

И.М.Ткаченко, С.Н.Остапюк, А.В.Сидоренко, О.В.Шекера, В.В.Шевченко

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННОГО В ЯДРО СУЛЬФОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛОВОГО ЭФИРА

Разработан способ синтеза ароматического полиэфира на основе декафторбифенила и 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола с использованием для генерации фенолят-ионов NaH. Предложен метод введения сульфогрупп в синтезированный полимер путем полимераналогичных превращений с помощью хлорсульфоновой кислоты. Исследованы механические свойства и термоокислительная стабильность полученных сульфированных полимеров.

**ВВЕДЕНИЕ.** Фторированные в ядро полиариловые эфиры (ФПАЭ) обладают рядом уникальных свойств [1]. Их дальнейшая функционализация, осуществляемая как путем использования мономеров, содержащих в своем составе различные функциональные группы и фрагменты, так и полимераналогичными превращениями, позволяет придать новый спектр свойств и расширить области практического применения ФПАЭ [1]. Наличие в составе ФПАЭ диацетиленовых и малеимидных групп дает возможность использовать их как негативные фоторезисты [2, 3], а введение в их состав различных хромофорных групп — в качестве нелинейно-оптических систем [4]. Сенсорными свойствами по отношению к анионам фтора в растворе обладают ФПАЭ, содержащие оксадиазольные циклы [5]. Благодаря выбору различных функциональных групп можно также целенаправленно регулировать оптические свойства — показатели преломления и двойного лучепреломления, оптические потери, а также растворимость полимеров, их адгезию к различным поверхностям [6, 7].

Особый интерес представляют ФПАЭ, содержащие в своем составе сульфогруппы, что связано с возможностью создания на их основе протонпроводящих мембран для топливных элементов [1, 8–11]. Известны ФПАЭ, получаемые реакцией декафторбифенила (ДФБ) с различными по строению бисфенолами, которые являются объектами последующего введения сульфогрупп методом полимераналогичных превращений [1, 8–10]. Такие бисфенолы, как правило, нефторированные, либо же содержат перфторалкильные фрагменты, чаще всего, трифторметильную группы [1, 8].

Нами развивается направление синтеза, ис-

следования структуры и свойств ФПАЭ полученных реакцией ДФБ с изомерными бисфенолами, содержащими в своем составе перфторароматические фрагменты, а также разработка методов их функционализации [12–15]. Цель этой работы — синтез данного типа ФПАЭ, содержащих сульфокислотные группы, вводимые путем полимераналогичных превращений, а также изучение свойств полученных соединений.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** ДФБ синтезировали в соответствии с работой [16], а 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензол получали согласно методике [17]. Хлорсульфоновую кислоту (Merck) и NaH (60 %-я суспензия в масле, Merck) использовали без предварительной очистки, HCl (36 %) и КОН — марки х.ч. Растворители очищены известными методами [18].

**Синтез ФПАЭ.** 1 г (0.00273 моль) 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола растворяли в 5 мл диметилформамида (ДМФА) и порциями при комнатной температуре вносили 0.157 г (0.26 г — 60 %) NaH (0.00655 моль). После прекращения выделения водорода добавляли 0.912 г (0.00273 моль) ДФБ в 6.5 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре, 4 ч при 80 °С и высаждали 1 %-м водным раствором уксусной кислоты. Выделенный полимер промывали горячим метанолом, затем водой и сушили в вакууме при 80 °С в течение 8 ч. Выход 90 %. <sup>1</sup>H ЯМР: δ, м.д.: 7.36 (т, 2H, J = 7.81 Гц, Ar), 7.1 (с, 2H, Ar), 6.96 (д, 2H, J = 7.32 Гц, Ar), 6.88 (д, 2H, J = 6.84 Гц, Ar). ИК-спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 1603 (Ar–F), 1481 (Ar), 1246 (Ar–O–Ar), 1070, 980 (C–F).

