10
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	—	H	0.52	355	550	—	—
	O	H	0.42	315	530	—	—
	CH ₂	H	0.52	305	490	—	—
	SO ₂	H	0.53	335	520	—	—

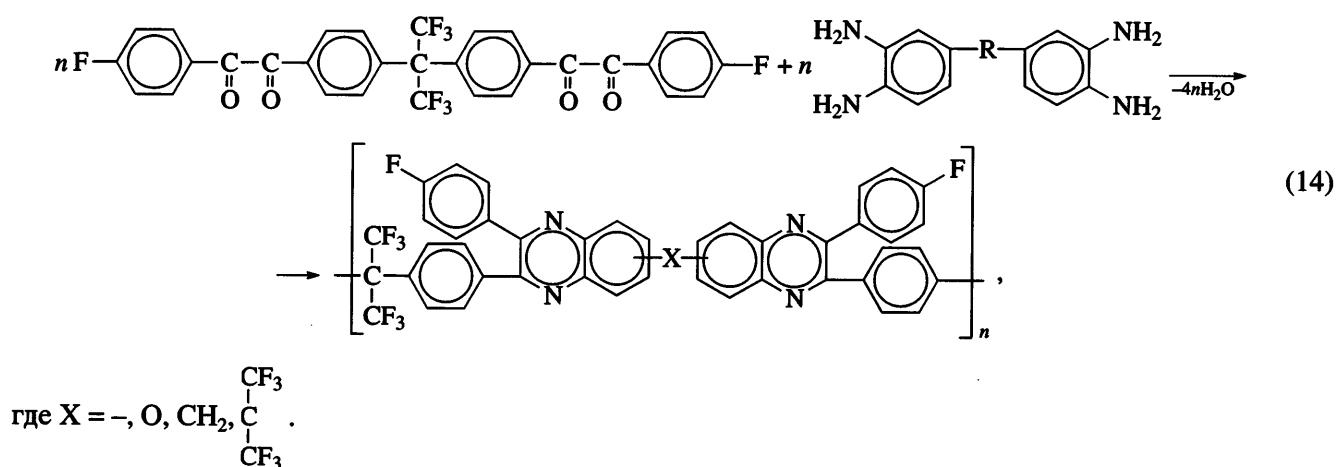
ный параметр ПФХ от 40–41 до 48–49, что согласуется с имеющимися представлениями о влиянии атомов галоидов на огнестойкость полимеров [48–50].

Кроме того, по термическим характеристикам (T_c и $T_{\text{дестр}}$) ПФХ и не содержащие фтора полимеры мало отличаются друг от друга. Очень незначительные различия были обнаружены и при сравнении диэлектрических постоянных этих полимеров: ϵ при относительной влажности 50% для

ПФХ составляет 2.80–2.90, а для ПФФХ – 2.78–2.88. Таким образом, введение двух атомов фтора на элементарное звено ПФХ недостаточно для достижения низких диэлектрических постоянных. Как следствие, был осуществлен синтез ПФХ, содержащих фтор как в фенильных заместителях, так и в виде гексафторизопропиленовых групп [51]. В качестве исходного соединения использован 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[4-фторфенилглиоксалил(*n*-фенилен)]пропан, полученный по схеме [52]



Взаимодействием этого соединения с рядом бис-*o*-фенилендиаминов с применением высокотемпературной полициклоконденсации синтезирован ряд фторсодержащих ПФХ [51]:



Фторсодержащие ПФХ получали в *m*-крезоле при максимальной температуре 120°C; все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с относительно высокими значениями вязкости растворов ($\eta_{\text{приж}} = 0.48$ –0.54 дL/g) и $M_w = (5.7$ – $4.2) \times 10^4$, $M_n = (3.1$ – $1.9) \times 10^4$ (метод ГПХ).

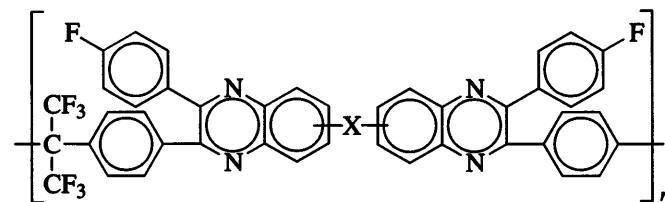
Согласно данным РСА, фторсодержащие ПФХ аморфны, что, по-видимому, связано с их “изомерной разнозвенностью” и наличием гексафтормолицидных групп [53, 54]. Это предопределяет хорошую растворимость полимеров не только в хлороформе и фенольных растворителях, но и в МП, ДМФА, ДМАА, ТГФ.

