

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЖАРИНОВА МАРИНА ЮРЬЕВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОВ
И ПОЛИТРИАЗОЛОВ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.06 — Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2017

Работа выполнена в Лаборатории синтеза гетероциклических полимеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

(ИНЭОС РАН)

Научный руководитель:

Пономарев Игорь Игоревич

доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией синтеза гетероциклических полимеров
ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты:

Коршак Юрий Васильевич

доктор химических наук, профессор, профессор
Кафедры «Инновационных материалов и защиты от
коррозии», Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
г. Москва

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией термостойких термопластов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г.
Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «09» февраля 2017 г. в 11.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению ученой степени кандидата химических
наук при Федеральном государственном учреждении науки Институте элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан « » 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.250.02,

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Прекрасная пленкообразующая способность, механическая прочность, устойчивость к окислению, низкая газопроницаемость, возможность введения протоногенных групп делают полигетероарилены (ПГА), в частности, полинафтоиленимиды (ПНИ) привлекательными для создания на их основе мембран для низкотемпературного топливного элемента (НТТЭ). Однако необходимость использования фенольных растворителей в процессе синтеза полимеров и полива пленок на их основе, сложности в получении сульфированных мономеров подходящего строения, склонность к гидролизу имидного цикла обуславливает поиск новых методов получения сульфированных ПНИ (СПНИ), пригодных для промышленного производства доступных протонпроводящих мембран для НТТЭ.

Представляется актуальным и поиск новых ПГА систем в рамках распространения концепции «зеленой» химии, в частности, с использованием одной из наиболее эффективных «click»-реакций, а именно, 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к терминальным ацетиленам, катализируемое соединениями меди (I), для получения функционализированных сульфогруппами 1Н-1,2,3-политриазолов (СПТА).

Цель работы

Целями данного исследования являются:

1. Создание новых методов синтеза высокомолекулярных, пленкообразующих ПНИ с функциональными группами на основе коммерчески доступного диангида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК), не требующих использования фенольных растворителей
2. Изучение полимераналогичных превращений ПНИ с гидроксигруппами с помощью реакций алкилирования функционализированными алкилгалогенидами и пропансультоном
3. Создание эффективных методов синтеза новых сульфированных СПНИ и мономеров для их получения
4. Получение новых типов ПГА с сульфогруппами - СПТА, устойчивых к гидролизу и пригодных для использования в качестве протонпроводящих мембран в топливных элементах
5. Тестирование лучших образцов мембран на основе полученных СПНИ и СПТА в МЭБ (мембранно-электродный блок) и сравнение их характеристик с коммерческими мембранами Nafion[®] 117 и Nafion[®] 212.

Научная новизна работы

В данной работе получены новые функционализированные полинафтоиленимиды, содержащие сульфо-, карбокси- и гидроксигруппы.

Разработан новый метод получения этих полимеров в ДМСО.

Получены новые высокомолекулярные пленкообразующие СПТА на основе сульфосодержащих ароматических диазидов, синтезированных из БДСК (4,4'-диаминобезидин-2,2'-дисульфокислота) и 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты по стандартным методикам, и двух- и трехфункциональных терминальных алкинов. Химическое строение полимеров и методика получения таких СПТА были предварительно исследованы на примере модельных соединений.

С целью повышения гидролитической стабильности пленок из СПНИ в водной среде впервые были созданы полувзаимопроникающие сетки (ПВПС) на основе полинафтоиленимида из мономеров ДНТК и ОДАС (4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислота) и сетчатого СПТА на основе ТЭБ (1,3,5-триэтинилбензол) и ДАСС (4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислота).

Была исследована кинетика сорбции воды пленками наиболее перспективных из перечисленных выше, впервые полученных в данной работе, полимеров.

Впервые были собраны МЭБ с использованием мембран из различных СПНИ и сетчатого СПТА на основе ТЭБ и ДАСС. МЭБ в составе испытательной ячейки ElectroChem с рабочей площадью поверхности 5 см² тестировали на испытательном стенде TS-200-02.

Практическая значимость работы

В настоящей работе впервые получены новые высокомолекулярные пленкообразующие СПНИ на основе наиболее коммерчески доступного ДНТК с различными сульфированными и функционализированными диаминами, а также их сополимеры в среде нетоксичного ДМСО. В настоящее время ДМСО отнесён к «зеленым» растворителям и рекомендован для преимущественного использования в производстве высокотехнологичных полимеров для замены более токсичных растворителей, в частности, амидного типа. Также ДМСО может заменить и фенольные растворители.

Прочные и эластичные пленки на основе СПНИ легко могут быть переведены в кислотную Н⁺ - форму и использоваться в качестве мембран водородно- или метанольно-воздушных НТТЭ. МЭБ на основе таких мембран обладают вольтамперными характеристиками, сравнимыми с коммерческими мембранами Nafion[®] 117 и Nafion[®] 212.

Впервые созданы прочные и стабильные в условиях работы НТТЭ мембраны из сетчатых СПТА с характеристиками, сравнимыми с коммерческими мембранами Nafion[®] 117 и Nafion[®] 212. Пленки сетчатых СПТА получают реакционным формованием.

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследования, разработке подходов к их решению, непосредственном проведении экспериментов по синтезу мономеров, модельных соединений, полимеров, получении на их основе протонпроводящих

мембран, исследовании их физико-химических свойств, а также анализе и обобщении полученных результатов, их оформлении в виде научных публикаций и докладов.

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007 г.), IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008 г.), 2-й Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии», (Астрахань, 2008 г.), XVI Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов — 2009», (Москва, 2009 г.), XX Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015 г.), XXI симпозиуме «Поликонденсация 2016» (Москва, Санкт-Петербург, 2016 г.).

Публикации Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования материалов диссертаций, 1 патенте РФ и 6 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 151 источник. Работа изложена на 150 страницах, содержит 14 таблиц, 24 рисунка и 47 схем.

Автор выражает благодарность за участие в работе над диссертацией В.В. Казанцевой, З.С. Клеменковой, З.А. Стариковой, Е.М. Чайке, А.А. Борисевич, В.А. Гринбергу, В.В. Емцу, Н.А. Майоровой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность и практическая ценность научного исследования, определены цели работы.

В **Литературном обзоре** подробно рассмотрены перспективы использования ПГА, содержащих сульфогруппы, в качестве материала мембран НТТЭ, методы получения этих ПГА и изготовления протонпроводящих мембран на их основе; определены основные проблемы, связанные с внедрением этих материалов и возможные пути их решения.

В **Экспериментальной части** описаны методики получения мономеров, модельных соединений, исследованных полинафтоиленимидов и политриазолов, их модификации. Приведены данные, полученные с помощью современных методов анализа, которые

подтверждают строение и физико-химические свойства выше указанных соединений и полимеров. Описаны методики приготовления мембран на их основе, сорбционного исследования образцов мембран и методики подготовки мембран к испытаниям в МЭБ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Модельные нафтоиленимиды

Получение модельных нафтоиленимидов

Для моделирования элементарного звена поли- *o*-(оксифенилен)нафтоиленимидов были синтезированы следующие соединения: 6-членные имиды из ДНТК и *o*-аминофенола, ангидрида 1,8 – нафталиндикарбоновой кислоты и *o*-аминофенола, 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (6Н), 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (6F), (Схема 1). Синтез модельных соединений (1, 2а, 2b, 3) проводился в апротонных полярных растворителях (ДМФА, N-метилпирролидон-2, ДМСО).

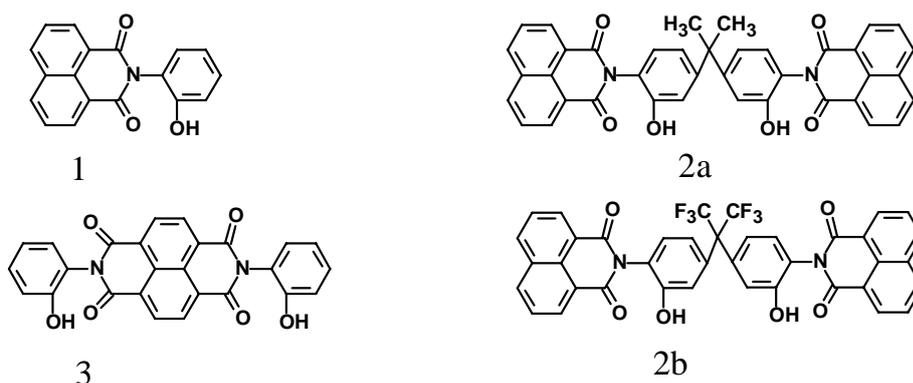


Схема 1. Модельные соединения для ПНИ с гидроксигруппами.