**Синтез сульфосодержащих ФПАЭ (СФПАЭ).** СФПАЭ-1. К суспензии 0.5 г (0,76 ммоль)

ФПАЭ в 9.5 г метилхлорида при перемешивании и комнатной температуре по каплям добавляли 0.177 г (1.51 ммоль)  $\text{ClSO}_3\text{H}$  в 1 М растворе метилхлорида. Затем реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Выпавший сульфированный полимер отфильтровывали, промывали гексаном, водой и сушили при 60 °С 4 ч. Далее на стеклянной подложке из 10 %-го раствора ДМФА получали пленку синтезированного полимера, которую затем выдерживали 12 ч в 3 %-м растворе КОН и сутки в 5 %-м растворе HCl. Полученную таким образом пленку СФАПЭ-1 тщательно промывали водой и сушили в вакууме при 60 °С 8 ч.  $^1\text{H}$  ЯМР:  $\delta$ , м.д.: 7.79 (с, Ar), 7.34 (с, Ar), 7.24 (с, Ar), 6.99 (с, Ar), 6.88 (с, Ar). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1597 (Ar-F), 1487 (Ar), 1238 (Ar-O-Ar), 1191 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), 1012 (C-F).

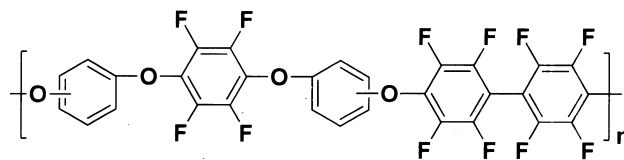
**СФАПЭ-2.** Получали аналогично СФАПЭ-1. Хлорсульфоновая кислота взята в 5-кратном мольном избытке (0.442 г, 3.79 ммоль) по отношению к молекулярной массе (ММ) элементарного звена ФПАЭ.  $^1\text{H}$  ЯМР:  $\delta$ , м.д.: 7.78 (с, Ar), 7.34 (с, Ar), 7.24 (с, Ar), 6.98 (с, Ar), 6.88 (с, Ar). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1599 (Ar-F), 1489 (Ar), 1238 (Ar-O-Ar), 1196 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), 1014 (C-F).

**СФАПЭ-3.** Сульфировали аналогично СФАПЭ-2 на протяжении 4 ч.  $^1\text{H}$  ЯМР:  $\delta$ , м.д.: 7.78 (с, Ar), 7.35 (с, Ar), 7.25 (м, Ar), 6.98 (с, Ar), 6.88 (с, Ar). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1599 (Ar-F), 1489 (Ar), 1238 (Ar-O-Ar), 1194 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), 1024 (C-F).

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.** Спектры  $^1\text{H}$  сняты на спектрометре Bruker Avance DRX 500 на частоте 500 МГц при 25 °С в  $\text{DMCO}-d_6$ . Внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектры полимеров регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием TENSOR 37 в области поглощения 400—4000  $\text{см}^{-1}$ . Для ФПАЭ ИК-спектры снимали в таблетке KBr, а для сульфированных полимеров — в растворе ДМФА. Характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) растворов сульфированных полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде как в растворе ДМФА, так и в смеси ДМФА/LiCl (0.05 М) при 30 °С. Оценку прочности на разрыв ( $\sigma$ ) и относительного удлинения ( $\epsilon_p$ ) проводили на разрывной машине 2166 P-5 при одноосном растяжении со скоростью движения зажима 50 мм/мин. Температуру стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей кало-

риметрии (ДСК) на приборе Q-2000 TA Instruments (США). Нагрев вели в атмосфере воздуха со скоростью 20 град/мин в области температур 25—250 °С, погрешность измерений не превышала 3 %. Термостабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Q-50 TA Instruments (США) на воздухе при скорости нагревания 20 °С/мин в области температур 25—700 °С. Содержание сульфогрупп в полученных полимерах определяли методом обратного титрования [19], а водопоглощение ( $W$ ) — по изменению массы полимеров до и после набухания при комнатной температуре [11].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Ранее [12] нами был получен ряд ФПАЭ на основе ДФБ и изомерных фторированных в ядро бисфенолов:



Показано, что несмотря на одинаковый химический состав ФПАЭ, их структурная организация и физико-химические свойства отличаются за счет введения изомерных фрагментов. В частности, полиэфиры на основе бисфенолов с ОН-группами в *орто*- или *пара*-положении были выделены в виде порошков, которые не способны к формированию пленочных материалов. Тогда как ФПАЭ на основе ДФБ и бисфенола с ОН-группами в *мета*-положении образовывал пленки с прочностью 1.2 МПа. Именно поэтому указанный полимер выбран в качестве объекта для дальнейшей его модификации. Однако такой показатель механической прочности уступает большинству известных в литературе ФПАЭ, в том числе и сульфированным [8, 10], что связано с более высокой молекулярной массой последних.

