

УДК 541.64:542.954

## СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

© 2021 г. М. И. Бuzин<sup>1,\*</sup>, Е. Г. Булычева<sup>1</sup>, Н. М. Беломоина<sup>1</sup>, Г. Г. Никифорова<sup>1</sup>,  
И. О. Волков<sup>1</sup>, А. Н. Щеголихин<sup>2</sup>, С. А. Бедин<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 01.07.2021 г.

Поступило 06.07.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принято к публикации 12.10.2021 г.

Предложен перспективный метод сульфирования пленок из полифенилхиноксалинов серной кислотой. Сульфирование пленок подтверждено данными рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии. Изучены термические характеристики сульфированных пленок и их диэлектрические свойства.

*Ключевые слова:* полифенилхиноксалины, пленки, сульфирование, реакция замещения, термостойкость, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S2686953521050034

Разработка новых протонпроводящих полимерных электролитов для топливных элементов — одна из актуальных задач современной полимерной химии [1–3].

Полифенилхиноксалины (ПФХ) являются важнейшими представителями термостойких полимеров, которые обладают комплексом уникальных свойств: термо-, тепло-, огне-, хемостойкостью, высокими гидролитическими, радиационными свойствами, хорошей растворимостью и т.д. [4]. ПФХ могут быть рекомендованы для использования в современной технике [5].

В настоящее время усиленно ведутся исследования по созданию протонпроводящих электролитов на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров [6–8]. В связи с этим синтез сульфированных аналогов ПФХ является актуальной задачей. В настоящее время известны два метода синтеза сульфированных ПФХ (СПФХ) — двухстадийный и одностадийный [9, 10].

При двухстадийном способе синтеза на первой стадии происходит взаимодействие тетрааминов

и тетракетонов в растворе с образованием ПФХ, а на второй стадии проводятся полимераналогичные превращения полученного ПФХ до СПФХ смесью серная кислота : олеум [11, 12].

Поскольку реакция образования хиноксалинового цикла протекает в кислой среде, то представлялось эффективным и технологичным одностадийное получение СПФХ из исходных соединений в смеси серная кислота : олеум, где кислота играет роль как растворителя, так и сульфлирующего агента. Такой подход дает возможность не только сократить количество стадий получения полимеров, содержащих сульфогруппы в своем составе, но и снизить энергетические затраты [11].

В связи с тем, что использование СПФХ в основном предполагается в виде пленок, нами была изучена возможность получения СПФХ непосредственно из пленок ПФХ. Перспективность этого метода обусловлена еще и тем, что пленки ПФХ получают из раствора в легколетучем хлороформе, в то время как пленки СПФХ — из трудноудаляемых высококипящих растворителей, в частности, из *N*-метилпирролидона. Кроме того, представлялось целесообразным заменить используемую агрессивную среду серная кислота : олеум на более мягкую среду (схема 1).

Для решения поставленной задачи поливом из раствора в хлороформе были получены пленки ПФХ, которые затем были помещены в 50 мас. % раствор серной кислоты на 20 мин, при этом их цвет менялся от желтого до малинового. Затем пленки извлекали, промывали последовательно

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский педагогический государственный университет, 119435 Москва, Россия