Некоторые характеристики фторсодержащих ПФХ представлены в табл. 8. Видно, что температура стеклования этих полимеров составляет 272–329°C; согласно данным динамического ТГА

($\Delta T = 10$ град/мин), полимеры теряют 10% массы при 570–590°C на воздухе и при 574–601°C в аргоне. Из растворов полимеров в хлороформе были получены пленки, исследование диэлектрических постоянных которых показало, что наименьшая ϵ (2.60) присуща полимерам на основе 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[(3,4-диаминофенил)]пропана, а наибольшая (2.78) – полимеру на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида.

Наряду с понижением диэлектрических постоянных введение атомов фтора в ПФХ определяет возможность использования их в различных полимераналогичных превращениях. Поскольку хиноксалиновый цикл является активатором атомов фтора [55, 56], последние легко вступают в реакции ароматического замещения под действием различных нуклеофилов.

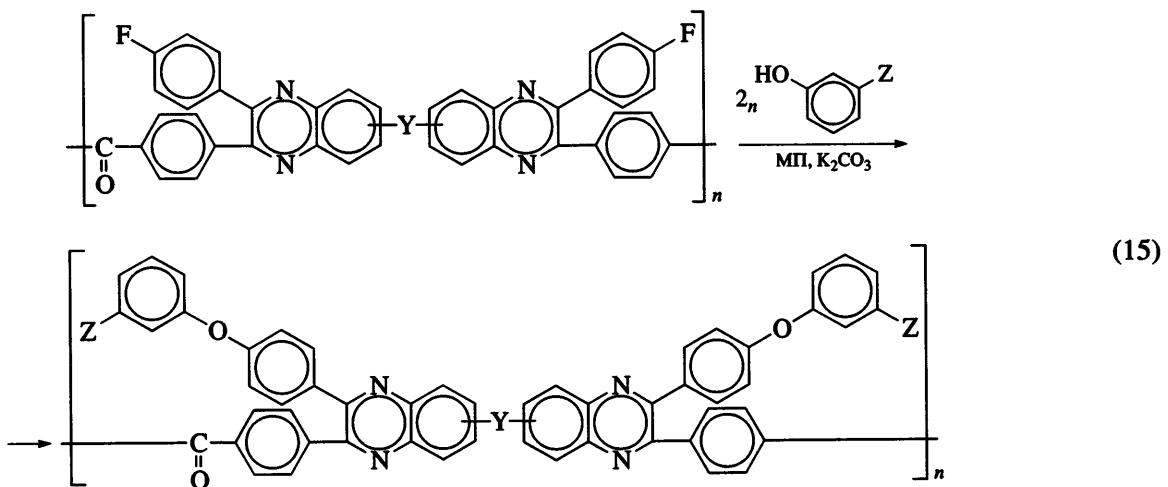
Таблица 8. Некоторые характеристики фторсодержащих полифенилхиноксалинов общего формулы [51]



X	$\eta_{\text{прив}} (m\text{-крезол}, 25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	Temperatura, °C		
				стеклования	10%-ной потери массы (TGA, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	
					воздух	аргон
-	0.54	56.8	31.6	329	585	595
CH ₂	0.49	47.2	23.4	272	570	574
O	0.48	42.2	19.5	287	578	590
CF ₃ C CF ₃	0.52	47.1	21.2	302	590	601

В частности, ПФФХ были введены в реакции взаимодействия с фенолом и *m*-крезолом, в ре-

зультате чего получены полихиноксалины, содержащие диарилэфирные заместители [57, 58]

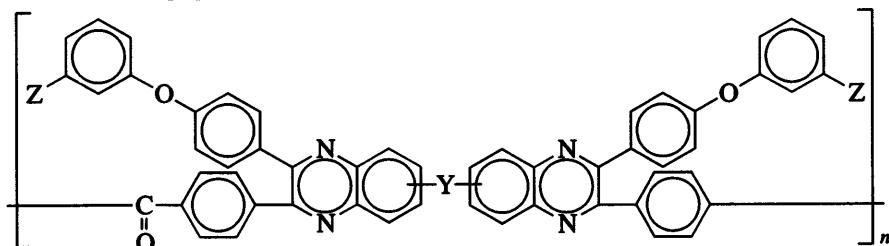


(Z = H, CH₃; Y = -, O, CH₂, SO₂).