При синтезе ФПАЭ, описанных в работе [12], для генерации фенолят-ионов был использован  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , который наиболее широко применяется для получения полиэфира данного типа [1]. В то же время известно, что использование для генерации фенолят-ионов при синтезе ФПАЭ более сильных оснований, таких как CsF, NaN,  $\text{CaH}_2$ , дает возможность получить полимеры с большими значениями молекулярной массы (ММ) и с

меньшей степенью разветвленности [20—22].

Данный подход применен нами для увеличения ММ полиэфира на основе ДФБ и 1,4-бис-(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола и, соответственно, прочностных показателей его пленок. В отличие от синтеза ФПАЭ в присутствии  $K_2CO_3$  при использовании  $NaN$  сначала получали соль бисфенола в среде ДМФА, к которой добавляли ДФБ. Применение  $NaN$  позволило увеличить выход полимера и значение характеристической вязкости  $[\eta]$ , которое составило 0.36 дл/г. В работе [12] для определения ММ полимеров, содержащих перфторированные моно- и бифениленовые ядра, было выведено уравнение Марка–Куна–Хаувинка ( $[\eta] = KM^\alpha$ , где  $K = 4.27 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.54$ ). Согласно этому уравнению, синтезированный ФПАЭ имеет значение средневязкостной ММ, равное 261991, тогда как это значение для ФПАЭ, полученного с использованием  $K_2CO_3$ , составило 183078 [12]. Увеличение ММ полимера связано с более мягкими условиями его синтеза, что в свою очередь уменьшает вероятность побочных реакций в процессе поликонденсации.

Увеличение ММ синтезированного полимера значительным образом улучшает прочностные характеристики ФПАЭ. Так, при относительном удлинении 9 % его прочность на разрыв составила 38 МПа, что более чем в 30 раз выше такового показателя ФПАЭ, полученного при использовании  $K_2CO_3$  [12].

Сульфосодержащие ФП-АЭ (СФПАЭ) получены сульфированием данного полимера хлорсульфоновой кислотой при их различном соотношении в метилхлориде при комнатной температуре:

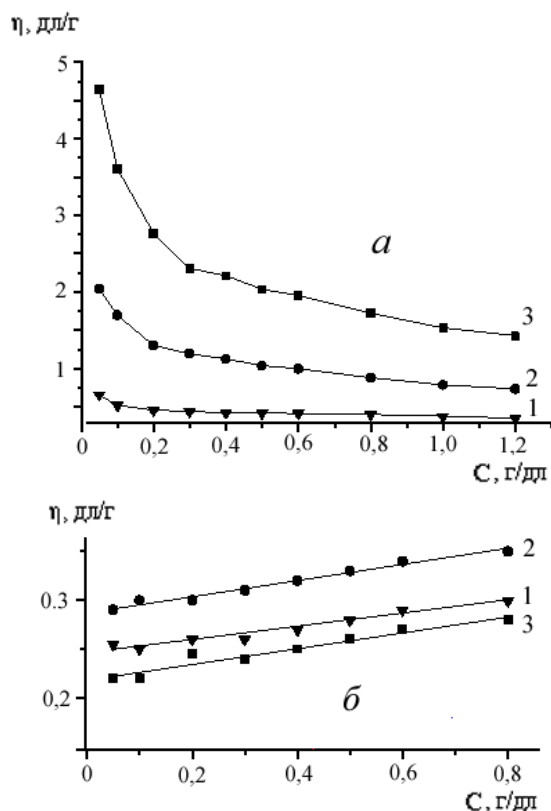
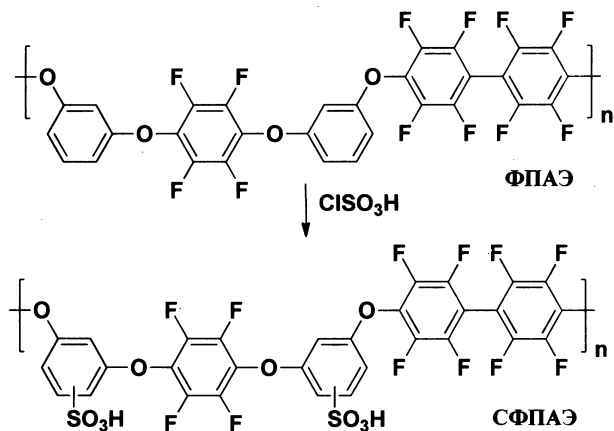