В фенолах реакция протекает существенно быстрее, а в случае полимерного синтеза приводит, как правило, к более высокомолекулярным полиимидам, но апротонные полярные растворители, в частности ДМСО, гораздо перспективнее для создания промышленного производства ПНИ.

В качестве катализатора-кислоты использовалась бензойная кислота, катализатора-основания - триэтиламин и диазабициклооктан (DABCO). DABCO более удобен, чем триэтиламин, так как он не испаряется во время проведения реакции. В процессе работы было установлено, что реакции образования модельных соединений (1, 2а, 2b, 3) протекают с количественным выходом.

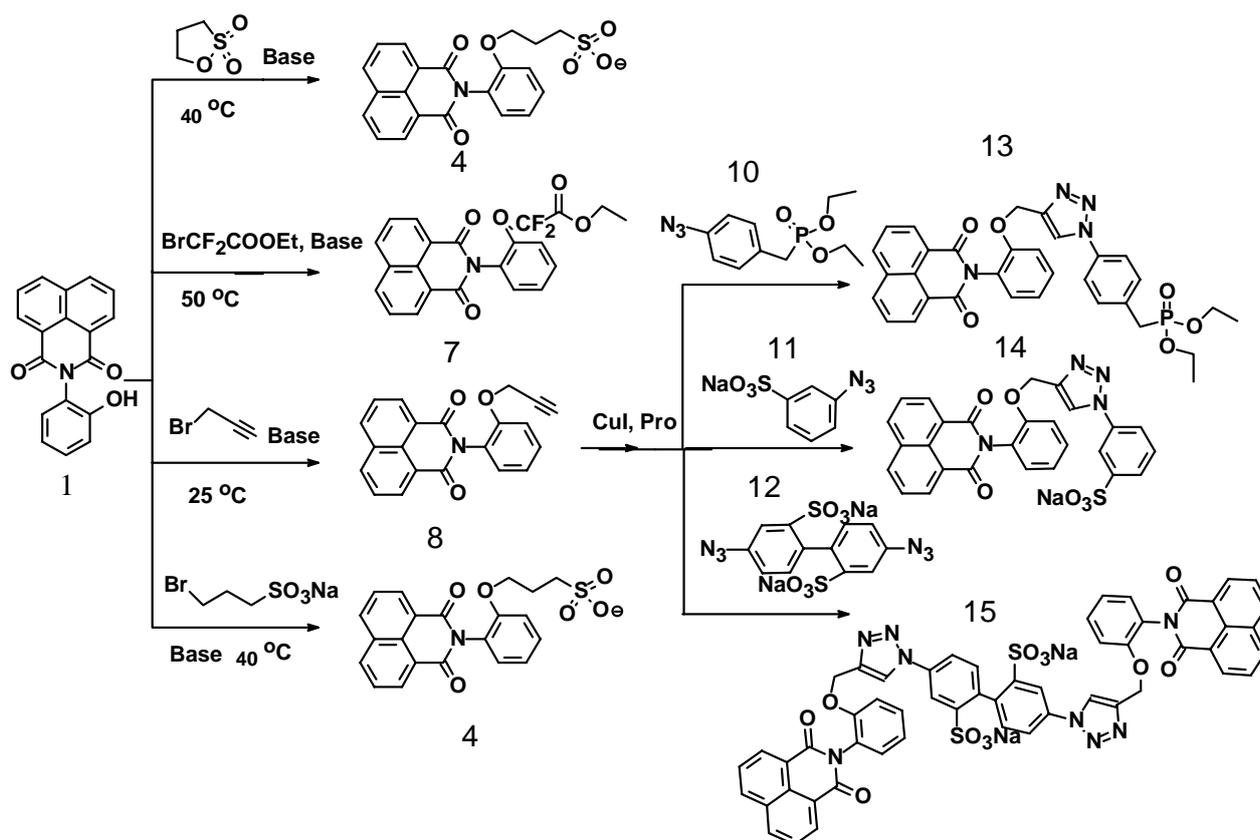


Схема 2. Превращения модельного (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида по гидроксигруппе.

Особое внимание в работе уделено исследованию модельных взаимодействий (о-гидроксифенилен)нафтоиленимидов (1, 2а, 2б, 3) с пропансультоном, бромдифторэтилацетатом, пропаргилбромидом, бромопропансульфонатом натрия, поскольку в литературе не было обнаружено данных о получении подобных соединений.

Наиболее полно были изучены превращения (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (Схема 2) в процессах алкилирования по гидроксигруппе. Самые высокие выходы были получены при взаимодействии с бромопропансульфонатом натрия и пропаргилбромидом в присутствии NaH или K₂CO₃, а также при последующем взаимодействии пропаргилированного производного с ароматическими азидами.

Структуры некоторых продуктов этих реакций подтверждены данными РСА (Рис. 1).

Полученные соединения также были охарактеризованы данными ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии.

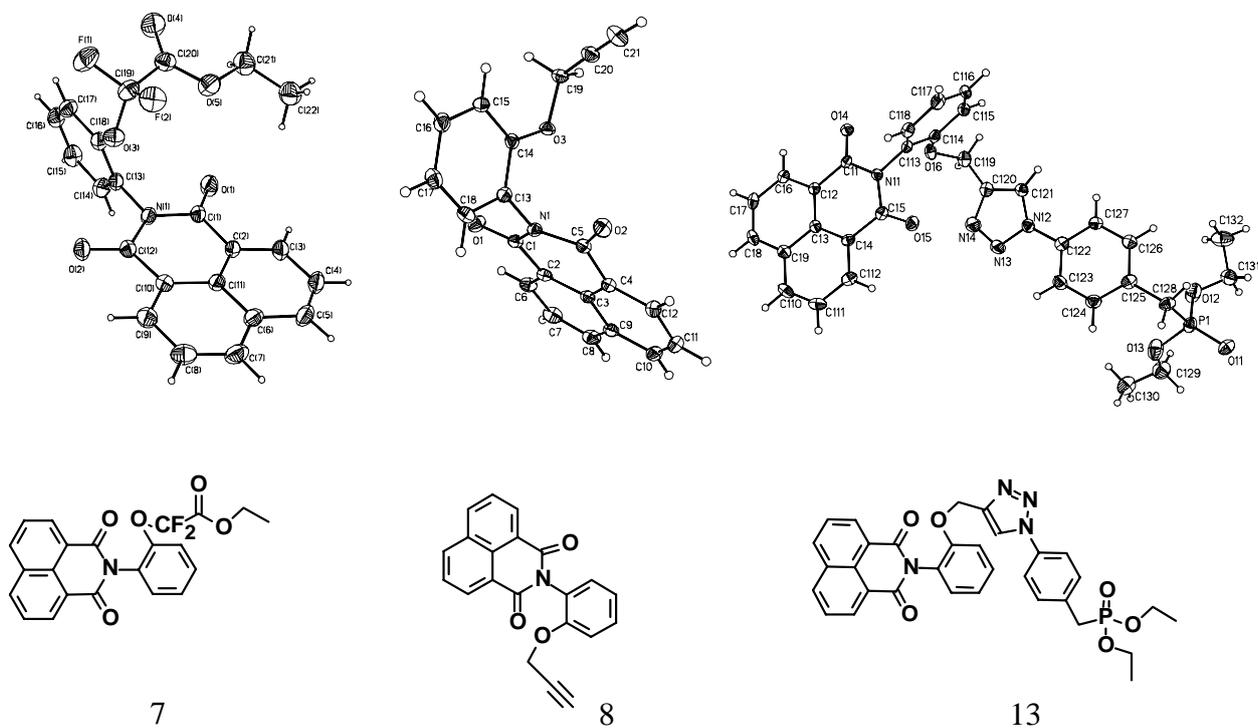


Рис. 1. Молекулярное строение *o*-замещенных нафтоиленимидов (7, 8, 13), определенное с помощью РСА.

