

УДК 541.64:547.27

ПОЛИМЕРЫ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИСУЛЬФИДНЫМИ И ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ФУНКЦИЯМИ

© 2005 г. Б. А. Трофимов*, Л. В. Морозова*, М. В. Маркова*, А. И. Михалева*,
Г. Ф. Мячина*, И. В. Татаринова*, Т. А. Skotheim**

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Intex, 7080 Cathedral Rock Pl., Tucson, AZ 85718, USA

Поступила в редакцию 29.06.2004 г.

Принята в печать 17.11.2004 г.

Бис-[3-(ванилоксизетокси)-2-гидроксипропил]полисульфиды, полученные взаимодействием ванил-глицидилового эфира этиленгликоля с Na_2S_4 в присутствии NaHCO_3 , не активны в радикальной полимеризации, но легко полимеризуются при термическом инициировании или в присутствии катионных катализаторов $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2, \text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, комплекс LiBF_4 -диметоксиэтан]. Показана возможность использования **бис-[3-(ванилоксизетокси)-2-гидроксипропил]полисульфидов** и их полимеров в катодных композициях для литий-серных источников тока.

Виниловые эфиры широко используются в синтезе полимеров различного назначения, в том числе в качестве присадок к маслам, лекарственных препаратов, для улучшения эксплуатационных свойств (пластичности, адгезии, термостабильности) известных промышленных полимеров ПВХ, ПЭ, ПАН и других [1–4].

В последние годы разнообразные бифункциональные виниловые эфиры заявлены как перспективные компоненты в технологии производства современных источников тока [5–7]. Так, **бис-[3-(ванилоксизетокси)-2-гидроксипропил]полисульфиды (БВПС)**, имеющие полисульфидные, ванилокси- (мягкое основание Льюиса) и вторичные гидрокси- (мягкая кислота Бренстеда) группы в одной молекуле, представляют новые возможности для этих технологий [7].

В настоящей работе получены БВПС с различной длиной полисульфидных блоков, изучены возможности полимеризации и показана эффективность использования полимеров БВПС для литий-серных источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч., элементную серу квалификации х. ч., ванилгли-

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

цидиловый эфир этиленгликоля (**ВГЭЭ**) 99.9%-ной чистоты (контроль ГЖХ), константы которого соответствовали литературным данным: $T_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}/6 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4480$, $d_4^{20} = 1.0333$ [1].

ИК-спектры продуктов записывали на спектрометре “Specord IR-75” в микрослое или в таблетках с КВг.

ГЖХ-контроль осуществляли на хроматографе ЛХМ-80, колонка $3000 \times 3 \text{ мм}$, жидкую фазу ПЭГ 20000, 1%, твердая фаза NaCl , детектор катарометр, газ-носитель гелий.

ПМР-спектры снимали на приборе “Bruker Avance”, модель DPX 250 (250 МГц) в CDCl_3 , стандарт – гексаметилдисилоксан.

ТИПИЧНАЯ МЕТОДИКА СИНТЕЗА БВПС

Тетрасульфид натрия, полученный из 57.58 г (0.68 моля) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 21.9 г (0.67 моля) элементной серы при нагревании и перемешивании (60°C , 1.5 ч) в виде однородной темно-красной жидкости, прикалывали в течение 3 ч при перемешивании к смеси 5.7 г (0.025 моля) триэтилбензиламмонийхлорида (**ТЭБА**), 57.1 г (0.68 моля) NaHCO_3 и 82.3 г (0.57 моля) ВГЭЭ, поддерживая заданную температуру (табл. 1). Через 24 ч реакционную смесь разбавляли 200 мл холодной воды, экстрагировали диэтиловым эфиром ($6 \times 50 \text{ мл}$).

Эфирные вытяжки промывали водой до нейтральной реакции и сушили K_2CO_3 . После удаления эфира и выдерживания до постоянной массы в вакууме (2 мм рт. ст., при комнатной температуре) получили 92.5 г БВПС ($n = 3$, выход 87.6%) – темная жидкость, растворимая в большинстве органических растворителей (табл. 1, опыт 5).

