

УДК 547.4

СИНТЕЗ 5-ФТОРСУЛЬФОНИЛПЕРФТОРПЕНТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА – НОВОГО МОНОМЕРА ДЛЯ ПЕРФТОРСУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ИОНОМЕРОВ

А.А. Тютюнов^{a,b,c}, Г.А. Хромов^a, С.М. Игумнов^{a,b}

*^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, г.
Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1*

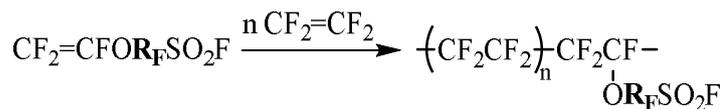
^bООО НПО "ПиМ-Инвест", 119119, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 42, корп. 1-2-3

*^cООО "Центр Водородной Энергетики",
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д. 3, пом. 3
e-mail: tyutyunov@rambler.ru*

Аннотация: Показано, что перфтораллилиодид термически присоединяется к тетрафторэтилену уже при температурах 70–90°C с образованием в качестве основного продукта 5-иодперфторпентена, который является ключевым полупродуктом для синтеза нового фторсульфонилперфторпентилвинилового эфира, представляющего интерес в качестве мономера для получения перфторсульфокислотных протонообменных мембран.

Ключевые слова: фторсульфонилперфторвиниловые эфиры, мономеры, перфторсульфокислотные мембраны.

Интенсивное развитие химии фторполимеров в середине 60-х годов прошлого века на фирме DuPont привело к созданию перфторсульфокислотных иономеров на основе сополимеров тетрафторэтилена с перфтор-2-(2-фторсульфонилэтокси)пропилвиниловым эфиром, которые начали производиться под торговым названием Nafion и применяться в качестве протонообменных мембран в различных электрохимических процессах, в том числе в водородных топливных элементах [1]. В результате последующих исследований компаниями Dow Chemical, Solvay Specialty Polymers, Asahi Glass, Asahi Kasei и 3M Fluoropolymers было организовано производство аналогичных нафионоподобных перфторсульфокислотных полимеров с использованием короткоцепочечных и среднецепочечных фторсульфонилперфтоалкилвиниловых эфиров [2-4].



<u>Previous work:</u>	R_F		$\text{EW} = 100n + \text{MW}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$
Long Sidechain	$\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2$	Nafion (now a product of Chemours) Fumion F (FuMa-Tech) Flemion (Asahi Glass) МФ4-СК (Пластполимер)	1000-1100
	$\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	Aciplex (Asahi Kasei)	
	CF_2CF_2	Hyflon Ion (Dow Chemical) Aquivion (Solvay Specialty Polymers)	700-850
Short Sidechain	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	Aciplex (Asahi Kasei)	
Medium Sidechain	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	Dyneon (3M Fluoropolymers)	700-900

This work: $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$

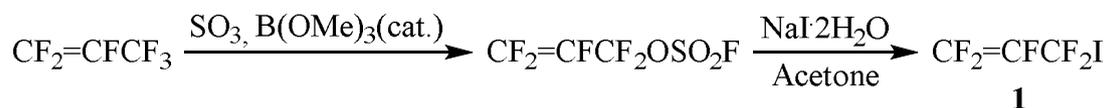
Многочисленные сравнительные исследования характеристик данных протонообменных мембран, выполненные за последние десятилетия, показали, что существует сложная взаимосвязь между молекулярной структурой и морфологией иономера, состоящего из разных фаз кристаллических (подобных ПТФЭ) и ионных (гидратированных сульфокислотных) доменов, а также его транспортными, механическими, и другими свойствами [5-6]. С точки зрения эффективности использования в топливных элементах, предпочтительными оказались перфторсульфокислотные мембраны, полученные из короткоцепочечных и среднецепочечных фторсульфонилперфторалкилвиниловых эфиров [7-8]. Данные мембраны обладают меньшими эквивалентными массами (**EW**) (более высокой ионообменной емкостью), за счет чего возрастает мощность топливного элемента. Они могут работать при более высокой температуре и низкой влажности, что упрощает систему охлаждения и повышает устойчивость катализатора к загрязнениям в топливе. Однако все перфторсульфокислотные мембраны этого ряда требуют дополнительной модификации, направленной на повышение стабильности мембраны к воздействию окислительной среды водородной ячейки и повышению времени их службы [9].