Реакции нуклеофильного замещения осуществляли в МП при 180°C в течение 20 ч. Все они протекали гомогенно и приводили к образованию полифенилхиноксалинов, содержащих диарилэфирные заместители на-

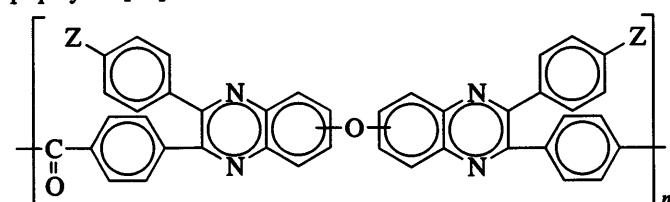
ряду с остаточными атомами фтора. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, степень замещения составляла 65–75%. Некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 9.

Таблица 9. Некоторые характеристики полифенилхиноксалинов, содержащих диарилэфирные группы, отвечающие общей формуле [58]



Y	Z	$\eta_{\text{прив}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	Temperatura, °C		Механические свойства пленок (25°C)	
			размягчения	10%-ной потери массы (TGA, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	σ , МПа	ϵ , %
-	H	1.42	265	510	67.0	21.0
O	H	1.20	230	520	54.0	19.5
CH ₂	H	0.92	225	500	55.0	16.0
SO ₂	H	0.75	255	500	55.0	5.0
O	CH ₃	1.02	245	480	57.0	20.5

Таблица 10. Сравнительные характеристики незамещенного и замещенных полифенилхиноксалинов общей формулы [58]

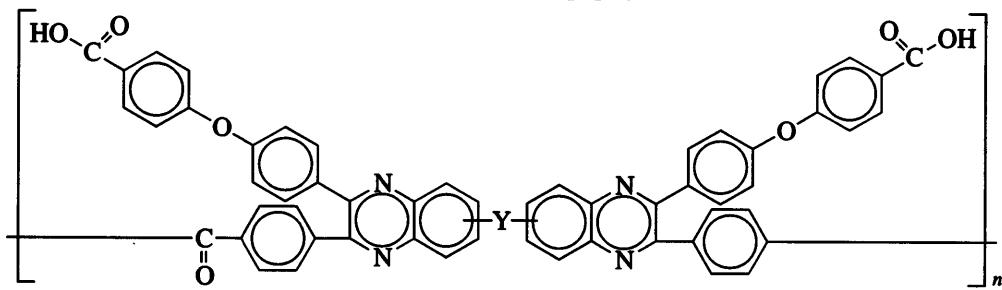


Z	$\eta_{\text{прив}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	Диэлектрическая постоянная ϵ (расчет)	Temperatura, °C		Механические свойства пленок (25°C)	
			размягчения	10%-ной потери массы (TGA, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	σ , МПа	ϵ , %
H	1.30	3.39	260	500	67.0	21.0
F	1.15	3.35	280	500	54.0	19.5
-O-C ₆ H ₄ -	1.20	3.23	235	470	55.0	16.0
-O-C ₆ H ₄ -CH ₃	1.05	3.23	245	480	55.0	5.0

В табл. 10 сравниваются свойства ПФХ, ПФФХ, поли-4-феноксифенилхиноксалина и поли-4-*m*-крезилоксифенилхиноксалина [57, 58]. Видно, что диарилоксидзамещенные полихинок-

силины сочетают высокие термические характеристики с пониженными по сравнению с незамещенными ПФХ и поли-4-фторфенилхиноксалинами диэлектрическими постоянными.