В итоге, в данном разделе диссертации подробно описаны условия алкилирования гидроксигруппы в соединениях (1, 2а, 2б и 3) некоторыми реагентами с функциональными группами. На основе именно этих данных исследовались соответствующие полимераналогичные превращения поли-(*o*-гидроксифенилен)нафтоиленимидов (раздел 4 автореферата).

2. Получение модельных 1Н-1,2,3-триазолов

При разработке протонпроводящих мембран на основе сульфоароматических полимеров, альтернативных мембране Nafion[®], оказалось, что предлагаемые в качестве материала мембраны - сульфированные гетероцепные полиарилены, недостаточно устойчивы к окислительным процессам, происходящим во время работы НТТЭ, а полинафтоиленимиды с сульфогруппами – недостаточно устойчивы к гидролизу. В рамках поиска новых ПГА, стабильных в присутствии окислителей и воды, была исследована возможность получения сульфированных 1,2,3-политриазолов с помощью Cu(I)-катализируемой реакции Хьюсгена.

Для доказательства возможности синтеза полимеров сначала были подробно изучены закономерности протекания реакции Хьюсгена с азидами, содержащими сульфогруппы, на модельных соединениях. Был получен ряд триазолов, моделирующих элементарное звено линейных или сетчатых СПГА.

Для примера приведена схема синтеза одного из модельных 1Н-1,2,3-триазолов для сетчатых СПТА (Схема 3).

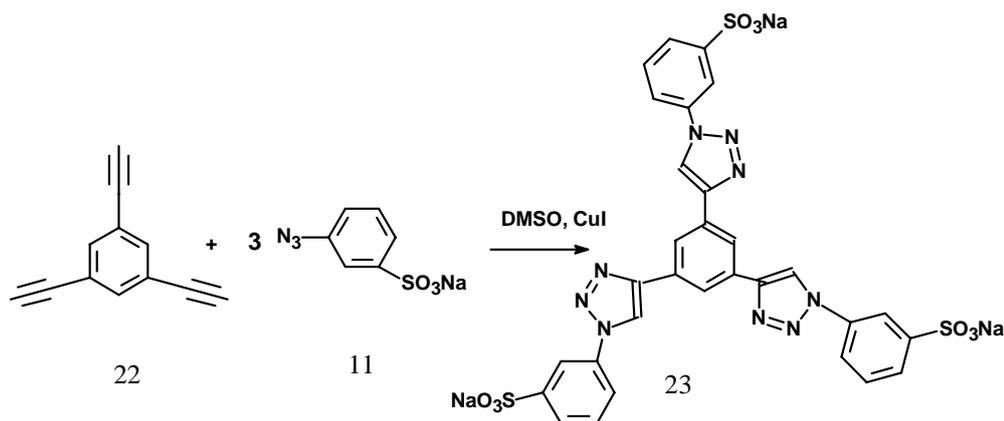


Схема 3. Получение модельного трис-1Н-1,2,3-триазола (23).

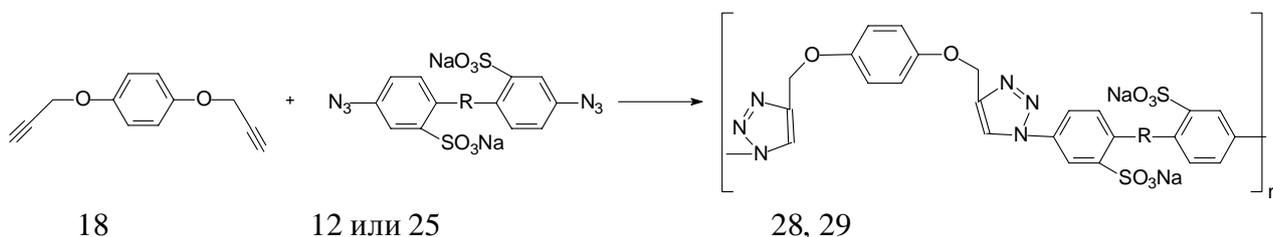
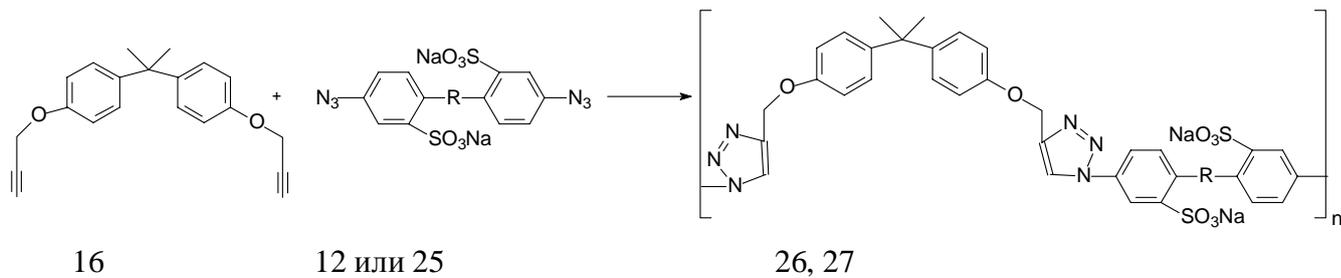
В модельных превращениях обнаружилось, что, хотя реакция легко идет в ДМСО и дает целевые продукты с хорошими выходами, в осадках, выделенных из реакционной массы, присутствуют продукты неполного замещения. После дополнительной очистки бис- и трис-триазолы были охарактеризованы данными ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Протекание реакции Хьюсгена с высокими, но не количественными выходами может препятствовать получению высокомолекулярных линейных политриазолов (ПТА), однако это не мешает получению сетчатых ПТА с достаточно хорошими физико-механическими свойствами. Оба варианта: синтез линейных и синтез сетчатых ПТА были реализованы на практике.

3. Получение и свойства 1Н-1,2,3-политриазолов

Синтез линейных полимеров проводили при эквимольном соотношении диазида и бис-пропаргилового эфира (диацетилена) в среде ДМСО при 60-100 °С в присутствии 5-10 % мольных иодида меди (I) и суммарной концентрации мономеров 40-50%. Для регенерации Cu (I) в реакционную массу добавлялся аскорбат натрия (Схема 4).

При сравнительно невысоких приведенных вязкостях растворов полимеров, находящихся в интервале 0,4 - 0,8 дл/г (для $C = 0,5$ г/дл), все они образуют снимающиеся с подложки целостные пленки, которые могут быть переведены в H^+ -форму при выдерживании в смеси MeOH/ $HCl_{конц.}$ (10:1 по объему). Гидратированные пленки на их основе значительно изменяют свои линейные размеры (на 20-40%) в зависимости от температуры и времени выдерживания в воде. Это может резко ограничивать возможность практического использования мембран на их основе в ячейке ТЭ.



R = одинарная связь для 12

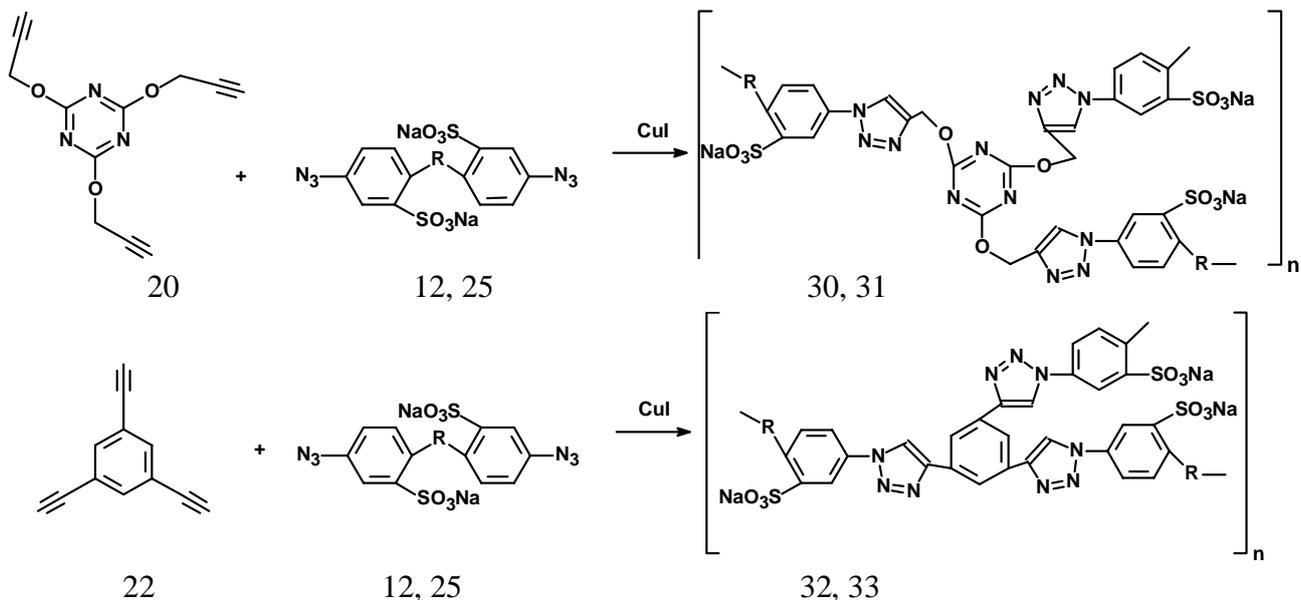


Схема 4. Синтез линейных СПТА.

