

Сополимеризация перфтор-2-фторсульфонилэтилвинилового эфира с другими перфтормономерами.

Е.В.Полунин^{1}, Ю.Е.Погодина¹, Прихно И.А.², А.Б.Ярославцев^{2,3}.*

¹ИОХ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

²ИОНХ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

³ИПХФ РАН, 142432, г.Черноголовка, проспект академика Семенова, 1.

[*ep507@mail.ru](mailto:ep507@mail.ru)

Аннотация: Представлен новый метод синтеза перфторированных сополимеров на основе перфтор-3-оксапент-4-ен-1-сульфонилфторида с перфтордиоксидами, перфторпропилвиниловым эфиром и перфторпропеном. Гидролизом получен материал на их основе, величина протонной проводимости которого при комнатной температуре и влажности 30% оказалась сопоставимой с таковой для мембран Нафион.

Ключевые слова: перфторированный сульфонилфторид, перфтормономеры, полимеризация при высоком давлении, термическое инициирование, протонпроводящий материал, протонная проводимость.

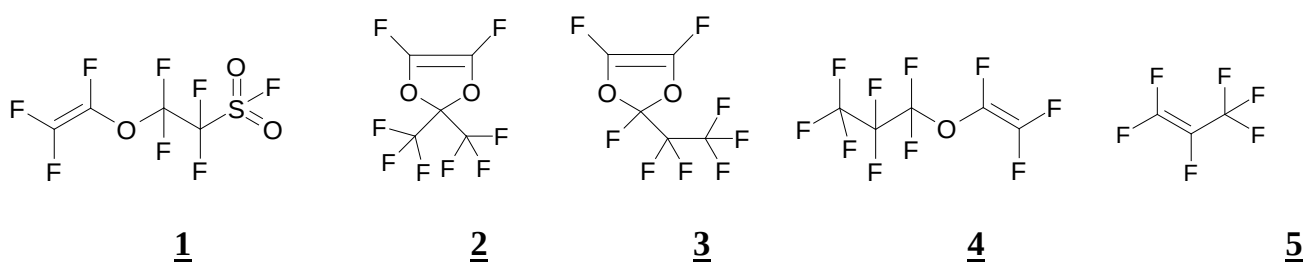
Протонпроводящие мембраны (ППМ) широко используются для различного рода электрохимических технологий [1]. Одним из наиболее перспективных направлений их использования являются топливные элементы. Вследствие жестких условий эксплуатации мембран наиболее часто в этих устройствах используются химически стабильные перфторированные материалы [2]. Первые перфторированные ППМ были получены более полувека назад, в 1966 году, когда фирмой Du Pont была запатентована мембрана на основе сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфторированного сульфосодержащего мономера перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида (ФС-141) [3]. Сополимер получил коммерческое название нафион (Nafion). Фирма Asahi Glass Technology разработала перфторированный сульфомономер перфтор-3-оксагекс-5-ен-1-сульфонилфторид [4] и мембранный полимер на его основе, а Dow Chemical запатентовала сульфосодержащий мономер с сульфогруппой, расположенной ближе к двойной связи, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (**1**) [5]. Сополимер на его основе получил название даулекс (Dowlex), однако из-за низкой реакционной

способности этого мономера при сополимеризации такие мембраны не нашли широкого применения.

Процессы сополимеризации перфторированных сульфосодержащих мономеров (например, ФС-141) с ТФЭ, как правило, проводят во фторуглеродном растворителе с использованием радикальных инициаторов различного строения (алкилпероксидов, перфторированных алкилпероксидов и др.). Существенной проблемой при сополимеризации ТФЭ с ФС-141 является большое различие в реакционной способности мономеров, достигающее двух порядков [6,7], и сополимеризацию прекращают при глубине превращения $\sim 20\text{--}25\%$, после чего отмывают сополимер от непрореагировавшего мономера. При этом довольно сложно избежать потери дорогостоящего сульфомономера.

Жаровым и Гузевой разработан способ полимеризации перфтормономеров при высоком давлении с термическим иницированием, позволяющий вводить в реакцию ранее считавшиеся инертными мономеры [8]. Показано, что в этих условиях в значительной степени нивелируется разница в реакционной способности мономеров [9].