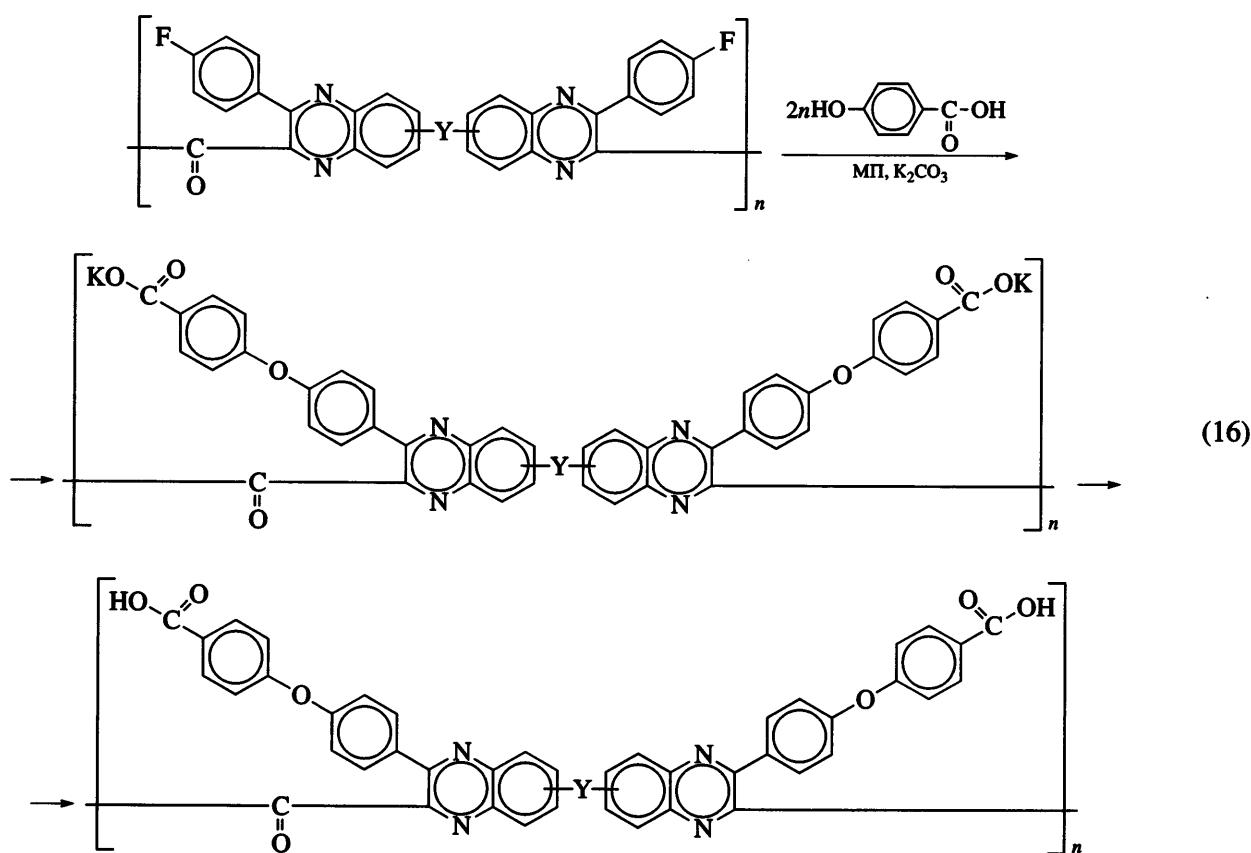
Таблица 11. Некоторые характеристики и растворимость полифенилхиноксалинов, содержащих 4-*n*-карбокси-феноксидные заместители, отвечающих общей формуле [58]



Y	$\eta_{\text{прив.}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	Растворимость				
		<i>m</i> -крезол	МП	CF_3COOH	CHCl_3	H_2SO_4
-	1.46	p	p	p	н.р	p
O	1.32	p	p	p	н.р	p
CH_2	1.39	p	p	p	н.р	p
SO_2	1.40	p	p	p	н.р	p

При замене фенола и *m*-крезола (схема (15)) на *n*-оксибензойную кислоту были синтезированы

ПФХ, содержащие 4-*n*-карбоксифеноксидные заместители [58]:

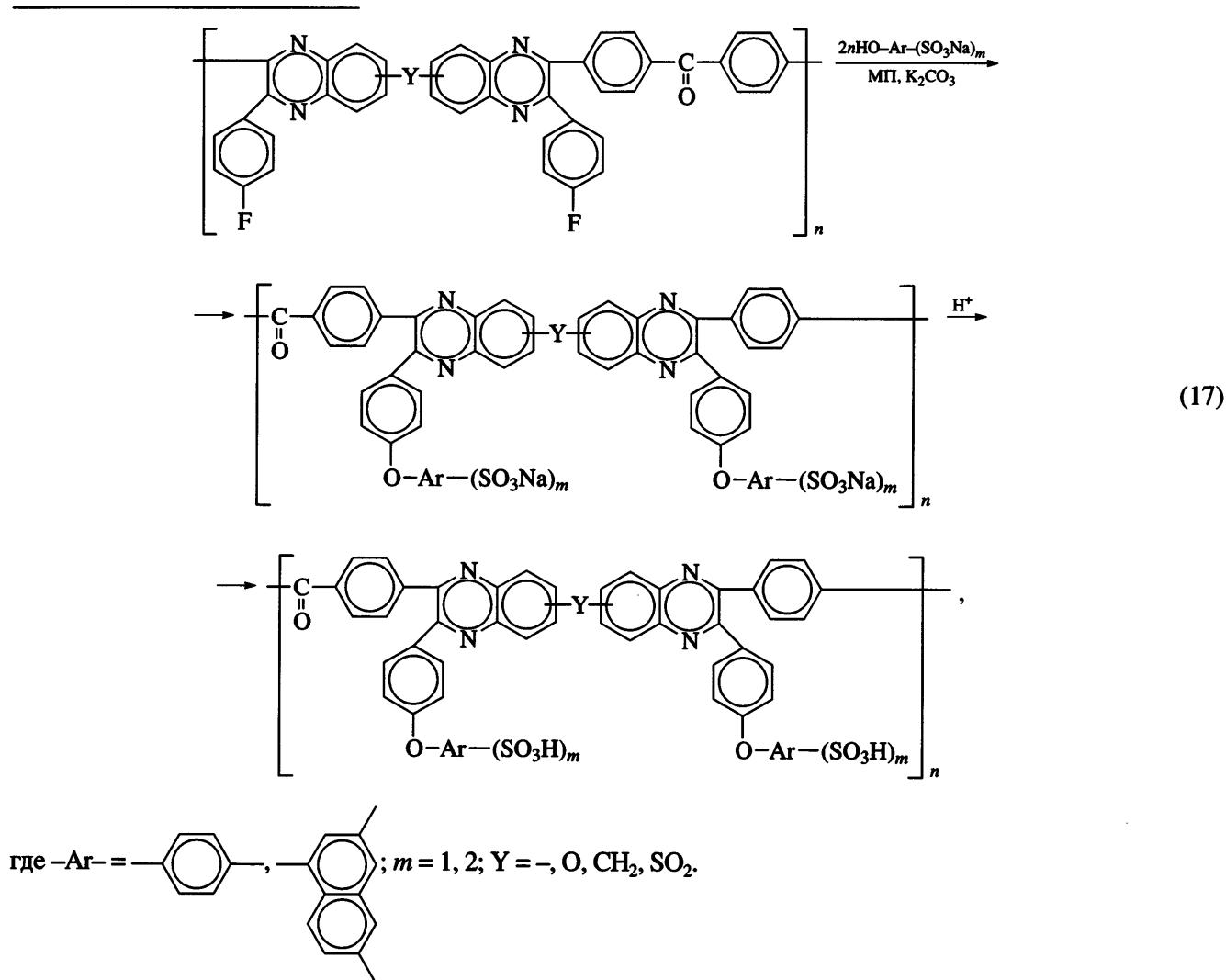


Полученные таким образом высокомолекулярные и растворимые в различных средах (табл. 11) полимеры представляют потенциальный интерес в качестве сепараторов для щелочных электролизеров воды [59–61].

Рассматриваемый подход к введению в ПФХ протогенных групп имел дальнейшее развитие применительно к созданию полимеров, содержащих сульфокислотные группы и представляющих интерес в качестве протонопроводящих мембран для топливных элементов [62–66].

ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

Распространение подходов, представленных схемами (15) и (16), на синтез ПФХ, содержащих сульфокислотные группы, было осуществлено путем использования в качестве сореагентов поли-4-фторфенилхиноксалинов солей фенил- и нафтольсульфокислот [58]:



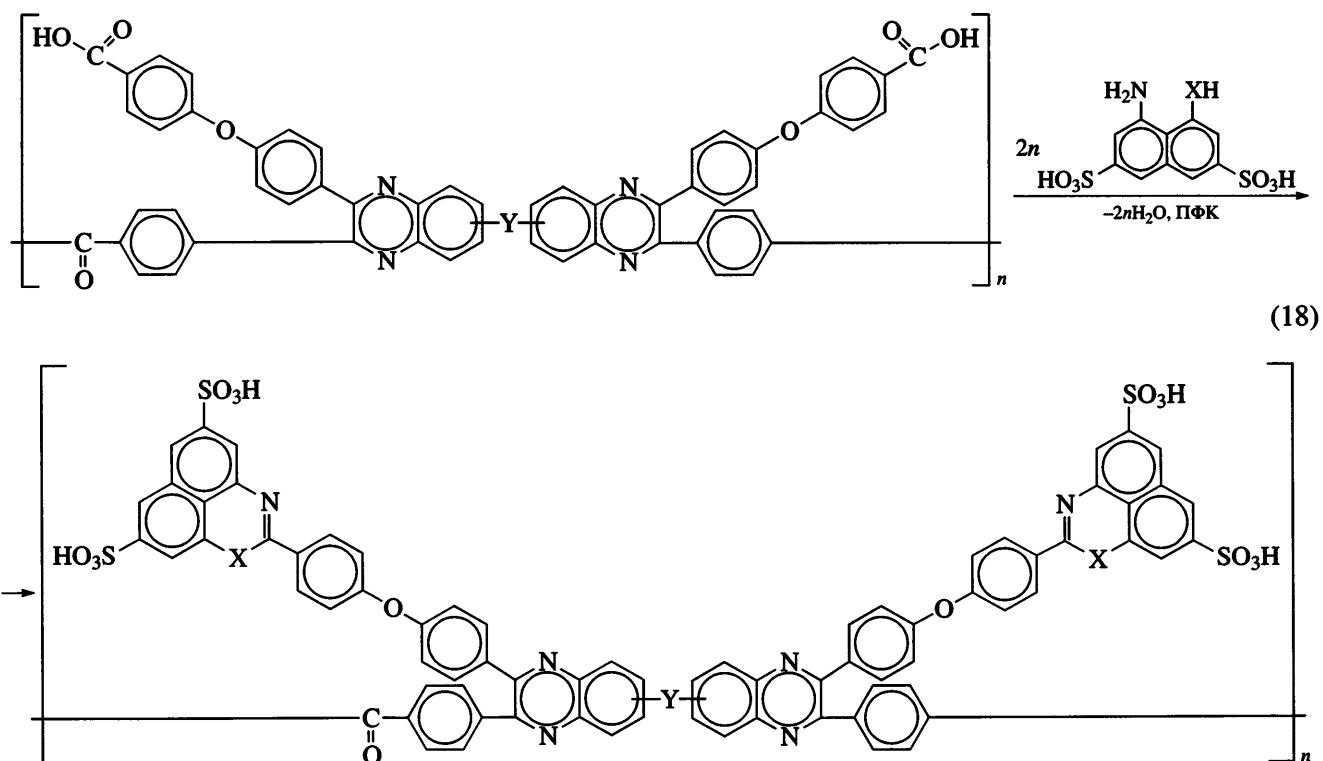
Реакции нуклеофильного замещения, приводящие к образованию ароксисульфированных ПФХ, были осуществлены в МП с использованием K_2CO_3 при $140^\circ C$ в течение 7 ч. Все синтезированные ПФХ с ароксисульфированными заместителями растворимы в *m*-крезоле, МП, H_2SO_4 и CF_3COOH . Высокие

вязкостные характеристики этих полимеров в сочетании с растворимостью их в органических растворителях, определяют возможность изготовления на их основе высококачественных пленок.

Альтернативный путь создания сульфированных ПФХ сводится к взаимодействию ПФХ с 4-*n*-

карбоксифеноксидными заместителями (схема (16)), с пери-аминонафтоль- и пери-фениленди-

аминами, содержащими по две сульфокислотные группы [67]:

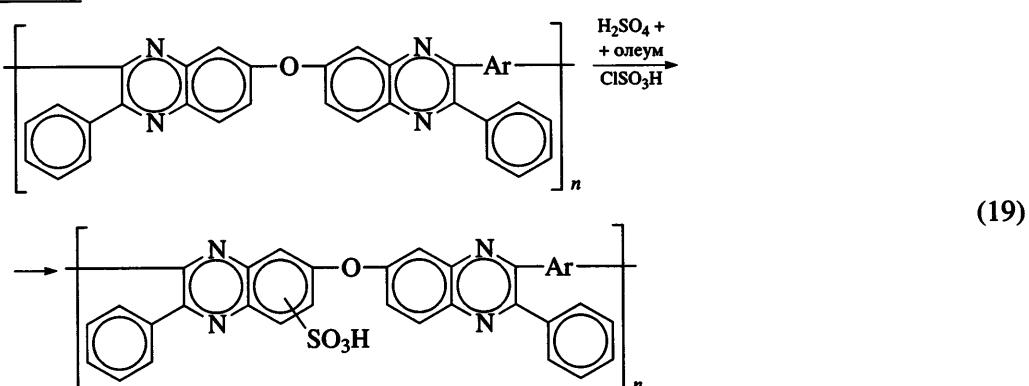


Здесь $Y = -\text{O}, \text{CH}_2, \text{SO}_2$; $X = \text{O}, \text{NH}$.

Реакции, представленные на схеме (18), осуществляли в среде полифосфорной кислоты (**ПФК**) и приводили к образованию ПФХ, содержащих в качестве заместителей нафтоказин- и перимидиндисульфокислотные группы. Полимеры имели высокие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{прив}} = 1.18\text{--}1.64 \text{ дL/g}$) и растворялись в *m*-крезоле и МП, что в комплексе определяет возможность получения на их основе высококачественных

мембран, обладающих протонной проводимостью.

Значительно более простой путь создания ПФХ с сульфокислотными группами базируется на постсульфировании высокомолекулярных полимеров этого класса серной кислотой с олеумом [68–70] или хлорсульфоновой кислотой [71]



(R = -, O; Ar = ,) либо пропиткой полифенилхиноксалиновых пленок H₂SO₄ с последующим “запеканием” полученных продуктов [72]. Степень сульфирования ПФХ зависит от условий реакции и может достигать величины, равной двум сернокислотным остаткам на элементарное звено полимера.