Поэтому было решено получить сетчатые СПТА на основе ди- и трифункциональных мономеров, которые оказались более прочными за счет пространственного строения.

Сначала были проведены пробные реакции гелеобразования на основе различных мономеров для получения сетчатых СПТА в растворе ДМСО (0,05-0,1 моль/л). Было отмечено, что если при использовании диазида (25) и трис-ацетиленов (20 и 22) твердый прозрачный гель образовывался в течение 10-15 мин при температуре 60-80 °С, то в случае диазида (12) реакционная масса не желировалась в течение нескольких часов нагревания; прочные пленки также не получались при использовании диазида (12) и трис-ацетиленов (20 и 22).

Таким образом, для получения сшитых пленок реакционным формованием нами были выбраны 1) ТЭБ (22) и ДАСС (25), 2) 2,4,6-три(2-пропинилокси)-1,3,5-триазин (20) и ДАСС (25). Для этого смесь мономеров в мольном соотношении 1/1,5 (в соответствии с функциональностью) растворяли в ДМСО, добавляли в качестве катализатора CuI, выливали на стеклянную подложку и испаряли растворитель при 40 °С в течение 20 часов (Схема 5). Концентрация мономеров подбиралась экспериментальным путем. СПТА переводились в H⁺-форму выдерживанием в смеси MeOH/ HCl_{конц.} (10:1 по объему). Пленки, полученные реакционным формованием на основе сетчатых полимеров, отличаются большей прочностью по сравнению с пленками на основе линейных СПТА.



R = одинарная связь для 12



для 25

Схема 5. Синтез сетчатых СПТА.

При выдерживании в воде сетчатые СПТА увеличивают свои линейные размеры не более, чем на 5 % — набухают преимущественно в толщину. Такие свойства мембран, наряду с простотой получения материала, дают синтезированным в настоящей работе сетчатым СПТА большое преимущество перед другими типами известных полииономеров.

Таблица 1. Физико-механические характеристики некоторых ПТА.

Полимер	σ , МПа	ϵ , %	$E \cdot 10^{-3}$, МПа
31 (20+25) , Na-форма	70	5	2,3
33 (22+25) , Na-форма	127	6	3,7
33 (22+25) , H-форма	122	8	3,4
27 (16+25) , Na-форма	56	5	1,8

Полимеры охарактеризованы данными вискозиметрии, ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии, ТГА, ТМА.

Из **Таблицы 1** можно видеть, что пленки на основе сетчатых СПТА получаются более прочными, к тому же метод реакционного формования технологически проще, чем классическое проведение поликонденсации в колбе с последующим осаждением полимера или поливом реакционной массы на подложку.

Таким образом, в работе впервые с помощью реакции 1,3-диполярного присоединения получены и охарактеризованы линейные и сетчатые 1Н-1,2,3-политриазолы, содержащие сульфогруппы. Пленки на основе таких полимеров весьма перспективны для их применения в качестве мембран в МЭБ водородных или метанольных НТТЭ.

4. Функционализированные полинафтоиленимиды

Поликонденсация в апротонных полярных растворителях

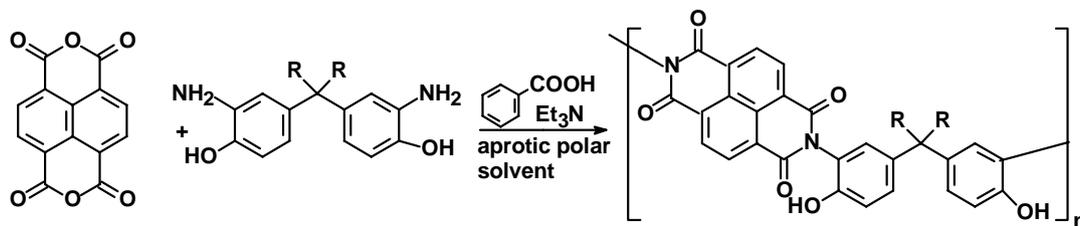
Ранее в ряде работ ИНЭОС РАН было установлено, что ПНИ, содержащие в основной цепи кардовые звенья или полученные из диаминов с мостиковыми фрагментами и полярными группами, могут быть растворимы в нефенольных растворителях. Учитывая этот факт, мы решили разработать метод синтеза функционализированных ПНИ в среде апротонных полярных растворителей, выбрав наиболее подходящий.

Получение ПНИ с -ОН-группами в среде апротонных полярных растворителей

В качестве растворителей для синтеза ПНИ были выбраны ДМСО и N-метилпирролидон-2 (N-МП). Реакция поликонденсации проводилась при ступенчатом повышении температуры от 60 до 120°C в течение 18 часов.

Катализаторами служили бензойная кислота (БК), бензимидазол (БИ) и/или третичный алкиламин. Синтез проводился в токе аргона с использованием безводных растворителей (**Схема 6**). Для удаления воды, образующейся в процессе реакции, добавлялся толуол. После проведения поликонденсации реакционный раствор выливался на подогреваемую стеклянную подложку для получения пленок.

Оказалось, что при проведении синтезов в ДМСО получались более высокомолекулярные полимеры (до $\eta_{\text{пр}}=1,7$ дл/г), чем в N-МП (до $\eta_{\text{пр}}=1,3$ дл/г). Во всех случаях из полимеров получались прочные эластичные пленки. Предел прочности составлял до 91 МПа, удлинение при разрыве до 23%, модуль Юнга до $2,6 \cdot 10^3$ МПа.



где R = CH₃ 35

CF₃ 36

Схема 6. Синтез ПНИ с гидроксигруппами.

Полимераналогичные превращения о-(гидроксифенилен)-полинафтоиленимидов (35, 36)

Полимераналогичные превращения ПНИ проводили, как и модельные реакции замещения гидроксигрупп в имидах, в среде полярных апротонных растворителей, в токе аргона при 50-80 °С. Наилучшим депротонирующим агентом оказался гидрид натрия.

Хотя модельные пропилсульфозамещенные нафтоиленимиды лучше получались с бромпропансульфонатом натрия, то в случае полимераналогичных превращений ПНИ взаимодействие с пропансультоном давало более высокие степени замещения (до 40%). При проведении аналогичного синтеза с бромпропансульфонатом натрия при использовании гидрида натрия в качестве депротонирующего агента замещалось не более 25% гидроксигрупп (оценивалось по ЯМР ¹H спектрам).

При взаимодействии ПНИ с бромдифторэтилацетатом степень замещения была оценена по данным элементного анализа и составляла от 6 до 14 %.

При проведении реакций алкилирования гидроксигрупп ПНИ пропаргилбромидом (при использовании гидрида натрия в качестве депротонирующего агента), степени замещения также оказались невысокими: до 35% для ПНИ (35) и до 25% для ПНИ (36).

Невысокие степени замещения в исследованных реакциях полимераналогичных превращений позволяют сделать предположение о том, что, в отличие от модельных соединений, как депротонирование гидроксигрупп в полимерах, так и сами реакции замещения могут происходить довольно медленно из-за повышенной вязкости растворов, которая увеличивается также и при добавлении основания. Возможно, что меньшая доступность гидроксигрупп внутри клубков макромолекул, как для основания, так и для электрофила, не позволяет увеличить глубину протекания реакции и замещаются главным образом только «внешние» гидроксигруппы.

Получение ПНИ с -COOH и -SO₃H-группами в среде апротонных полярных растворителей

Для определения возможностей синтеза растворимых ПНИ в ДМСО нами также был получен полимер на основе ДНТК и МДАК (5,5'-метилендиантраниловая кислота).