Из этих данных следует, что дальнейшее увеличение длины перфторалкильного фрагмента в фторсульфонильном мономере должно приводить к увеличению эквивалентной массы перфторсульфокислотной мембраны и ухудшению ее характеристик. Однако для мономера $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{F}$, в сравнении с тем же мономером фирмы 3M, **EW** иономеров в среднем возрастает только на 5%, и таким образом, решающим фактором в выборе того или иного мономера для получения перфторсульфокислотных мембран остается его синтетическая доступность. Поэтому целью данной работы явилась разработка

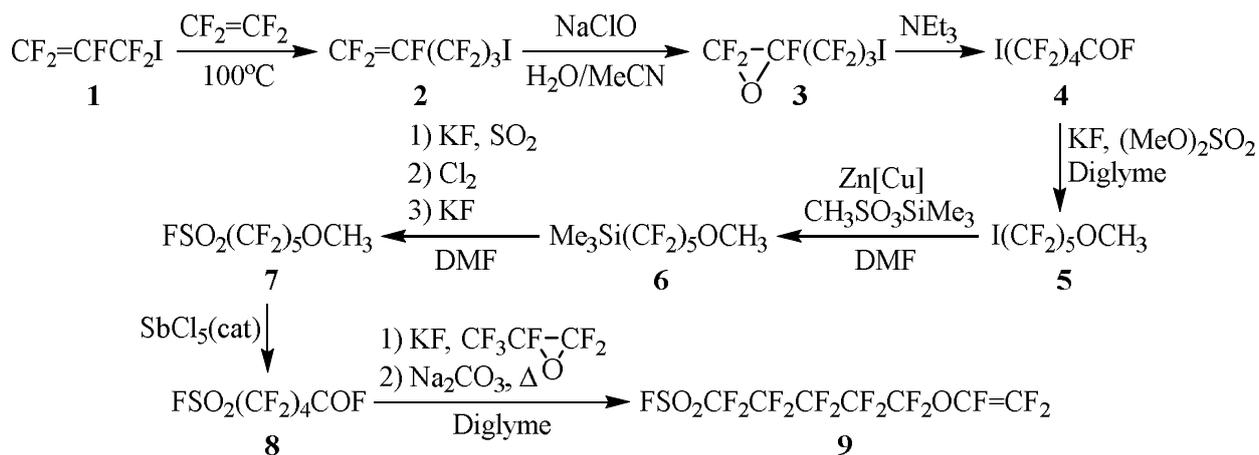
препаративного пути синтеза нового 5-фторсульфонилперфторпентилвинилового эфира для осуществления дальнейших исследований свойств его полимеров [10-11].

В отличие от перфтор-2-(2-фторсульфонилэтокси)пропилвинилового эфира, который используют для производства мембран Nafion, и для которого существует практически единственный общеизвестный путь синтеза [1], для короткоцепочечных мономеров $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{F}$, $n = 2, 3$ – разработано несколько путей синтеза, однако, большинство из них предполагает использование труднодоступных реагентов, например, окиси перфтораллилхлорида или молекулярного фтора и сложного оборудования [2]. В тоже время нами была разработана доступная технология получения $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, основанная на сульфинатодегалогенировании перфторбромэтилвинилового эфира [12]. В свою очередь 3М мономер $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ может быть получен либо фторированием (ЭХФ или F_2/N_2) различных органических предшественников, либо окислением в автоклаве 4-фторсульфонилперфторбутена, что осуществимо только на специализированном производстве [13-14].

В качестве исходного фторорганического сырья для синтеза $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{F}$ мономера наиболее рационально использовать промышленно доступные фторолефины. Так, из гексафторпропилена по известному методу, который без сложностей реализуется на практике, может быть получен перфтораллилиодид (**1**) [15].