Сульфирование ПФХ сопровождалось заметным изменением их основных характеристик, в частности, уменьшалась термостойкость ПФХ [69, 73]: согласно данным динамического ТГА, эти полимеры теряют 5–7% массы уже при 450°C; кроме того, повышалась T_c полимеров на 40–70°C в зависимости от степени сульфирования; также сульфирование ПФХ сопровождается появлением у них растворимости в амидных растворителях, тогда как растворимость в хлороформе исчезает с увеличением степени сульфирования [69].

Исследования электрохимических свойств [74–76] сульфированных ПФХ показали, что эти полимеры обладают высокой протонной проводимостью при повышенной влажности. Параметры работы мембран из этих ПФХ сопоставимы с параметрами работы мембран из коммерческих полиперфторсульфонокислот (Nafion) [77].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassidy P.E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. Heat Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
3. Powers E.J., Serad G.A. // High Performance Polymers. Their Origin and Development / Ed. by Seymour R.B., Kirschenbaum C.S. Amsterdam: Elsevier, 1986.
4. Sillion B. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J. Oxford: Pergamon Press, 1989. P. 499.
5. Progress in Polyimides Chemistry / Ed. by Kricheldorf H.R. Berlin: Springer, 1990. Pt. 1.
6. Wilson D., Stenzenberger H.D. // Polyimides / Ed. by Hergenrother P.M. London: Blackie, 1990.
7. Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
8. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K.L. Utrecht-Boston: VSP, V. 1. 2001.
9. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K.L. Utrecht-Boston: VSP, V. 2. 2003.
10. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K.L. Utrecht-Boston: VSP, V. 3. 2005.
11. Hergenrother P.M. // Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 145–146. S. 323.
12. Hergenrother P.M. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Mark H.F., Bikales N., Overberger C., Mendes G. New York: Wiley, 1988. V. 13. P. 55.
13. Elce E., Hay A.S. // Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 1745.
14. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
15. Bruma M. // Handbook of Thermoplastics / Ed. by Olabisi O. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771.
16. Armitage D.A. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Ed. by Katritzky A.R. Oxford: Pergamon Press, 1984. V. 1. P. 573.
17. Bruma M., Hamciuc E., Sava I., Belomoina N.M. // Russ. Chem Bull. 2004. V. 53. № 9. S. 1813.
18. Bruma M., Schulz B. // J. Macromol. Sci. C. 2001. V. 41. № 1–2. P. 1.
19. Bruma M., Русанов А.Л., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 574.
20. Pratt J.R., Thame S.F. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 25. P. 4271.
21. Hamciuc E., Schulz B., Kopnick T., Kaminorz Y., Bruma M. // High Perform. Polym. 2002. V. 14. № 1. P. 63.
22. Ghatge N.D., Jadhav J.Y. // Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1984. V. 14. № 1. P. 83.
23. Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Robison J. // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 3. P. 429.
24. Schulz B., Hamciuc E., Kopnick T., Kaminorz Y., Bruma M. // Macromol. Symp. 2003. V. 199. P. 391.
25. Korshak V.V., Krongauz E.S., Belomoina N.M., Raubach H., Hein D. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 4. S. 213.
26. Korshak V.V., Krongauz E.S., Belomoina N.M., Babich S.A., Bruma M., Sava I., Hamciuc E. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 8. S. 409.
27. Bruma M., Sava I., Hamciuc E., Belomoina N.M., Krongauz E.S. // Angew. Makromol. Chem. 1991. B. 193. S. 113.

28. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Кофман Н.М., Фроммельт Х., Раубах Х., Хайн Д. А. с. 540461 СССР // Б. И. 1977. № 37. С. 205.
29. Korshak V.V., Krongauz E.S., Kofman N.M., Frommelt H., Raubach H., Hein D. Pat. 138015 GDR. 1979.
30. Bruma M., Sava I., Daly W.H., Mercer F.W., Belomoina N.M., Negulescu I.I. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1993. V. 30. P. 789.
31. Sava I., Bruma M., Schulz B., Mercer F., Reddy V.N., Belomoina N.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 8. P. 1533.
32. Sava I., Szeszta M., Bruma M., Mercer F., Schulz B. // Angew. Makromol. Chem. 1997. B. 253. S. 169.
33. Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Dietel R., Stiller B., Mercer F., Reddy V.N. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 2. P. 207.
34. Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Stiller B., Belomoina N.M., Mercer F. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 7. P. 1253.
35. Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Stiller B., Mercer F. // Mater. Sci. Eng. C. 1999. № 8–9. P. 361.
36. Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., Ronova I.A. // High Perform. Polym. (in press).
37. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Альбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973.
38. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
39. Maier G. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 3.
40. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.
41. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 810.
42. Sonogashira K. // Comprehensive Organic Synthesis / Ed. by Trost B.M., Fleming I. Oxford: Pergamon Press, 1991. V. 3. Ch. 24.
43. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. // Tetrahedron Lett. 1975. № 50. P. 4467.
44. Sonogashira K. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 653. № 1–2. P. 46.
45. Sonogashira K., Takahashi S. // J. Synt. Org. Chem. Jpn. 1993. V. 51. P. 1053.
46. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Будылина О.Н., Микитаев А.К., Mercer F. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1797.
47. Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Кештов М.Л., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 9. С. 1590.
48. Cullis C.F., Hirschler M.M. The Combustion of Organic Polymers. Oxford: Clarendon Press, 1981.
49. Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 74. P. 189.
50. Rusanov A.L., Serkov B.B., Kazakova G.V., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Dzhashiashvili T.K., Matvelashvili G.S. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 74. P. 303.
51. Кештов М.Л., Русанов А.Л., Ронова И.А., Беломоина Н.М., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Шифрина З.Б., Меньшов В.М., Аверина М.С. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 9. С. 1595.
52. Кештов М.Л., Русанов А.Л., Кештова С.В., Щеголихин А.Н., Петровский П.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2071.
53. Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J.M. // J. Macromol. Sci. C. 1989. V. 29. № 2–3. P. 365.
54. Cassidy P.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 338.
55. Labadie J.W., Kim S.Y., Mc Kean D.R., Hedrick J.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 357.
56. Labadie J.W., Hedrick J.L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54–55. P. 313.
57. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Петровский П.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 66.
58. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Likhatchev D.Yu. // High Perform. Polym. 2005. V. 17. № 3. P. 449.
59. Renaud R., Le Roy R.L. // Int. J. Hyd. Energy. 1982. V. 7. № 2. P. 155.
60. Harris F.W., Korleski J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 982.
61. Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1461.
62. Higuchi M., Minoura N., Kinoshita T. // Chem. Lett. 1994. P. 227.

63. Rikukawa M., Sanui K. // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. P. 1463.
64. Kerres J. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 185. P. 3.
65. Рusanov A.L., Lихачев Ю.Д., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
66. Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Muellen K., Klapper M. // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 197. P. 83.
67. Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Likhatchev D.Yu., Leikin A.Yu. // Proc. 7 Eur. Tech. Symp. on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers. Montpellier, France, 2005. P. 113.
68. Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Рusanов А.Л., Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Смирнов С.А. Пат. 1819418 Россия. 1995.
69. Беломоина Н.М., Рusanов А.Л., Януль Н.А., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 355.
70. Rusanov A.L., Belomoina N.M., Yanul' N.A., Likhatchev D.Yu. // Proc. Conf. "Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems". Asilomar, CA, 2003. Prepr. 15.
71. Wei J., Stone C., Steck A.E. Pat. 5422411 USA. 1995.
72. Kopitzke R.W., Linkous C.A., Nelson G.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 1197.
73. Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H., Nelson G.L. // *Polym. Degrad. Stab.* 2000. V. 67. P. 335.
74. Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Беломоина Н.М., Рusanов А.Л. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 169.
75. Yanul' N.A., Belomoina N.M., Rusanov A.L., Kirish Yu.E. // Abstrs. Int. Conf. on Membranes Electrochemistry. Anapa, Russia, 1994. P. 18.
76. Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H.R., Randolph N., Gordon L. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 145. № 5. P. 1677.
77. Steck A.E., Stone C. // Proc. 2 Int. Symp. on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems / Ed. by Sawadogo O., Roberge P.O. Montreal, Canada, 1997. P. 792.

Modified Phenylquinoxaline-Containing Polymers and Materials on Their Basis

N. M. Belomoina^a, A. L. Rusanov^a, and M. Bruma^b

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

^b Institute of Macromolecular Chemistry,
Allee Ghica Voda, 41 A, 6600 Iasi, Romania
e-mail: bel@ineos.ac.ru

Abstract—The latest data concerning modification of polymers containing phenylquinoxaline rings and manufacture of polymer materials on their basis are systematized. It has been shown that the design of silicon- and fluorine-containing and sulfated polyphenylquinoxalines makes it possible to significantly improve the processability of polymers and some performance characteristics of the related materials.