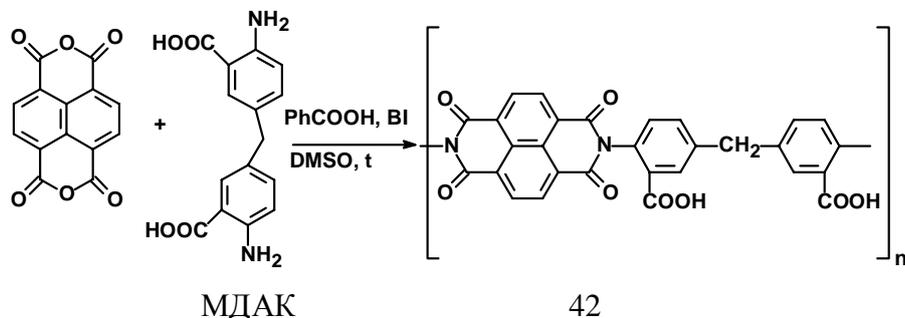


Схема 7. Получение ПНИ на основе ДНТК и МДАК.

Поликонденсация протекала гетерогенно, приводя к пленкообразующему полимеру (42) с $\eta_{\text{пр}} = 0,95$ дл/г (ДМСО, $C = 0,5$ г/дл, 25°C). Пленка была полита после разбавления реакционной массы ДМСО. Интересно отметить то, что после прогрева при 170°C в вакууме пленка уже не растворялась в органических растворителях и концентрированной серной кислоте.

В рамках разработки мембран для НТТЭ были получены различные СПНИ с помощью каталитической поликонденсации в ДМСО (Схема 8).

В качестве сульфированной составляющей сначала был выбран ОДАС. Его строение отвечает условиям дизайна растворимых и более стабильных в водной среде СПНИ (гибкий оксифениленовый фрагмент, донорная фенилоксигруппа в бензольном кольце, куда входит аминогруппа). Этот диамин получается из коммерчески доступного 4,4'-диаминодифенилового эфира при сульфировании олеумом.

Для того, чтобы найти оптимальные условия для синтеза ПНИ в апротонных полярных растворителях, в качестве растворителей были апробированы 1) ДМСО, 2) N-МП, а в качестве солубилизаторов-катализаторов – 1) триэтиламин, 2) три-(н-бутил)-амин, 3) диазабициклооктан (DABCO).

При варьировании условий синтеза ПНИ на основе ОДАС (43) было обнаружено, что природа противоиона на сульфогруппе (сульфогруппы в процессе получения полимера переводятся в солевую форму для улучшения растворимости диамина, а затем и полимера) влияет на его растворимость в апротонных полярных растворителях. Так, оказалось, что при использовании три-(н-бутил)-амина в качестве солубилизатора-катализатора синтеза, ПНИ

на основе ОДАС (43) хорошо растворяется как в ДМСО, так и N-МП, при использовании же триэтиламина или DABCO растворимость полимера в выше указанных растворителях становится заметно ниже (СПНИ частично выпадает в осадок).

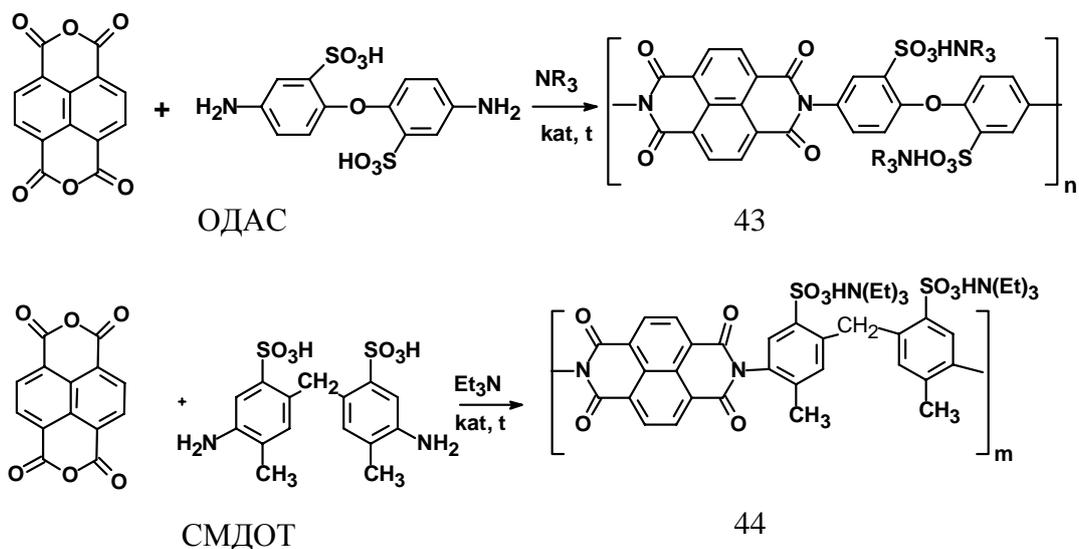


Схема 8. Получение ПНИ с сульфогруппами.

Был также получен не описанный ранее в литературе СПНИ на основе ДНТК и СМДОТ (44) (5,5'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислота) в среде ДМСО. Этот полимер хорошо растворим в ДМСО и при использовании триэтиламина в качестве солубилизатора: поликонденсация протекала гомогенно, в отличие от реакции ДНТК и ОДАС.

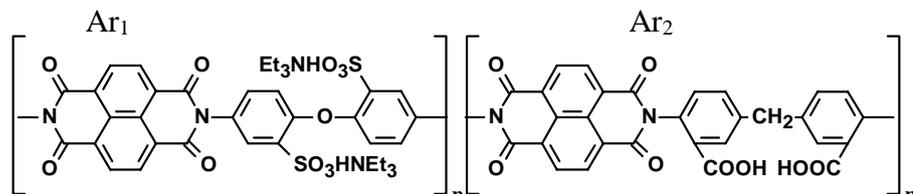
Эффективный способ получения диамина СМДОТ разработан и запатентован в рамках настоящей работы.

При изучении поликонденсации ДНТК с различными диаминами в апротонных полярных растворителях было доказано, что возможно получение достаточно высокомолекулярных ПНИ, способных образовывать прочные и эластичные пленки. В ДМСО эти полимеры получаются немного лучше ($\eta_{\text{пр}} = 0,8-1,9$ дл/г, $C = 0,5$ г/дл, 25°C), чем в N-МП ($\eta_{\text{пр}} = 0,7-1,2$ дл/г, $C = 0,5$ г/дл, 25°C).

Гомополинафтоиленимиды на основе диаминов с сульфогруппами часто обладают низкой стабильностью в водной среде, поскольку частично или полностью растворяются в воде при нагревании. Одним из путей увеличения стабильности ПНИ пленок является получение сополимеров с добавлением в качестве сомономеров диаминов без сульфогрупп. Чтобы обеспечить растворимость ПНИ, эти диамины, как было отмечено выше, должны иметь мостиковые фрагменты и полярные группы.

Из коммерчески доступных мономеров были выбраны 2 диамина, удовлетворяющих этим требованиям: МДАК и 6Н (Таблица 2). МДАК интересна тем, что карбоксильные группы в о-положении могут катализировать ресинтез имидного цикла при гидролизе ПНИ, увеличивая стабильность полимеров в водной среде.

Таблица 2. Сополинафтоиленимиды на основе ОДАС и МДАК, полученные каталитической поликонденсацией в апротонных полярных растворителях.