\*E-mail: buzin@ineos.ac.ru

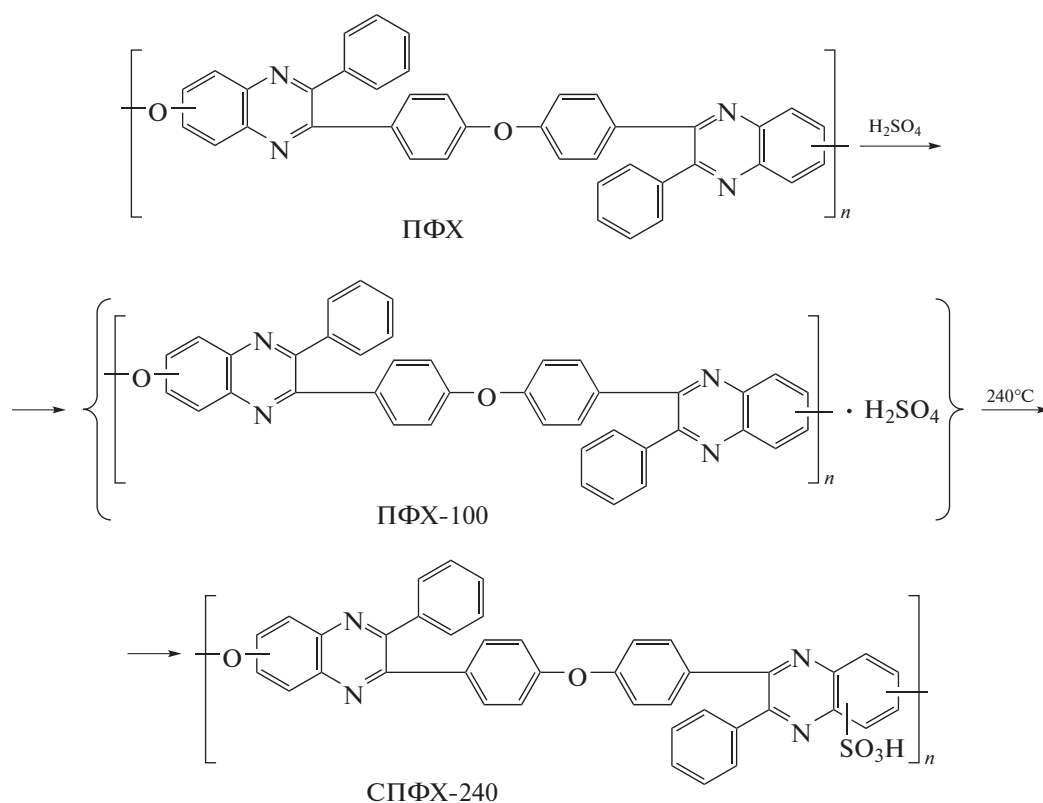


Схема 1

дистиллированной водой и ацетоном, сушили в вакууме в течение 3 ч при 100°C (ПФХ-100). В результате такой обработки в образце (рис. 1, кривая 1) остается до 13 мас. % летучих продуктов. Для завершения процесса сульфирования полученную пленку прогревали в вакууме при 190, 210 и 240°C в течение часа при каждой температуре. Исследования методом ТГА проводили на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия). На кривой

ТГА образца СПФХ-240 (рис. 1, кривая 3) присутствует незначительная низкотемпературная ступень потери массы (0.5 мас. %), которая соответствует удалению сорбированной влаги воздуха, что характерно для СПФХ, а также наблюдается ступень в области 300–350°C, связанная с десульфированием в результате процесса разложения [13, 14].

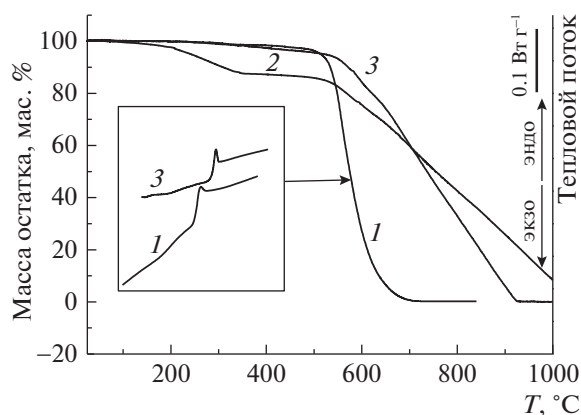


Рис. 1. Кривые ТГА и ДСК для пленок ПФХ (1), ПФХ-100 (2) и СПФХ-240 (3) при скорости нагревания 10°C мин<sup>-1</sup> на воздухе.