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ( $\eta$ ) от концентрации СФПАЭ в растворе ДМФА без  $LiCl$  (а) и в его присутствии (б). 1 — СФПАЭ-1; 2 — СФПАЭ-2; 3 — СФПАЭ-3.

Таким образом, были получены СФПАЭ-1 — при двукратном мольном избытке  $ClSO_3H$  по отношению к ММ элементарного звена ФПАЭ и продолжительности реакции 2 ч, СФПАЭ-2 и СФПАЭ-3 — при пятикратном мольном избытке  $ClSO_3H$  по отношению к ФПАЭ и продолжительности реакции 2 и 4 ч соответственно (таблица).

Сульфированные полимеры растворимы в ДМФА, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне. При измерении характеристической вязкости для всех синтезированных СФПАЭ наблюдался полиэлектролитный эффект (рис. 1), для исключения которого в растворы СФПАЭ был добавлен низкомолекулярный полиэлектролит —  $LiCl$ . Более низкие значения характеристической вязкости (таблица) всех СФПАЭ в сравнении с исходным ФПАЭ, видимо, обусловлены возможными деградиационными процессами полимерной цепи, протекающими в ре-

## Условия синтеза и свойства ФПАЭ и СФПАЭ

Поли- мер	Условия сульфирования		Содержание SO <sub>3</sub> H-групп, %			[η], дл/г	σ, МПа	ε <sub>p</sub>	W
	Время, ч	ФПАЭ/ClSO <sub>3</sub> H, моль	Вычислено	Най- дено					
ФПАЭ	4	—	—			0.36	38	9	3
СФПАЭ-1	2	1/2	9.55*	19.1**	10.2	0.23	30	11	64
СФПАЭ-2	2	1/5	9.55	19.1	11.9	0.28	30	34	96
СФПАЭ-3	4	1/5	9.55	19.1	14.6	0.21	37	9	180

\* Теоретическое содержание SO<sub>3</sub>H-групп в полимере из расчета, что в элементарном звене ФПАЭ содержится одна SO<sub>3</sub>H-группа; \*\* — две SO<sub>3</sub>H-группы.

зультате реакции сульфирования [10]. Тем не менее, как указано в работе [23], прямое сравнение ММ несulfированного и sulfированного полимеров затруднено. Так, указывается, что на ММ sulfосодержащих полимеров влияют внутри- и межмолекулярные ионные, гидрофобные взаимодействия, а также образование водородных связей [23].

В связи с нерастворимостью ФПАЭ в метилхлориде его sulfирование проводили в суспензии. Несмотря на то, что во время реакции СФПАЭ выпадает из реакционной смеси, степень sulfирования можно контролировать изменением времени реакции и количеством взятого sulfирующего агента (таблица). Как видно из таблицы, увеличение времени реакции с 2 ч (СФПАЭ-2) до 4 ч (СФПАЭ-3) при сохранении соотношения реагентов приводит к возрастанию содержания количества sulfокислотных групп в полимере. Аналогичная картина наблюдается и при изменении соотношения полимер/хлорсульфоновая кислота (ср. СФПАЭ-1 и СФПАЭ-2, таблица). Согласно данным таблицы, все полученные СФПАЭ содержат в своем составе более чем одну, но менее чем две статистически распределенные sulfокислотные группы на элементарное звено полимера. Однако отметим, что процентное содержание sulfогрупп в составе полученных СФПАЭ в целом больше, чем у мембран типа Naфоп, в которых оно находится в диапазоне от 6.8 до 10 % [24].

В ИК-спектрах всех СФПАЭ (рис. 2) присутствуют аналогичные полосы поглощения, что и для исходного полимера. Но в результате sulf-

фирования для всех СФПАЭ появляется новая полоса поглощения в области 1196—1191 см<sup>-1</sup>, которая соответствует валентным колебаниям sulfокислотной группы —SO<sub>2</sub>— [25].