Ar_1 / Ar_2	Р-ль для синтеза	Вид процесса	Кат. система	$\eta_{пр}$, дл/г $C = 0,5$ г/дл, $25^\circ C$	ИЕС _{расч.} , мЭКВ $г^{-1}$
70 / 30 статистический (45 _{стат})	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,8 (H_2SO_4)	2,45
68 / 32 блок- статистический (45 _{блок})	ДМСО	гетерогенный – на стадии синтеза блоков гомогенный – при соединении блоков	БИ/БК	1,0 (H_2SO_4)	2,35

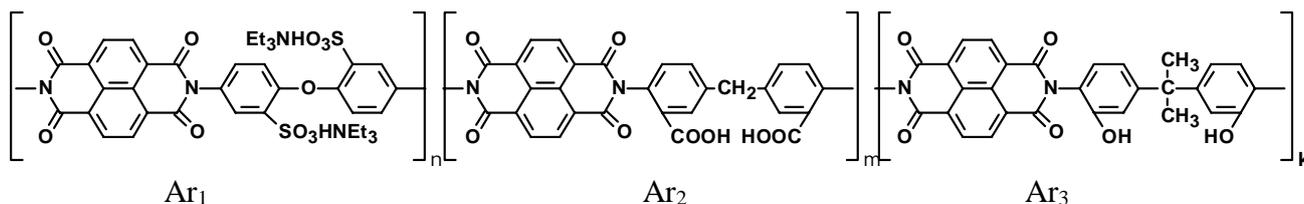
После полива реакционной массы на стеклянную подложку и образования пленок, их прогревали на стекле при $170^\circ C$ в вакууме для удаления остаточного растворителя, увеличения молекулярного веса полимера и фиксации линейных размеров – это позволяет получать качественные пленки. Затем пленки СПНИ выдерживали в метанольном растворе HCl в течение нескольких суток для нейтрализации третичного амина и далее экстрагировали спиртом для полного удаления низкомолекулярных примесей. В итоге получались мембраны из СПНИ в H^+ -форме.

Пленки из ПНИ, как из гомополимеров, так и сополимеров, обладают хорошими физико-механическими характеристиками: разрывная прочность составляет $\sigma = 80-130$ МПа, модуль Юнга $E = 1500 - 3500$ МПа, относительное удлинение при разрыве $\varepsilon = 5-30$ %.

Полученные полинафтоиленимиды были также охарактеризованы данными ИК-Фурье, ЯМР-спектроскопии и вискозиметрии.

В выбранных условиях синтеза наиболее хорошо получались СПНИ (45) на основе ДНТК, ОДАС и МДАК; диамины были взяты в соотношении 70:30 % мольных соответственно (Таблица 3).

Таблица 3. Сополенафтоиленимиды на основе ОДАС, МДАК и 6Н, полученные каталитической поликонденсацией в апротонных полярных растворителях.



$\text{Ar}_1 / \text{Ar}_2 / \text{Ar}_3$	Р-ль для синтеза	Вид процесса	Кат. система	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г 0,5 г/дл, 25°C	IEC _{расч.} , мЭКВ г ⁻¹
70 / 0 / 30 статистический (46)	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,7 (ДМСО/LiCl)	2,16
70 / 15 / 15 статистический (47)	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,2 (ДМСО/LiCl)	2,15

Очевидно, что протонной проводимостью в H⁺-форме обладают пленки ПНИ, содержащие достаточное количество гидратной воды, поэтому перед использованием их подвергают кондиционированию в воде.

Исследование поведения в воде пленок некоторых СПНИ, СПТА (33) и ПВПС на основе СПТА (33) и СПНИ (43) в H⁺-форме

Для определения степени допирования пленок и количественного изменения их линейных размеров, образцы пленок в H⁺-форме выдерживали в воде при комнатной температуре в течение суток.

В случае СПНИ на ОДАС оказалось, что пленка слишком сильно набухает в воде, поэтому для стабильной работы мембраны на основе этого СПНИ необходимо ввести в пленку некоторые сшивающие агенты. Были изготовлены пленочные материалы с добавкой диазида (12) или ацетилацетоната циркония (3% мольных). Во всех случаях после прогрева при

$T=150^{\circ}\text{C}$ пленки полностью теряли растворимость, а при выдерживании в воде поглощали влагу, увеличивая линейные размеры в допустимых пределах (не более 20%).

Пленка из СПНИ на основе СМДОТ (44) оказалась вполне стабильна в воде в H^+ -форме (прирост массы 45%, увеличение линейных размеров до 20%). Сополинафтоиленимиды увеличивали свою массу на 40-70 %, линейные размеры – на 11-20 %.

Для сшивки СПНИ также использовалась реакция Хьюсгена между диазидом (25) и трифункциональными терминальными алкинами (20, 22) (Схема 5), которую проводили в совместных растворах с ПНИ в ДМСО в присутствии CuI . Реакция протекала в процессе приготовления пленок на подогреваемой стеклянной подложке. Таким образом получались ПВПС на основе СПНИ (43) и СПТА.

В процессе испарения ДМСО протекала реакция полиприсоединения с образованием политриазольной сетки. Степень завершенности реакции оценивали по ИК-спектрам полученных пленок по исчезновению сильной полосы поглощения азидной группы при $2105\text{-}2115\text{ см}^{-1}$.

Качественное исследование термогидролитической устойчивости у серии пленок сульфокатионитов в H^+ -форме

Для испытаний были подготовлены пленки из СПТА (33) и СПНИ, содержащих сульфо- и карбоксигруппы, термогидролитическая устойчивость которых ранее не исследовалась. Образцы пленок в H^+ -форме помещали в воду в герметичную емкость и нагревали до 80°C или 120°C в течение 48 ч, затем качественно оценивалась хрупкость пленок. Оказалось, что СПНИ, которые содержат только карбоксильные группы, устойчивее к гидролизу по сравнению со СПНИ, содержащими сульфогруппы. Образец из СПТА (33) никак не изменился после выдерживания 12 суток при 120°C .

5. Сорбция воды некоторыми полученными полииономерами

В данной работе изучалась сорбция паров воды пленками СПНИ (43) на основе ОДАС; СПТА (33), ПВПС на основе СПНИ (43) и ПТА (33) (1:1), СПНИ (45_{стат}), полученных из ДМСО и фенола, СПНИ (45_{блок}). Все полимеры исследовались в H^+ -форме. Измерения осуществлялись на вакуумных весах Мак–Бена с кварцевой спиралью чувствительностью не менее 1 мг/мм и оптической системой регистрации. Сорбция паров воды определялась при 18, 24, 34 и 44°C . По полученным данным были построены кинетические кривые сорбции при различных относительных давлениях пара и изотермы сорбции. Кинетика установления сорбционного равновесия у образцов имеет в основном фиковский характер. Изотермы сорбции исследованных полимеров имеют S-образный характер, хотя в некоторых случаях

он выражен довольно слабо и графики близки к изотермам Генри. S-образные изотермы обычно наблюдаются для гидрофильных полярных полимеров.

Для примера приведены данные, полученные для СПНИ (45_{блок}) (Рис. 2).