Поэтому с целью изучения возможности получения новых материалов для ППМ была проведена сополимеризация сульфозэфира **1** с диоксолами **2** и **3**, перфторпропилвиниловым эфиром **4** и перфторпропеном **5**. На основе трехкомпонентного сополимера **1+2+4** получен протонпроводящий материал.



Молярное соотношение фрагментов мономеров в сополимерах определяли с помощью спектров ^{19}F ЯМР (300 МГц) по соотношению интегральных интенсивностей сигналов при +40 м.д. (F в сульфонилфториде) и при ~ -79 м.д. (трифторметильные группы). Молярное содержание сульфомономера в бинарных сополимерах составило от 25 до 45%, в трехкомпонентном сополимере соотношение **1:2:4** было 4:3:3.

Экспериментальная часть.

Мономеры - сульфозэфир **1**, диоксоламы **2** и **3**, а также перфторпропилвиниловый эфир **4**, предварительно перегнанные в атмосфере

аргона, в заданном молярном соотношении помещались в цилиндрическую тefлоновую ампулу объемом 2 мл и затем в установку «Баростат» [8]. Давление в приборе ступенчато, 1000 атмосфер за 5 минут, поднималось до 10000 атмосфер, после чего включался нагрев и реакционная смесь выдерживалась 20 часов при 150 °С. Затем прибор охлаждали, ампулу извлекали и продукт выдерживали в вакууме 2 мбар при 70 °С до постоянного веса.

Перфторпропен **5** конденсировали в атмосфере аргона в ампулу объемом 2 мл (помещенную в блок Баростата при -70 °С), затем к нему добавляли **1** в заданном молярном соотношении и проводили реакцию при 200 °С так, как описано выше.

Выход сополимеров составил от 34 до 60% для бинарных и 87% для трехкомпонентного сополимера. Их строение и состав подтверждены спектрами ¹⁹F ЯМР.

Гидролиз образца сополимера проводился путем обработки его 0.1М водным раствором NaOH при кипении в течение двух часов с последующим переводом из натриевой в протонную форму при обработке 0.1 М раствором соляной кислоты. Поскольку пленки, отлитые из этого полимера, оказались достаточно хрупкими, полимер в протонной форме прессовали в таблетку диаметром 6.0 мм под давлением 135 атмосфер в течение 20 минут при комнатной температуре.

Проводимость полученного образца измерялась методом импедансной спектроскопии на импедансметре Elins E-1500 (в диапазоне частот 1 Гц–1.5 МГц). Температура при измерении составила 24°С, относительная влажность 30%. Величина сопротивления таблетки находилась по отсечке на оси активных сопротивлений и пересчитывалась в проводимость с учетом его геометрии в проводимость полимера, составившую $3,8 \cdot 10^{-4}$ См/см. Полученное значение очень близко к проводимости перфторированных мембран Нафлон и их отечественного аналога МФ-4СК при той же влажности [10].

Таким образом, в данной работе представлен новый метод синтеза перфторированных сополимеров на основе сульфозэфира с диоксолами, перфторпропилвиниловым эфиром и перфторпропеном. Гидролизом получен материал на их основе, величина протонной проводимости которого при комнатной температуре и влажности 30% оказалась сопоставимой с проводимостью перфторированных мембран Нафлон и их отечественного аналога МФ-4СК.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).

Литература.

1. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, V.52, P.10364.
2. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Pure and Applied Chemistry, 2017, V.89, P.1185.
3. Пат. 3282875 США (1966).
4. Пат. 5228588 Япония (1977).
5. Пат. 4940525 США (1990).
6. Одинокоев А.С., Базанова О.С., Соколов Л.Ф., Барабанов В.Г., Тимофеев С.В. Журн. прикл. химии 2009, Т.82, С.113.
7. Иванчев С.С., Мякин С.В. Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 117.
8. Жаров А.А., Гузьева И.А. Известия РАН, серия химическая, 2010, №6, С.1195.
9. Соколов В.И., Бойко В.Э., Горячук И.О., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полунин Е.В.. Известия РАН серия химическая. 2017, №7, С. 1284.
10. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. С. 16.