<sup>1</sup>H ЯМР спектры СФПАЭ сложно интерпретировать из-за статистического sulfирования и, соответственно, нерегулярного строения звеньев полимера. Однако изменение в спектрах СФПАЭ расположения химических сдвигов, а также их смещение в

более слабую область в сравнении с исходным ФПАЭ свидетельствует об образовании конечных полимеров (рис. 3).

Введение sulfогрупп в состав полимера несколько понижает их механическую прочность, которая, однако, остается достаточно высокой и практически не влияет на относительное удлинение СФПАЭ (таблица). Исключение составляет СФПАЭ-2, значение относительного удлинения которого почти в три раза превышает таковые значения СФПАЭ-1 и СФПАЭ-3, а также несulfированного полимера. Такое расхождение, очевидно, связано с более высокой ММ СФПАЭ-2, а также с местом расположения sulfогрупп и

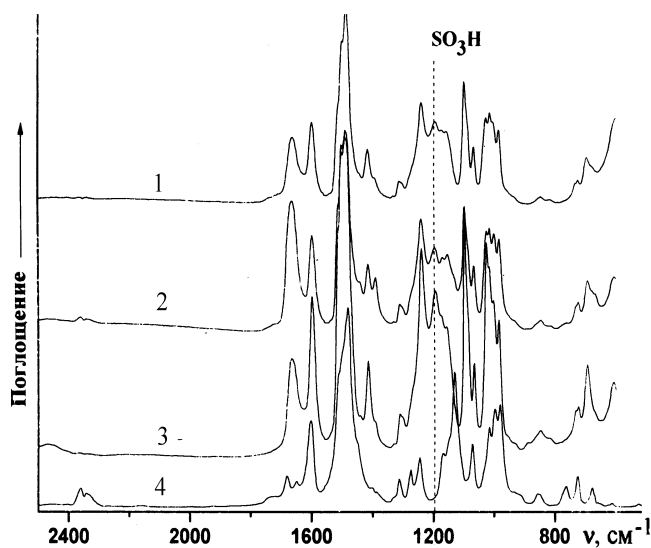


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — СФПАЭ-1; 2 — СФПАЭ-2; 3 — СФПАЭ-3; 4 — ФПАЭ.