ИК-спектры регистрировали на приборе FTIR Spectrum Two (Perkin-Elmer Corp., США), используя приставку для записи спектров диффузного отражения PEDR (Perkin-Elmer Corp., США) и одноразовые абразивные подложки из карборундовой наждачной бумаги SI-CARB (Perkin-Elmer Corp., США) для взятия микрочастиц проб ПФХ. Спектры записывали при оптическом разрешении 4 см<sup>-1</sup> (цифровое разрешение интерферометра 1 см<sup>-1</sup>), аккумулируя с усреднением 25 индивидуальных сканов и вычитая одновременно вклад карборундовой подложки в качестве опорного спектра. В ИК-спектрах СПФХ и СПФХ-240 присутствуют полосы поглощения, принадлежащие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям группировок –SO<sub>3</sub>H при 1089 и 1060 см<sup>-1</sup>, отсутствующие в исходном ПФХ (рис. 2).

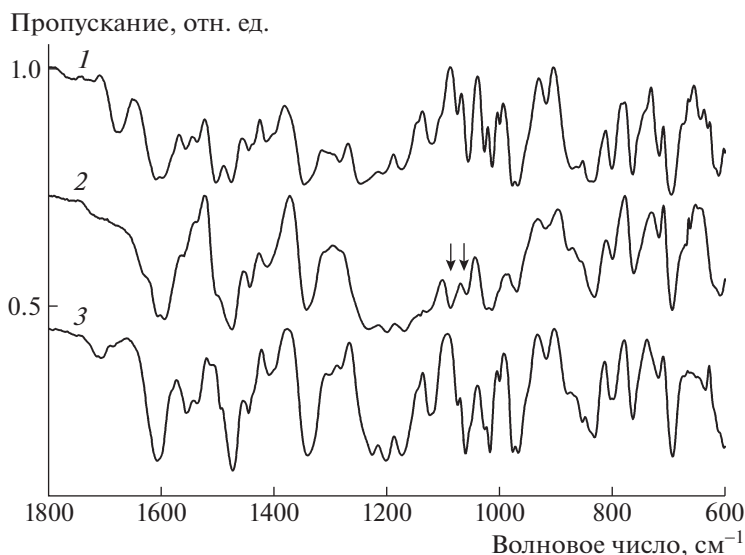


Рис. 2. ИК-спектры исходного ПФХ (1); СПФХ, полученного двухстадийным методом (2); СПФХ-240 (3).

Состав поверхности пленок исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе XSAM-800 (Kratos, Великобритания) при остаточном давлении  $1 \times 10^{-7}$  Па в режиме постоянного относительного разрешения с использованием характеристического излучения алюминия ( $h\nu = 1486.6$  эВ); мощность рентгеновской пушки не превышала 72 Вт (12 кВ, 6 мА).

В обзорном РФЭС-спектре исходного ПФХ присутствуют линии углерода, кислорода, азота (рис. 3, спектр 1). Появление на спектре образца СПФХ-240 линий серы свидетельствует о присутствии атомов серы на поверхности пленки, что подтверждает процесс сульфирования (рис. 3, спектр 2). Следует отметить, что сера сохраняется на поверхности после термообработки при 240°C. Результаты количественного анализа всех исследованных образцов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, содержание серы на поверхности заметно выше содержания серы в объеме образца. Вероятно, это обусловлено особенностями получения образцов СПФХ.

Методом ДСК пленку СПФХ-240 исследовали на приборе DSC-3 (Mettler-Toledo, Швейцария) (рис. 1). Было найдено, что ее температура стеклования равна 288°C, что на 33°C выше температуры стеклования ( $T_g$ ) исходного ПФХ. Это хорошо согласуется с температурой размягчения, определенной методом термомеханического анализа в работе [11] для СПФХ, содержащего 1.1 мас. % серы. Отметим, что методом ДСК температура стеклования СПФХ определена впервые. Очевидно, что при более высоком содержании  $SO_3H$ -групп  $T_g$  лежит на температурной шкале выше и

наблюдается наложение температурных областей расстекловывания и процессов десульфирования [13, 14].