Несмотря на то, что перфтораллилиодид (**1**) известен сравнительно давно, его реакции с тетрафторэтиленом в литературе не описаны. Нами установлено, что **1** крайне легко уже при температурах $70 \div 90^\circ\text{C}$ термически присоединяется к $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ с образованием главным образом 5-иодперфторпентена (**2**) и незначительных количеств (5-7%) перфтор-1,5-гексадиена и 1,2-дииодтетрафторэтана. Дальнейшее превращение **2** в целевой мономер может быть осуществлено с помощью следующих стандартных химических превращений.



Следует отметить, что, несмотря на многостадийность этого синтеза, для проведения данных реакций не требуется использования сложного оборудования и опасных и труднодоступных реагентов. Кроме того, полупродукты, образующиеся на ряде стадий, представляют отдельный практический интерес и могут служить исходными реагентами для получения различных коммерчески востребованных фторорганических соединений. Так, продукт предпоследней стадии – $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ – может быть использован для получения перфторированных ПАВ, что дополнительно расширяет области применения синтезируемых по этой схеме веществ.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H , ^{19}F спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 МГц, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя (δ 7,26) и даются в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабополярные сдвиги имеют положительное значение.

Использованный в работе перфтораллилфторсульфат получен стандартным способом из гексафторпропилена [15].

Перфтораллилиодид (I)

К суспензии 223 г (1,2 моль) $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 750 мл ацетона при интенсивном перемешивании прибавляют 250 г (1,09 моль) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ с такой скоростью, чтобы температура смеси держалась в интервале 20 – 25°C. После чего реакционную смесь перемешивают в течение 3-х часов при температуре 25 – 30°C, выливают в равный объем ледяной воды, нижний слой отделяют, промывают 2 раза равным объемом ледяной воды и перегоняют из равного объема H_2SO_4 (конц.), собирая фракцию, кипящую 54 – 56°C.

Получают 225 г (выход 80%) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$.

ЯМР ^{19}F , δ : -49,2 (ддд, 5 Гц, 21,5 Гц, 32 Гц, 2F, ICF_2), -97 (тдд, 5 Гц, 38 Гц, 54 Гц, 1F, $\text{CF}=\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}$), -106,1 (тдд, 32 Гц, 54,5 Гц, 116 Гц, 1F, $\text{CF}=\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}$), -178,6 (тдд, 21 Гц, 38 Гц, 116 Гц, 1F, $\text{CF}=\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}$).

5-Иодперфторпентен (2)

В стальной автоклав наливают 100 г (0,39 моль) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$, автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом в течение 5 минут и вакуумируют до остаточного давления 0,1 - 0,5 Торр. Далее вентиль автоклава закрывают, подсоединяют к нему резиновую камеру с $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ объемом ~10 л (~0,44 моль), после чего вентиль автоклава отрывают и конденсируют $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ в автоклав. Затем автоклав герметично закрывают и нагревают при температуре 90 – 100°C в течение 10 часов на механической качалке. Далее автоклав охлаждают до комнатной температуры, вскрывают и полученную смесь ректифицируют. В процессе ректификации собирают предгон, содержащий смесь непрореагировавшего $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$ и побочно образующегося $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (т.кип. 60°C), которую можно использовать в повторных синтезах, и продукт с т.кип. 95 – 102°C, представляющий собой $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{I}$ с примесью ~20% $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (т.кип. 112 – 113°C; ЯМР ^{19}F , δ : -54 (с)).

Получают 105 г (выход 60%) $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{I}$, чистотой ~80%, который используют в следующей стадии без дополнительной очистки.

ЯМР ^{19}F , δ : -59,8 (дт, 1,5 Гц, 3 Гц, 2F, ICF_2), -90,5 (тдд, 6 Гц, 40 Гц, 52 Гц, 1F, $\text{CF}=\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}$), -106,8 (тдд, 27 Гц, 52 Гц, 117,5 Гц, 1F, $\text{CF}=\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}$), -116,3 (д, 2 Гц, 2F, ICF_2CF_2), -118,1 (дт, 4 Гц, 10,5 Гц, 2F, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -189,8 (ддд, 17 Гц, 22 Гц, 40 Гц, 1F, $\text{CF}=\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}$).