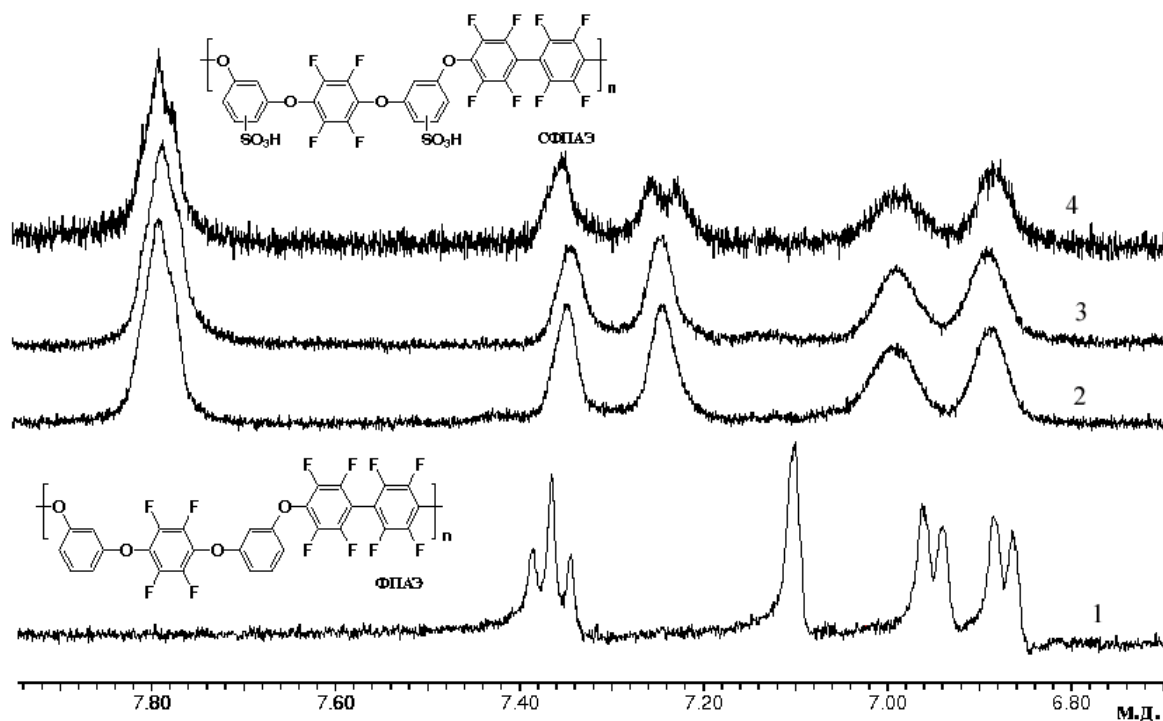


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры ФПАЭ (1), СФПАЭ-1 (2); СФПАЭ-2 (3); СФПАЭ-3 (4).

их плотностью в полимере. Как отмечалось выше, СФПАЭ-3 имеет наименьшее значение  $[\eta]$ , однако его пленка характеризуется наилучшим значением прочности на разрыв в сравнении с СФПАЭ-1 и СФПАЭ-2. Это связано с присутствием в его структуре наибольшего количества  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп и соответственно с более развитой сеткой водородных связей, которые и придают механическую прочность полимеру.

Водопоглощение полученных СФПАЭ увеличивается с ростом содержания в их структуре сульфокислотных групп (таблица). Для известных в литературе СФПАЭ водопоглощение находится в широких пределах, и в зависимости от степени сульфирования может достигать более 1000 % [8] или даже приобретать способность к растворению в воде [9].

Температура стеклования СФПАЭ по данным ДСК не была обнаружена вплоть до 250 °С. Из литературных данных известно, что повышенная полярность сульфированных полимеров приводит к увеличению их значений  $T_g$  [8, 26], которые часто превышают температуру разложения данных соединений [8, 9].

Результаты ТГА показывают (рис. 4), что для

синтезированных СФПАЭ характерен трехстадийный механизм потери массы, подобно другим СФПАЭ, описанным в работе [11].

На первой стадии до 150 °С происходит потеря связанной влаги, которая содержится в СФПАЭ (рис. 4). Потеря массы в диапазоне температур от 250 до 400 °С связана с деградацией сульфокислотных групп полимеров [11], а дальней-

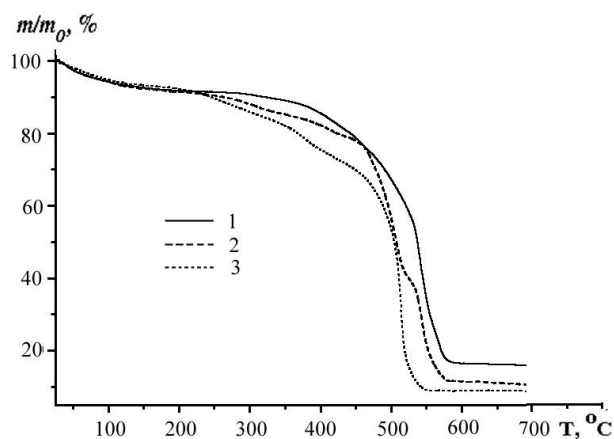


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа синтезированных СФПАЭ: 1 — СФПАЭ-1; 2 — СФПАЭ-2; 3 — СФПАЭ-3.

шая интенсивная потеря массы после 400 °С отвечает разрушению собственно полимерной цепи. Очевидно, что главной стадией, определяющей термостабильность синтезированных соединений, является стадия отщепления SO<sub>3</sub>H-групп. Поэтому с увеличением степени сульфирования понижается и термостабильность СФПАЭ, которая, однако, не уступает таковой для описанных в литературе СФПАЭ [8–11].