Найдено, %: C 43.61; H 6.99; S 24.10.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3$

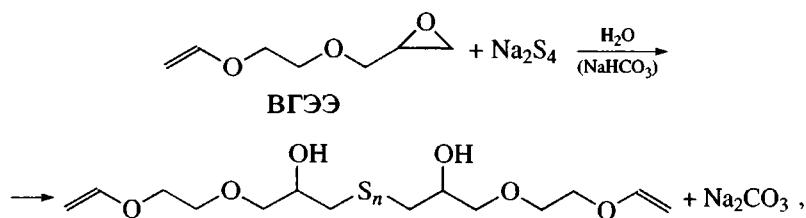
вычислено, % C 43.50; H 6.78; S 24.89.

Полимеризацию БВПС проводили без растворителя, в атмосфере аргона, условия полимеризации указаны в табл. 2. Полученные сшитые полимеры – не растворимые в органических растворителях твердые прозрачные блоки.

В электрохимических экспериментах (табл. 3) использовали тонкослойные двухэлектродные ячейки пуговичного типа с катодом из алюминия (1.5 см^2), покрытого углеродом и композицией из серы, активированного угля марки БАУ МФ и БВПС в соотношении 50 : 35 : 15 или 60 : 35 : 5 (мас. %) и литиевым анодом. В качестве сепаратора использовали пористый ПП, в качестве электролита – 0.75 М раствор $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ в смеси 1,3-диоксолана и 1,2-диметоксиэтана (1 : 1). Циклические вольтамперограммы получали при скорости развертки потенциала 1 мВ с^{-1} в области потенциалов 1.25–3.00 В с использованием потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного самописца ПДА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез БВПС проводили по схеме



где $n = 2, 3$.

В разработанном нами методе, в отличие от описанного ранее [8], для связывания образующейся щелочи используется гидроксикарбонат натрия, реакция проводится в присутствии катализатора межфазного переноса – ТЭБА. Столь существенная модификация метода [8] необходима для получения БВПС, не содержащего продуктов щелочного разложения образующихся polysульфидов (соответствующих тиолов) и винилоксигруппы эфира глицерина – продукта щелочного гидролиза исходного ВГЭЭ.

Реакцию можно направить в сторону образования ди- или трисульфида, меняя температуру реакции и порядок смешения реагентов (табл. 1).

Строение синтезированных БВПС подтверждено ИК- и ЯМР-спектрами. В хорошо разрешенном ИК-спектре БВПС наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний гидроксильных групп (3439 см^{-1}), сильные полосы поглощения $2923, 2875 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}, -\text{CH}_2-$), винилоксигруппы идентифицируются по частотам 822, 975, 1200, 1320, 1620 и 3115 см^{-1} [1]. Интенсивное поглоще-

ние в области 1130 – 1037 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями эфирных групп, слабые полосы в области $737, 702, 610, 546$ и 475 см^{-1} относятся соответственно к валентным колебаниям $\text{C}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{S}$ [9, 10].

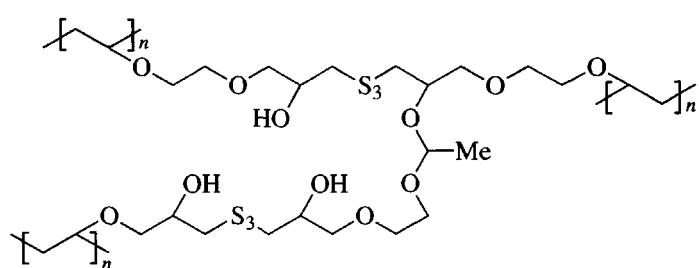
Характерные частоты эпоксикольца ($840, 915, 3060 \text{ см}^{-1}$), присутствовавшие в спектре исходного ВГЭЭ, в ИК-спектре БВПС отсутствуют.

ПМР-спектры БВПС фиксируют сигналы 6.47 м. д. ($-\text{CHO}$), 4.25, 4.08, 3.97 м. д. ($=\text{CH}-$), 3.80, 3.63 м. д. (OCH_2), сигналы 3.07 м. д. (OH) и сигналы протонов групп CH_2S – 2.89 м. д.