Протонную проводимость пленки СПФХ-240 оценивали на установке Novocontrol Alpha-A (Novocontrol, Германия) с активной измерительной ячейкой ZGS в диапазоне частот  $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^7$  Гц в изотермическом режиме при комнатной температуре (22°C). Измерения проводили на “сухой” пленке (рис. 4, кривая 1) и влажной, т.е. после выдержки в дистиллированной воде в течение суток (рис. 4, кривая 2). После извлече-

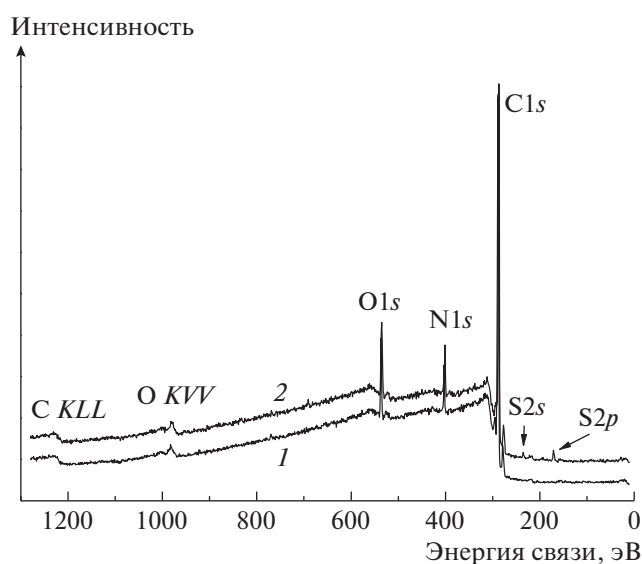


Рис. 3. Обзорные РФЭС-спектры полимеров: исходного ПФХ (1) и СПФХ-240 (2).

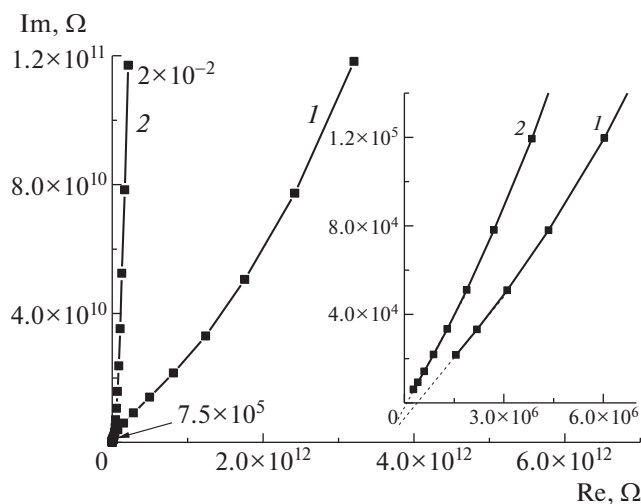
**Таблица 1.** Результаты количественного РФЭС-анализа приповерхностных слоев пленок

Образец	$C_{\text{пов.}}, \text{ мас. } \%$				$C_S^a, \text{ мас. } \%$
	C1s	O1s	N1s	S2p	
ПФХ	79.9	13.6	6.5	0	0
ПФХ-100	73.8	17.7	6.0	2.5	1.4
СПФХ-240	75.1	15.0	7.2	2.7	0.8

<sup>a</sup> Данные элементного анализа.

ния из воды поверхность образца промакивали фильтровальной бумагой. Влажный образец, согласно данным ТГА, содержал до 5 мас. % сорбированной влаги. Годографы импеданса приведены на рис. 4. Значения протонной проводимости определяли из аппроксимации зависимостей годографов на ось абсцисс по формуле  $\sigma = 1/\rho$ , где  $\rho = RS/h$  – удельное сопротивление,  $R$  – сопротивление при пересечении с осью абсцисс,  $S$  – площадь электродов,  $h$  – толщина образца. Вычисленные таким образом величины протонной проводимости составляли  $3.8 \times 10^{-8}$  и  $7.6 \times 10^{-8}$  См см<sup>-1</sup> для “сухой” и влажной пленок соответственно, что достаточно хорошо согласуется с величинами, определенными в работе [13] для СПФХ с содержанием серы <1.7 мас. %.