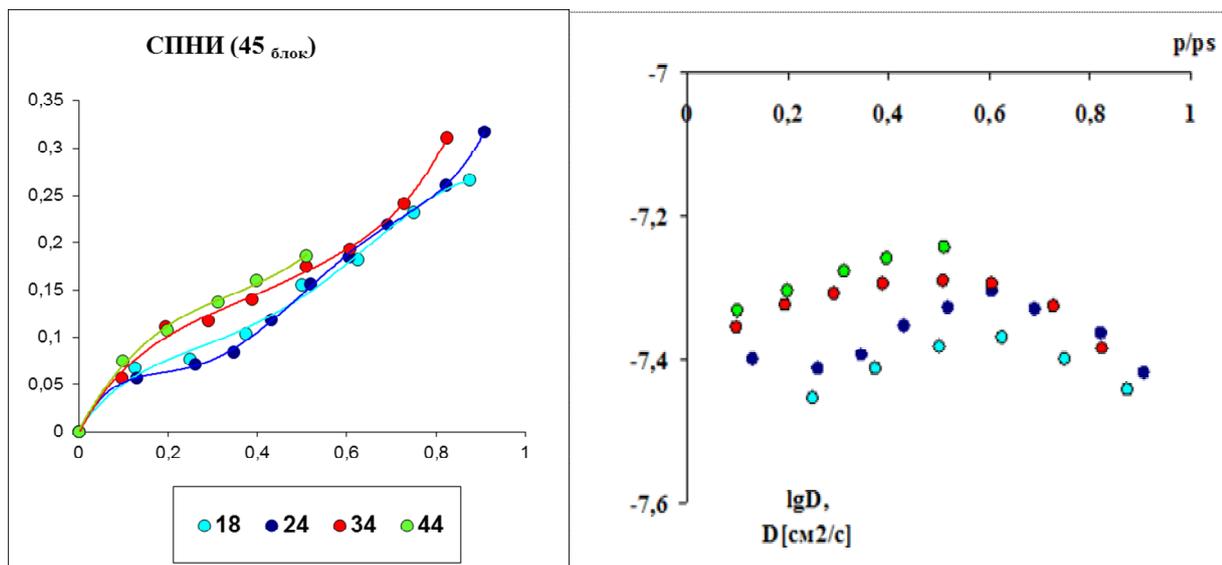


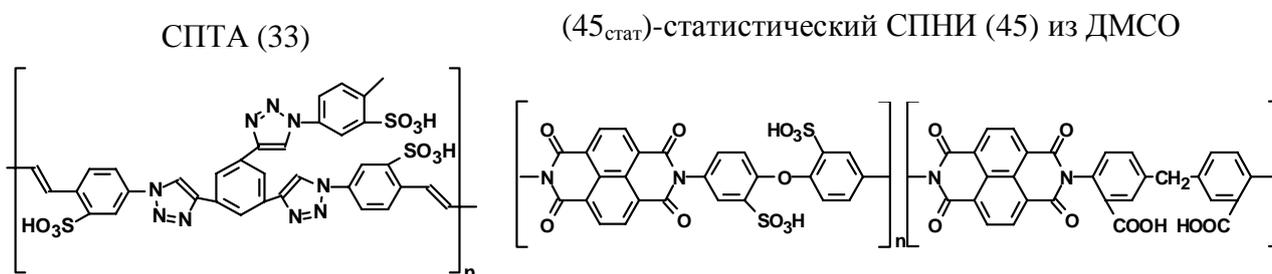
Рис. 2. Изотермы сорбции и коэффициенты диффузии при различных температурах для СПНИ (45_{блок}).

6. Испытания мембран на основе СПНИ и СПТА

6.1. В метанольно-воздушных МЭБ

Для тестирования в метанольно-воздушных топливных элементах (МВТЭ) были собраны МЭБ на основе мембраны СПНИ (45_{стат}), мембраны СПТА (33) в H⁺-форме и мембраны Nafion® 117 (для сравнения) (Схема 10).

Схема 10. ПГА, испытанные в МВТЭ.



МЭБ в составе испытательной ячейки ElectroChem с рабочей площадью поверхности 5 см² тестировали на испытательном стенде TS-200-02. Разрядные характеристики макета МВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерение разрядных

характеристик МЭБ проводили после выведения МЭБ на рабочий режим путем длительного циклирования в вышеуказанной области напряжений.

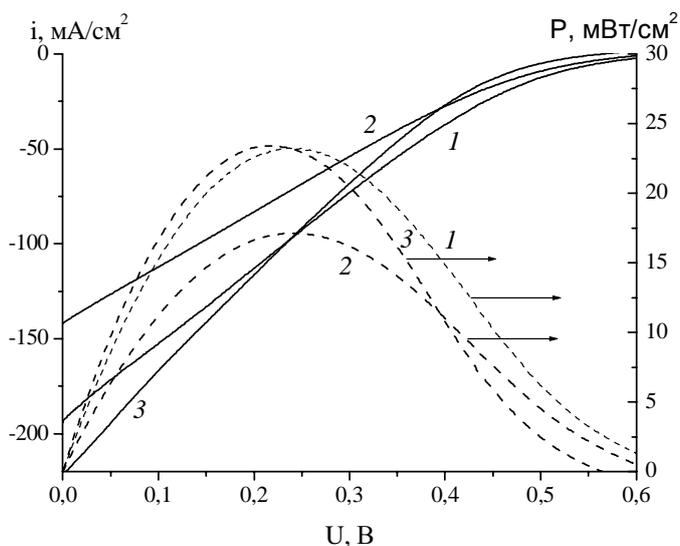


Рис. 3. Зависимость плотности тока и плотности мощности от напряжения на единичной метанольно-воздушной топливной ячейке с МЭБ на основе мембраны: Nafion® 117 (1), СПНИ (45_{стат}) (2) и СПТА (33)(3). Условия испытаний: 1,5 М MeOH; 40°C. Загрузка: Pt (катод) – 2,5 мг см⁻², PtRu (анод) - 2 мг см⁻².

На **Рис. 3** сопоставлены вольтамперные и мощностные характеристики макета МВТЭ с МЭБ на основе выше указанных мембран. Прямой и обратный ход полученных поляризационных зависимостей практически совпадает, что свидетельствует о стабильности полученных характеристик.

Для оценки кроссовера метанола через мембраны СПТА (33) и СПНИ (45_{стат}) проводили измерения хроноамперметрических кривых при напряжении 0,3 В. Установлено, что изменение тока во времени при работе макета МВТЭ в течение 24 часов для всех мембран не превышает 2%, что свидетельствует о незначительном кроссовере метанола в катодное пространство измерительной ячейки.

6.2. В водородно-воздушных МЭБ

В водородно-воздушных МЭБ испытывались следующие мембраны: СПНИ (43) с добавкой 5% SiO₂ (Аэросил), СПНИ (45_{стат}) с 10 вес. % Zr(АсАс)₄, СПНИ (44), СПТА (33) в H⁺-форме (**Схема 11**) и для сравнения мембрана Nafion® 212.

Тестирование МЭБ с рабочей площадью 5 см² проводили в макетах водородно-воздушных топливных элементов (ВВТЭ) в ячейках ElectroChem на испытательном стенде TS-200-02. Испытания проводили при комнатной температуре, без избыточного давления и увлажнения газов.

Разрядные характеристики макета ВВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперметрии (ЦВА). Измерение разрядных характеристик МЭБ проводили после

выведения МЭБ на рабочий режим путем длительного циклирования в вышеуказанной области напряжений.

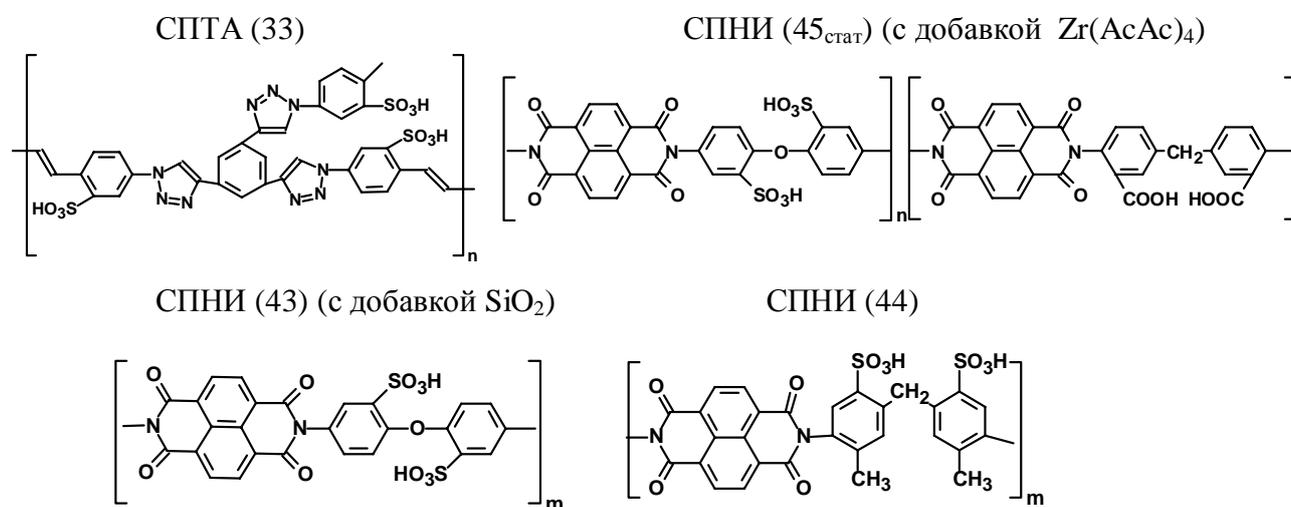


Схема 11. ПГА, испытанные в ВВТЭ.

На **Рис. 4** сопоставлены зависимости величин плотности тока и плотности мощности от напряжения в макете ВВТЭ МЭБ на основе выше указанных мембран, полученные при комнатной температуре, без избыточного давления и дополнительного увлажнения. Из вольтамперных характеристик видно, что прямой и обратный ход поляризационной зависимости практически совпадает. Это свидетельствует о стабильности полученных характеристик.

Для оценки омических потерь и проводимости мембран в составе ВВТЭ определяли общее омическое сопротивление ТЭ при $U = 0,6$ В с помощью потенциостата IPC-Pro по спаду напряжения при скачкообразном изменении тока. Оказалось, что для Nafion® 212 $R_{Om} = 0,8 - 0,9$ Ом, для исследованных ПГА $0,2 - 0,4$ Ом.