Установлено, что БВПС не активен в radicalной полимеризации, инициированной ДАК, дицетилпероксидикарбонатом, пероксидом бензоила (2%, 60, 70, 80°C , 40–50 ч) или УФ-облучением, но легко полимеризуется с образованием сшитых полимеров в присутствии 0.01–1% катионных катализаторов – $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2). Очень эффективно проходит полимеризация БВПС под действием разработанной нами ранее [11] латентной катализитической системы LiBF_4 – 1,2-диметоксиэтан

(ДМЭ) (табл. 2). Эта система обеспечивает контролируемую полимеризацию БВПС в широком температурном интервале с ускорением выше 50°C (при комнатной температуре время реакции 20 ч).

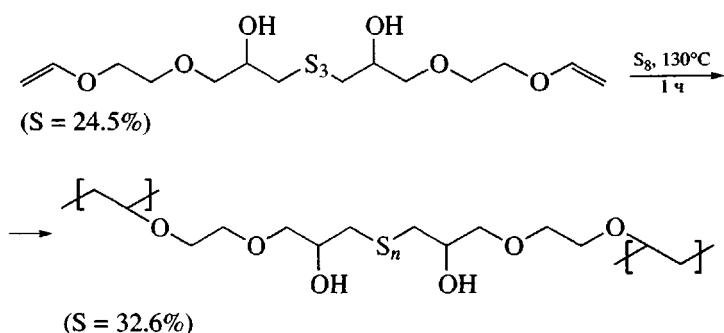
По данным ИК-спектроскопии катионная полимеризация сопровождается полиприсоединением гидроксильных групп к винилоксигруппам, что приводит к дополнительной сшивке полисульфидной сетки:



В ИК-спектрах синтезированных сшитых полимеров наблюдается интенсивное поглощение в области валентных колебаний гидроксильных групп при 3450 cm^{-1} , ацетальные группы проявляются широкой полосой 1050–1080 cm^{-1} , полосы 610, 550 cm^{-1} и 470–450 cm^{-1} относятся к связям C=S и S-S [9, 10]. Слабое поглощение в области

связей C=C (1620, 1320–1200, 960, 820 cm^{-1}) обусловлено присутствием концевых винилоксигрупп.

Формирование однородного твердого прозрачного структурированного полимера происходит также при взаимодействии БВПС с элементной серой (20–60 мас. %, 130°C, 1 ч). При полимеризации сера внедряется в молекулу БВПС, что ведет к удлинению полисульфидной цепи:



Содержание серы в полученных сшитых полимерах (после экстракции непрореагированной серы бензолом в аппарате Сокслета) достигает 32.6%, что соответствует ковалентному связыванию серы полисульфидным фрагментом.

Способность БВПС *in situ* формировать полимерную полисульфидную матрицу предполагает возможность его использования в качестве активного компонента серного катода.

Переход к полисульфидным полимерным сеткам как связующим элементам катода в принципе может существенно улучшить электрохимические характеристики литий-серной батареи.

Методом циклической вольтамперометрии проведены электрохимические испытания БВПС

в качестве связующего компонента катодной композиции для литиево-серных аккумуляторов (табл. 3). Установлено, что введение 5–15% БВПС в серо-углеродную композицию позволяет

Таблица 1. Влияние условий реакции на выход и состав БВПС

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Найдено, %			n^*
			C	H	S	
1**	60	96.1	45.54	7.12	20.00	2.3
2**	20	87.6	43.50	6.78	24.89	2.9
3	20	77.6	42.91	7.94	24.52	3.0
4	30	69.1	43.91	6.91	24.23	2.9
5	60	48.8	43.13	8.14	26.63	3.3

* Число атомов серы в полисульфида (по данным элементного анализа).