Таким образом, в работе показана перспективность получения СПФХ непосредственно из пленок ПФХ; изучены термические и диэлектрические свойства пленок СПФХ.



**Рис. 4.** Годограф импеданса для “сухой” (1) и влажной (2) пленок СПФХ-240 при 22°C.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Синтез полифенилхиноксалинов и термогравиметрические исследования были осуществлены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00348. Получение сульфированных пленок и их исследования методами РФЭС и ДСК, проведенные на оборудовании ЦИСМ ИНЭОС РАН, осуществлены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Диэлектрические измерения проведены в рамках Государственного задания МПГУ “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kordesch K., Simander G.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 191–207. <https://doi.org/10.1021/cr00033a007>
2. *Shaari N., Kamarudin S.K.* // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. № 7. P. 2756–2794. <https://doi.org/10.1002/er.4348>
3. *Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 12. P. 6116–6135. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.084>
4. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227–241.
5. *Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Власова И.В., Берлин А.М., Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2407–3410.
6. *Jannasch P.* // Curr. Opin. Coll. Interface Sci. 2003. V. 8. P. 96–102. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00006-2)
7. *Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587–4611. <https://doi.org/10.1021/cr020711a>
8. *Rusanov A., Likhatchev D., Kostoglodov P., Müllen K., Klapper M., Schmidt M.* Proton-exchanging electrolyte membranes based on aromatic condensation polymers. In: inorganic polymeric nanocomposites and membranes. Advances in polymer science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. V. 179. P. 83–134. <https://doi.org/10.1007/b104480>
9. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H.R., Nelson G.L.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P. 1677–1681. <https://doi.org/10.1149/1.1393417>
10. *Gong F.X., Li N.W., Zhang S.B.* // Polymer. 2009. V. 50. № 25. P. 6001–6008. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.033>
11. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Янкуль Н.А., Кири Ю.Е.* // Высокомолек. соед. В. 1996. Т. 38. № 2. С. 355–358.

12. *Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Yanul N., Likhatchev D., Dobrovolskii Y., Iojoiu C., Sanchez J.-Y., Voytekunas V., Abadie M.* // High Perform. Polym. 2008. V. 20. № 6. P. 627–641.  
<https://doi.org/10.1177/0954008307082446>
13. *Беломоина Н.М., Бульчева Е.Г., Писарев Р.В., Герасимова Е.В., Писарева А.В., Добровольский Ю.А.* // Высокомолек. соед. С. 2020. Т. 62. № 2. С. 228–236.  
<https://doi.org/10.31857/S2308114720020028>
14. *Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Бульчева Е.Г., Папков В.С.* // ДАН. 2014. Т. 458. № 4. С. 426–429.  
<https://doi.org/10.1134/S0012501614100029>

## SULFONATED FILMS OF POLYPHENYLQUINOXALINE. PREPARATION, PROPERTIES

**M. I. Buzin<sup>a,#</sup>, E. G. Bulycheva<sup>a</sup>, N. M. Belomoina<sup>a</sup>, G. G. Nikiforova<sup>a</sup>, I. O. Volkov<sup>a</sup>,  
A. N. Shchegolikhin<sup>b</sup>, and S. A. Bedin<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Moscow State Pedagogical University, 119435 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: buzjin@ineos.ac.ru*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov 01.07.2021

A promising method of sulfonation of films from polyphenylquinoxalines with sulfuric acid is described. The sulfonation process in the films was confirmed by the X-ray photoelectron and IR spectroscopy data. The sulfonated films thermal characteristics and their dielectric properties were studied.

*Keywords:* polyphenylquinoxalines, films, sulfonation, substitution reaction, heat resistance, dielectric properties