Окись 5-иодперфторпентена (3)

К раствору 241 г (6 моль) NaOH в 960 мл воды при интенсивном перемешивании и температуре -25 – -20°C барботируют 194 г (2,73 моль) Cl_2 . Затем к полученному водному раствору NaClO приливают 466 г (1,3 моль в пересчете на чистый продукт) $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{I}$, содержащего ~20% $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$, и 300 мл ацетонитрила. Реакционную смесь продолжают интенсивно перемешивать, нагревая до температуры -5 – 2°C, при которой начинается экзотермическая реакция, в ходе которой температуру реакционной смеси поддерживают охлаждающей баней в пределах 5 – 10°C. Затем реакционную смесь перемешивают в течение часа при температуре ~15°C, разбавляют равным объемом воды, нижний слой отделяют, промывают равным объемом воды, 5% соляной кислоты и перегоняют над P_2O_5 , собирая дистиллят, кипящий 90 – 100°C.

Получают 371 г (выход 61%) окиси 5-иодперфторпентена, содержащей ~20% $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$, которую используют в следующей стадии без дополнительной очистки.

ЯМР ^{19}F , δ : -63,3 (с, 2F, ICF_2), -110,4 (ддд, 13 Гц, 30 Гц, 42 Гц, 1F, $\text{CF}_2\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}\text{O}$), -113,4 (дд, 18 Гц, 42 Гц, 1F, $\text{CF}_2\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}\text{O}$), -114,7 (дд, 13 Гц, 289 Гц, 1F, $\text{ICF}_2\text{CF}^{\text{A}}\text{F}^{\text{B}}$), -116 (дд, 9 Гц, 292 Гц, 1F, $\text{ICF}_2\text{CF}^{\text{A}}\text{F}^{\text{B}}$), -119,5 (дкв, 13,5 Гц, 41 Гц, 1F, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}^{\text{A}}\text{F}^{\text{B}}$), -124,6 (дд, 10 Гц, 293 Гц, 1F, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}^{\text{A}}\text{F}^{\text{B}}$), -152,3 (ддд проявляется как т, 16 Гц, 1F, $\text{CF}_2\text{CF}^{\text{cis}}\text{F}^{\text{trans}}\text{O}$).

5-Иодперфторпентаноилфторид (4)

К 5,4 г (0,05 моль) NEt_3 при перемешивании добавляют по каплям 500 г (1,07 моль в пересчете на чистый продукт) окиси 5-иодперфторпентена, содержащей ~20% $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$ в процессе чего температура реакционной смеси повышается до 80 – 90°C. Далее смесь нагревают до кипения в течение 1 часа и перегоняют, собирая дистиллят, кипящий 90 - 100°C.

Получают 438 г (выход 88%) $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$, содержащего ~20% $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$, который используют в следующей стадии без дополнительной очистки.

ЯМР ^{19}F , δ : 23,6 (т, 6 Гц, 1F, COF), -60,1 (т, 14 Гц, 2F, ICF_2), -113,9 (м, 2F, CF_2COF), -119,4 (кв, 11 Гц, 2F, CF_2CF_2), -122,9 (м, 2F, CF_2CF_2).

1-Иод-5-метоксиперфторпентан (5)

К суспензии 68 г (1,17 моль) прокаленного KF в 500 мл сухого диглима при перемешивании и температуре ~15°C прибавляют 400 г (0,86 моль в пересчете на чистый продукт) $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$, содержащего ~20% $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$, и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение часа. Далее при перемешивании и температуре 30 – 35°C добавляют 147 г (1,17 моль) $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ и смесь перемешивают при 50 – 60°C в течение трех часов. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 1 л холодной 5% соляной кислоты, нижний слой промывают 2 раза по 500 мл 5% соляной кислоты и ректифицируют.

Получают 280 г (выход 80%) $\text{I}(\text{CF}_2)_5\text{OCH}_3$, т.кип. 65°C(10 Торр).

ЯМР ^1H , δ : 3,5 (с, OCH_3).