Газопроницаемость исследованных мембран и мембраны Nafion® 212 определяли электрохимически. В одинаковых условиях скорость переноса водорода через мембрану Nafion® 212 и через мембраны исследуемых ПГА близки: для Nafion® 212 она составила $1,05$ мА/см², для разработанных нами ПГА несколько ниже, в интервале $0,9 - 1,05$ мА/см².

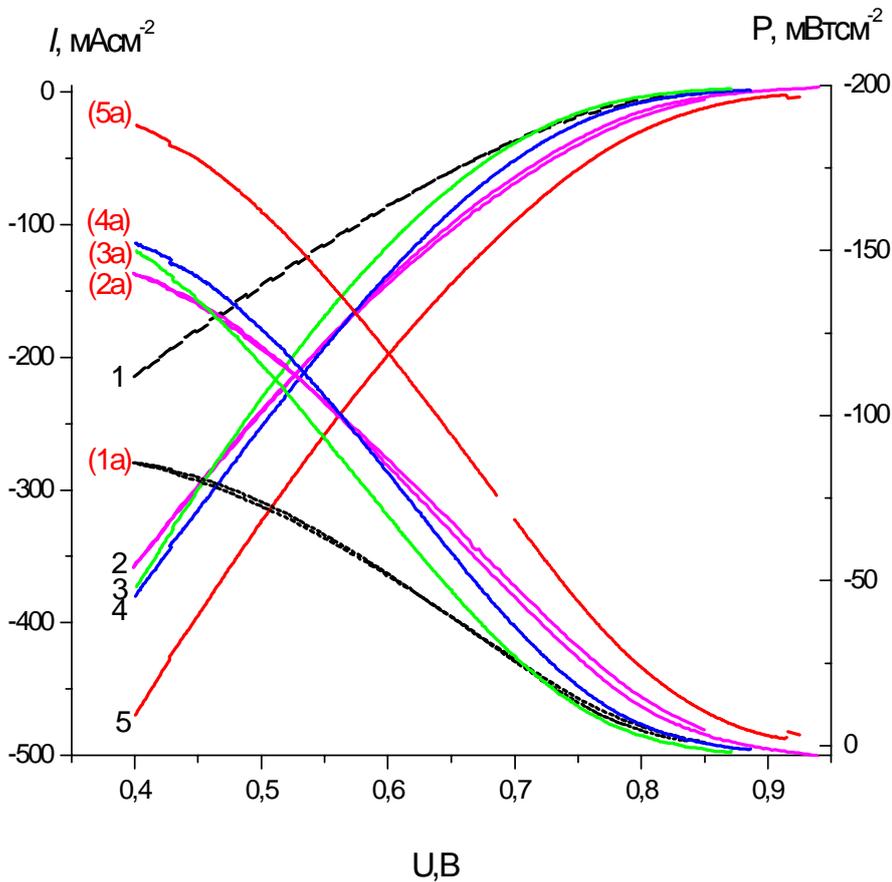


Рис. 4. Зависимости величин плотности тока кривые 1-5 и плотности мощности (в скобках кривые 1a-5a) от напряжения в макете ВВТЭ для МЭБ с мембраной 1 (1a)- Nafion 212 (пунктирная линия) и мембранами ПГА разных типов: 2 (2a)- СПНИ (45_{стат}) с 10 % массовыми $Zr(AsAc)_4$; 3 (3a)- СПНИ (43); 4 (4a) - СПНИ (44); 5(5a) –СПТА (33).

Таким образом, выполненные исследования и их результаты позволяют говорить о том, что разработаны материалы, которые обладают характеристиками, не уступающими и даже иногда превосходящими коммерческие перфторированные мембраны для НТТЭ.

ВЫВОДЫ

1. На основе впервые синтезированных сульфированных полигетероариленов созданы новые эффективные протонпроводящие мембраны, пригодные для использования в низкотемпературных водородных и метанольных топливных элементах, сравнимые или превосходящие по своим свойствам коммерческие мембраны семейства Nafion®.
2. Разработан метод синтеза высокомолекулярных, пленкообразующих функционализированных полинафтоиленимидов на основе диангирида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты, не требующий использования токсичных фенольных растворителей.

3. На модельных соединениях впервые исследованы реакции алкилирования и 1,3-диполярного присоединения с целью функционализации полинафтоиленимидов с гидроксигруппами с помощью полимераналогичных превращений. Строение новых соединений подтверждено данными рентгеноструктурных исследований, ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии.
4. С помощью «click» реакции Хьюсгена получены новые типы высокомолекулярных, пленкообразующих сульфированных 1Н-1,2,3-политриазолов, а также сетчатых систем, устойчивых к гидролизу и пригодных для использования в качестве протонпроводящих мембран в топливных элементах.
5. На основе сульфированных полинафтоиленимидов и 1Н-1,2,3-политриазолов впервые получены полувзаимопроникающие сетки, образующие прочные и эластичные пленки, с повышенной гидролитической стабильностью и высоким влагопоглощением. Изучены их сорбционные свойства и термогидролитическая устойчивость.
6. Оптимизированы и усовершенствованы методы получения сульфированных диаминов и ароматических диазидов, а также терминальных ацетиленов с высокими конечными выходами и высокой степени чистоты, пригодных для синтеза высокомолекулярных полимеров.
7. Проведено широкое тестирование лучших образцов протонпроводящих мембран на основе синтезированных сульфированных полинафтоиленимидов и политриазолов в мембранно-электродном блоке водородно-воздушного и метанольно-воздушного топливных элементов, которое показало их конкурентность и практическую значимость в качестве альтернативы дорогостоящим перфторированным коммерческим мембранам Nafion®117 и Nafion®212.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в журналах

1. Пономарев И. И., Жаринова М. Ю., Петровский П. В., Клеменкова З. С. Новые поли-1,2,3-триазолсульфокислоты для протонпроводящих мембран топливного элемента // ДАН. – 2009. – Т. 429. – № 4. – С.490 – 495.
2. Пономарев И. И., Жаринова М. Ю., Клеменкова З. С., Петровский П. В., Старикова З. А. Синтез N-(2-гидроксифенил)-1,8-нафталимида и его модификации по гидроксигруппе // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 3. – С. 501 – 509.
3. Пономарев И. И., Гринберг В. А., Емец В. В., Майорова Н. А., Жаринова М. Ю., Волкова Ю. А., Разоренов Д. Ю., Скупов К. М., Пономарев Ив. И., Нижниковский Е. А.

Разработка метанольно-воздушных топливных элементов с мембранными материалами на основе новых сульфированных полигетероариленов // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 589 – 596.

Патент

Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Жаринова М.Ю., Скупов К.М. Способ получения мономера для протонпроводящих полимерных мембран // Патент РФ № 2547462 (2014).

Тезисы конференций

1. Жаринова М.Ю., Пономарев И.И., «Новый подход к синтезу сульфокатионитов на основе функциональных полинафтоиленимидов», IV Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку». – Москва. – 2007. – Т. 2. – С. 118.
2. Жаринова М.Ю., Пономарев И.И., «Исследование химической модификации (о-оксифенилен)нафтоиленимидов», 2-я Международная научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии». – Астрахань. – 2008. – С. 34.
3. Жаринова М.Ю., Пономарев И.И. Исследование реакций модификации поли(о-оксифенилен)-нафтоиленимидов // IV Санкт-петербургская конференция молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 47.
4. Жаринова М.Ю. Новые полигетероарилены, содержащие сульфогруппы // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов — 2009». – Москва. – 2009. – С. 41.
5. Ponomarev I.I., Grinberg V.A., Emets V.V, Mayorova N.A., Zharinova M.Yu., Volkova Yu.A., Razorenov D.Yu., Skupov K.M., Ponomarev Iv.I., Nizhnikovskii E.A. Mea based on new sulfonated polynaphthoylene imide and polytriazole network proton exchange membranes for portable direct methanol fuel cell // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. – Moscow. – 2015. – P. 22.
6. Ponomarev I.I., Razorenov D.Yu., Zharinova M.Yu., Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev Iv.I., Volkova Yu.A., Skupov K.M., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. New trends in polyheteroarylenes synthesis, properties and application // Polycondensation 2016. – Moscow – St.Peterburg. – 2016. – P. 28.