Таким образом, показано, что применение для синтеза ФПАЭ на основе ДФБ и 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола в качестве основания NaN, позволяет получить полимер с высокой ММ в мягких условиях синтеза. Этот полимер характеризуется лучшей механической прочностью в сравнении с ФПАЭ, который синтезирован с применением K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полимераналогичными превращениями в синтезированный ФПАЭ введены сульфогруппы, количество которых можно контролировать изменением времени реакции и количества взятого сульфировующего агента. Установлено, что достигнутый уровень растворимости, содержания сульфокислотных групп, механической прочности, водопоглощения и термостабильности полученных СФПАЭ представляет интерес для их использования как ионообменных сред, а также протонпроводящих мембран для топливных элементов.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено спосіб синтезу ароматичного поліетеру на основі декафторбіфенілу та 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензолу з використанням для генерації фенолят-іонів NaN. Запропоновано метод введення сульфогруп у синтезований полімер шляхом полімераналогічних перетворень за допомогою хлорсульфонової кислоти. Досліджено механічні властивості та термоокислювальну стабільність отриманих сульфонованих полімерів.

**SUMMARY.** The method of synthesis of the aromatic polyether based on decafluorobiphenyl and 1,4-bis(3-hydroxyphenoxy)tetrafluorobenzene was developed with using NaN to generate phenoxide ions. Sulfogroups were incorporated by polymeranalogical transformations into the synthesized polymers using chlorosulfonic acid. The mechanical properties and the thermal oxidation stability of the synthesized sulfonated polymer were investigated.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polymer Sci. Ser. B. - 2010. -52, № 7–8. -P. 408–430.
2. Vainer A.Ya., Dyumaev K.M., Ioffe R.M. et al. // Dokl. Phys. Chem. -2003. -391, № 4–6. -P. 199–202.
3. Vainer A.Ya., Dyumaev K.M., Aronshtam N.E. et al. // Dokl. Chem. -2007. -412, Pt 2. -P. 38–41.
4. Lu Z., Shao P., Li J. et al. // Macromolecules. -2004. -37, № 19. -P. 7089–7096.
5. Ding J., Day M. // Ibid. -2006. -39, № 18. -P. 6054–6062.
6. Lee K.-S., Kim J.-P., Lee J.-S. // Polymer. -2010. -51, № 3. -P. 632–638.
7. Tie W., Zhong Z., Wen P. et al. // Mat. Lett. -2009. -63, № 16. -P. 1381–1383.
8. Lee H.C., Hong H.S., Kim Y.-M. et al. // Electrochim. Acta. -2004. -49, № 14. -P. 2315–2323.
9. Miyatake K., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem. -2001. -39, № 19. -P. 3211–3217.
10. Kim D.S., Robertson G.P., Kim Y.S., Guiver M.D. // Macromolecules. -2009. -42, № 4. -P. 957–963.
11. Kim D.S., Robertson G.P., Guiver M.D., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. -2006. -281, № 1–2. -P. 111–120.
12. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П. и др. // Полимер. журн. -2010. -32, № 3. -С. 243–250.
13. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Шекеера О.В. // Там же. -2010. -32, № 4. -С. 355–361.
14. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Мужев В.В. и др. // Там же. -2011. -33, № 1. -С. 71–75.
15. Ткаченко И.М., Шекеера О.В., Шевченко В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.Б. -2013. -55, № 6. -С. 704–711.
16. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И.Л.Кнунянца, Г.Г.Якобсона. -М.: Химия, 1973.
17. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -25, № 3. -С. 576–582.
18. Органикум: в 2-х т. / Пер. с нем., 4-е изд. -М.: Мир, 2008. -Т. 2.
19. Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. // Solid State Ionics. -2005. -176, № 1–2. -P. 117–126.
20. Ding J., Day M., Robertson G.P., Roovers J. // Macromol. Chem. Phys. -2004. -205, № 8. -P. 1070–1079.
21. Qi Y., Ding J., Day M. et al. // Chem. Mat. -2005. -17, № 3. -P. 676–682.
22. Miyatake K., Oyaizu K., Tsuchida E., Hay A.S. // Macromolecules. -2001. -34, № 7. -P. 2065–2071.
23. Schonberger F., Chromik A., Kerres J. // Polymer. -2010. -51, № 19. -P. 4299–4313.
24. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B. et al. // Solid State Ionics. -2005. -176, № 39–40. -P. 2839–2848.
25. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
26. Jeong M.-H., Lee K.-S., Hong Y.-T., Lee J.-S. // J. Membr. Sci. -2008. -314, № 1–2. -P. 212–220.

Поступила 01.06.2013