ЯМР ^{19}F , δ : -59,4 (с, 2F, ICF_2), -89,5 (с, 2F, CF_2OCH_3), -114,2 (с, 2F, CF_2CF_2), -122,4 (с, 2F, CF_2CF_2), -126,3 (с, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$).

(5-Метоксиперфторпентил)триметилсилан (6)

К суспензии 41,6 г (0,636 моль) порошка Zn и 3,2 г (0,032 моль) CuCl в 200 мл сухого ДМФА добавляют 3,2 г (0,03 моль) ClSiMe₃ и смесь перемешивают 15 – 20 минут. Затем при температуре 5 – 10°C и перемешивании добавляют по каплям 90,4 г (0,54 моль) CH₃SO₃SiMe₃ и далее при температуре 11 – 13°C добавляют по каплям 200 г (0,49 моль) I(CF₂)₅OCH₃ после чего реакционную смесь перемешивают 30 минут при комнатной температуре, переливают в делительную воронку, дают смеси расслоиться, верхний слой отделяют, получают 156 г (выход ~80%) Me₃Si(CF₂)₅OCH₃, содержащего примесь ДМФА, Me₃SiOSiMe₃ и незначительное количество H(CF₂)₅OCH₃, который используют в последующей стадии без дополнительной очистки.

ЯМР ¹H, δ: 3,9 (с, 3H, OCH₃), 0,5 (с, 9H, Si(CH₃)₃).

ЯМР ¹⁹F, δ: -89 (с, 2F, CF₂OCH₃), -119,8 (с, 2F, CF₂CF₂), -122,7 (с, 2F, CF₂CF₂), -125,9 (с, 2F, CF₂CF₂OCH₃), -128,7 (т, 17 Гц, 2F, CF₂SiMe₃).

5-Метоксиперфторпентансульфонилфторид (7)

К суспензии 27 г (0,46 моль) прокаленного KF в 230 мл ДМФА при охлаждении холодной водой и перемешивании добавляют 108 г (0,46 моль SO₂) 27,8% раствора SO₂ в ДМФА. Далее при перемешивании и температуре 15 – 20°C добавляют 150 г (~0,38 моль) Me₃Si(CF₂)₅OCH₃, полученного вышеописанным способом, и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких часов. Затем в реакционную смесь при интенсивном перемешивании и температуре 0 – 5°C барботируют 65 г (0,9 моль) Cl₂, полученную смесь выливают в равный объем холодной 5% соляной кислоты, нижний слой отделяют, промывают 5% соляной кислотой, получают 112 г ClSO₂(CF₂)₅OCH₃, который далее смешивают с 200 мл предварительно расплавленного сульфолана и к полученной смеси прибавляют при перемешивании 48 г (0,83 моль) прокаленного KF. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение трех часов, выливают в 400 мл холодной 5% соляной кислоты, нижний слой отделяют, промывают равным объемом 5% соляной кислоты и ректифицируют.

Получают 77 г (выход 55%) FSO₂(CF₂)₅OCH₃, т.кип. 143 – 144°C.

ЯМР ¹H, δ: 3,9 (с, OCH₃).

ЯМР ¹⁹F, δ: 44,3 (с, 1F, SO₂F), -90 (с, 2F, CF₂OCH₃), -109,1 (с, 2F, CF₂SO₂F), -121,4 (с, 2F, CF₂CF₂), -123,2 (с, 2F, CF₂CF₂), -126,6 (с, 2F, CF₂CF₂OCH₃).

5-(Фторсульфонил)перфторпентаноилфторид (8)

К 6,3 г (0,021 моль) SbCl_5 при перемешивании и температуре 80°C добавляют по каплям 77 г (0,21 моль) $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_5\text{OCH}_3$ с такой скоростью, чтобы реакционная смесь слабо кипела. После чего смесь продолжают нагревать до кипения в течение часа и перегоняют, собирая дистиллят с т.кип. 100°C .

Последующей ректификацией получают 55 г (выход 80%) $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{COF}$, т.кип. $88 - 90^\circ\text{C}$.