** Na_2S_4 прибавляли к ВГЭЭ.

Таблица 2. Условия полимеризации БВПС

Катализатор	Содержание катализатора, мас. %	T, °C	Время	Консистенция продукта
ДАК	2.00	60	40 ч	Жидкость
Пероксид бензоила	2.00	80	50 ч	»
Дицетилпероксицикарбонат	2.00	70	50 ч	»
Нет*		20	1 ч	»
Нет		140	1 ч	Твердый нерастворимый продукт
S	60	130	1 ч	То же
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^{**}$	1.00	20	~1 мин	Эластичный нерастворимый продукт
	0.01	20	500 ч	Жидкость
$\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{**}$	0.01	70	3 ч	Твердый нерастворимый продукт
	1.00	20	~1 мин	Эластичный нерастворимый продукт
$\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДМЭ}^{***}$	1.00	20	20 ч	Твердый нерастворимый продукт
	1.00	50	6 мин	То же
	0.50	50	2 ч	»
	0.25	70	24 мин	»
	0.10	70	10 мин	»
	0.05	70	15 мин	»
	0.01	70	2 ч	»

* УФ-облучение.

** Экзотермический эффект (до 110°C).

*** Комплекс с 1,2-диметоксиэтаном [11].

получить катодный материал с хорошей адгезией к алюминиевой подложке (температура отверждения 60–100°C). При циклировании катодов на основе БВПС в литиевых батарейках пуговично-го типа более высокие значения разрядных и зарядных емкостей (400–500 мАч/г) наблюдаются для композиций, содержащих 15% БВПС. На энергоемкость батарей при циклировании существенно влияют условия отверждения композиции (табл. 3).

Таблица 3. Удельная емкость катодов Q литий-серной батареи на основе композиции S–C–БВПС

S : C : БВПС	Условия отверж- дения	Q, мА ч/г					
		катодные цикли			анодные цикли		
		1	2	3	1	2	3
50 : 35 : 15	60°C, 1 ч, вакуум	514	469	439	412	401	392
50 : 35 : 15	100°C, 1 ч, воздух	292	277	265	375	374	352
60 : 35 : 5	100°C, 1 ч, воздух	276	252	227	294	290	278

Таким образом, разработан новый метод синтеза бис-[3-(винилоксиэтокси)-2-гидроксипропил]полисульфидов, обладающих высокой активностью в катионной и термической полимеризации, и показана возможность их применения в катодных композициях для литий-серных источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и интермедиаты. М.: Наука, 1981.
- Tedeschi R.J. // Encyclopedia of Physical Science and Technology. New York: Acad. Press, 1992.
- Трофимов Б.А. // Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 617.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. Вильнюс: Вильгис, 1992.
- Andrei M., Marchese L., Roggero A., Ferrari M. Pat. 5264307 USA. 1993.
- Marchese L., Andrei M., Roggero A., Ferrari M. Pat. 5411819 USA. 1995.

7. Mikhaylik Y.V., Skotheim T.A., Trofimov B.A. Pat. 6569573 USA. 2003.
8. Трофимов Б.А., Недоля Н.А., Комелькова В.И., Хилько М.Я. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 10. С. 2382.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
10. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
11. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татаринова И.В., Хилько М.Я., Иванова Н.И., Михалева А.И., Skotheim T. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2048.

Polymers of Vinyl Ethers Containing Polysulfide and Hydroxyl Groups

B. A. Trofimov*, L. V. Morozova*, M. V. Markova*, A. I. Mikhaleva*,
G. F. Myachina*, I. V. Tatarinova*, and T. A. Skotheim**

* Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

**Intex, 7080 Cathedral Rock Pl., Tucson, AZ 85718, USA

Abstract—It was shown that bis[3-(vinyloxyethoxy)-2-hydroxypropyl]polysulfides obtained by reacting ethylene glycol vinyl glycidyl ether with Na₂S₄ in the presence of NaHCO₃ are inactive in free-radical polymerization but easily polymerize upon thermal initiation or in the presence of cationic catalysts (BF₃ · OEt₂, H(AuCl₄) · 4H₂O, and a LiBF₄–dimethoxyethane complex). The possibility of using bis[3-(vinyloxyethoxy)-2-hydroxypropyl]polysulfides and their polymers in cathode compositions for lithium–sulfur current sources was demonstrated.