ЯМР ^{19}F , δ : 44,9 (м, 1F, SO_2F), 22,9 (т, 5 Гц, 1F, COF), -109,3 (т, 11 Гц, 2F, $\underline{\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}}$), -119,4 (с, 2F, $\underline{\text{CF}_2\text{COF}}$), -121,1 (с, 2F, CF_2CF_2), -123,3 (с, 2F, CF_2CF_2).

5-(Фторсульфонил)перфторпентилвиниловый эфир (9)

К 8,8 г (0,15 моль) прокаленного KF в 300 мл сухого диглима добавляют при перемешивании и температуре $5 - 10^\circ\text{C}$ 50 г (0,15 моль) $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение часа. Далее при перемешивании и температуре -30°C конденсируют в реакционную смесь 25 г (0,15 моль) окиси гексафторпропилена, температуру смеси медленно повышают до комнатной и продолжают перемешивать смесь в течение часа. Затем в вакууме 10 Торр отгоняют дистиллят с т.кип. $30 - 60^\circ\text{C}$, представляющий собой смесь $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и диглима, который прибавляют при перемешивании и температуре $55 - 75^\circ\text{C}$ к суспензии 15,9 г (0,15 моль) прокаленного Na_2CO_3 в 50 мл сухого диглима, с такой скоростью, чтобы газовыделение было не слишком интенсивным. После прекращения газовыделения температуру реакционной смеси повышают до $130 - 140^\circ\text{C}$ и смесь перемешивают при этой температуре до прекращения газовыделения. Далее реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 500 мл холодной 5% соляной кислоты, нижний слой отделяют, промывают несколько раз водой и подвергают ректификации.

Получают 41 г (65%) $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$, т.кип. $135 - 136^\circ\text{C}$.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН, а также при финансовой поддержке ПАО АФК "Система".

Литература

1. W. Grot, Fluorinated Ionomers, Second Edition, Elsevier Inc, **2011**.
2. R. Souzy, B. Ameduri, Prog. Polym. Sci., **2005**, 30, 644-687.
3. M. Odgaard, The Use of Per-Fluorinated Sulfonic Acid (PFSA) Membrane as Electrolyte in Fuel Cells, In: T. Nakajima, H. Groult (eds.), Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. Elsevier Inc, **2015**.
4. T. Hirai, Y. Morizawa, Fluorinated Ionomers and Ionomer Membranes: Monomer and Polymer Synthesis and Applications, In: B. Ameduri, H. Sawada (eds.) Fluorinated Polymers, Volume 2: Applications, RSC Polymer Chemistry Series, 24, **2017**.
5. S.J. Hamrock, M.A. Yandrasits, J. Macromol. Sci., Part C, **2006**, 46, 219-244.
6. C.M. Orsino, Influence of Sidechain Structure and Interactions on the Physical Properties of Perfluorinated Ionomers, Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, **2020**.
7. O.N. Primachenko, E.A. Marinenko, A.S. Odinokov, S.V. Kononova, Y.V. Kulvelis, V.T. Lebedev, Polym. Adv. Technol., **2021**, 32, 1386-1408.
8. N. Zhao, Z. Shi, F. Girard, Materials, **2022**, 15, 78.
9. D. Madhav, J. Wang, R. Keloth, J. Mus, F. Buyschaert, V. Vandeginste, Energies, **2024**, 17, 998.
10. CN107298647B (**2019**).
11. J. Peng, X. Fan, G.A. Goenaga, C.M. Weiss, C.A. Neal, N. Cantillo, T.A. Jr. Zawodzinski, ACS Appl. Polym. Mater., **2023**, 5, 9940-9951.
12. S.M. Igumnov, A.A. Tyutyunov, RU2475477C1 (**2013**).
13. M. Emery, M. Frey, M. Guerra, G. Haugen, K. Hintzer, K.H. Lochhaas, P. Pham, D. Pierpont, M. Schaberg, A. Thaler, ECS Trans., **2007**, 11, 3-14.
14. D.F. Mukhametshin, A.A. Deryabin, M.M. Tatarenkova, RU2800857C1 (**2023**).
15. C.G. Krespan, D.V. England, J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 5598-5599.