

УДК 541.64:537.3:546.83

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ СУЛЬФИРОВАНИЯ И ЕЕ ПОВЫШЕНИЕ ВВЕДЕНИЕМ НАНОДИСПЕРСНОГО КИСЛОГО ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

© 2007 г. А. И. Фоменков*, И. Ю. Пинус**, А. С. Перегудов*,
Я. В. Зубавичус*, А. Б. Ярославцев***, А. Р. Хохлов****

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

***Высший химический колледж Российской академии наук
125820 Москва, Миусская пл., 9

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.09.2006 г.
Принята в печать 22.01.2007 г.

Исследована протонная проводимость пленок из сульфирированного полиариленэфиркетона на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона различной степени модификации. Проводимость становится высокой при введении в полимер большого числа сульфогрупп. Проводимость образцов с низкой степенью сульфирования можно повысить путем введения нанодисперсной присадки кислого фосфата циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные материалы находят широкое применение в современной технике. Многие из присущих им свойств основаны на процессах ионного переноса. Такие процессы играют важную роль при разделении и очистке жидкостей в электрохимическом синтезе и альтернативных источниках энергии [1, 2]. В последние годы повышенное внимание привлекают мембранные протонпроводящие материалы для топливных элементов [3, 4].

Для увеличения эффективности электрохимических процессов нужны новые материалы, отличающиеся большей селективностью, проводимостью или термостабильностью. Работы по поиску новых полимерных мембран с высокой

ионной проводимостью интенсивно ведутся в течение последних десятилетий [5]. Особое место среди конструкционных термопластов занимают полиариленэфиркетоны (**ПАЭК**) [6]. Они сочетают хорошие механические свойства с высокой термической устойчивостью (более 450°C). ПАЭК синтезируют реакциями электрофильного и нуклеофильного замещения [7, 8]. Для придания им проводимости и повышения сродства к воде предпринимаются попытки модификации цепи ПАЭК различными заместителями, содержащими кислотные остатки. В то же время представляется перспективным подход, связанный с введением в мембрану нанодисперсных неорганических присадок [9, 10]. Одной из таких присадок является кислый фосфат циркония, отличающийся сравнительно высокой протонной проводимостью и ионообменными свойствами [11].

E-mail: alexfom5@yandex.ru (Фоменков Александр Игоревич).

Цель настоящей работы – получение мембран с приемлемыми значениями протонной проводимости из ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона, сильно модифицированных сульфогруппами, и создание композиционных материалов из слабо сульфирированных ПАЭК путем включения в полимер нанодисперсного кислого фосфата циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2'-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан марки А, изготовленный Уфимским производственным объединением “Химпром”, дополнительно очищали согласно методике [12]; $T_{пл} = 158.0\text{--}159.0^{\circ}\text{C}$. 4,4'-Дифторбензофенон получали по ранее описанной методике [13], $T_{пл} = 107.5\text{--}108^{\circ}\text{C}$. Изомерную чистоту контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (содержание *o,n'*-изомера <0.3 мас. %). 4-Фторбензофенон с $T_{пл} = 46.0\text{--}47.0^{\circ}\text{C}$ синтезировали по методике [13].

Синтезы ПАЭК проводили по реакции нуклеофильного замещения согласно методике [14]. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали в течение 0.5–0.75 ч, растворяли в хлороформе и фильтровали через фильтр Шотта. Раствор полимера в хлороформе (3.0–4.0 г полимера на 100 мл хлороформа) многократно промывали водой от DMAA и остатков солей с добавлением при первых промывках 5%-ного раствора HCl для быстрого разделения слоев. Раствор полимера отделяли от водного слоя на делительной воронке. Продукт выделяли в виде пленки упариванием раствора в хлороформе (3.0–4.0 г. полимера на 100 мл хлороформа). Полимер сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 140°С в течение 18 ч и при 140–145°С в течение 25 ч. Выход составлял 96–98% от теоретического.

Найдено, %:	C 82.6;	H 5.4.
Для C ₂₈ H ₂₂ O ₃		
вычислено, %:	C 82.8;	H 5.4.

Сульфохлорирование полученного ПАЭК выполняли по методике [15]. Степень модификации

регулировали варьированием количества хлорсульфоновой кислоты. Гидролиз проводили растворением в смеси диоксан–вода (10 : 1) с последующим упариванием. Полученную степень модификации уточняли по данным элементного анализа.

Пленки из сульфирированных полимеров отливали на стекле из смеси ТГФ–H₂O с объемным соотношением 9 : 1 и высушивали при комнатной температуре в течение 3 суток.

Рентгенофазовый анализ пленок проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α, графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора 36 кВ × 20 мА), шаг по углу 0.1 град, скорость сканирования 1 К/мин, интервал сканирования 4–64 градусов.

Морфологию образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе “LEO912 AB OMEGA”. Срез пленки, предварительно залившейся в эпоксидную смолу, получали на ультрамикротоме марки “Reichert-Jung”. Термический анализ образцов осуществляли, используя термовесы “Netzsch-TG 209 F1” в платиновых тиглях.

Проводимость образцов измеряли с помощью моста переменного тока ИПУ-п.62 с медными электродами в интервале 25–100°С. Значения проводимости находили экстраполяцией полуокружности на ось активных сопротивлений. Перед измерениями протонной проводимости пленки слабосульфирированных образцов выдерживали в эксикаторе при влажности 90% в течение недели.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 МГц в растворах CDCl₃ и DMSO-d₆.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение исходных ПАЭК было подтверждено спектрами ЯМР ¹H в CDCl₃. Общий вид спектра протонного магнитного резонанса полученных полимеров (рис. 1а) соответствует литературным данным [16]. Протоны ароматических фрагментов представлены слаборазрешенными

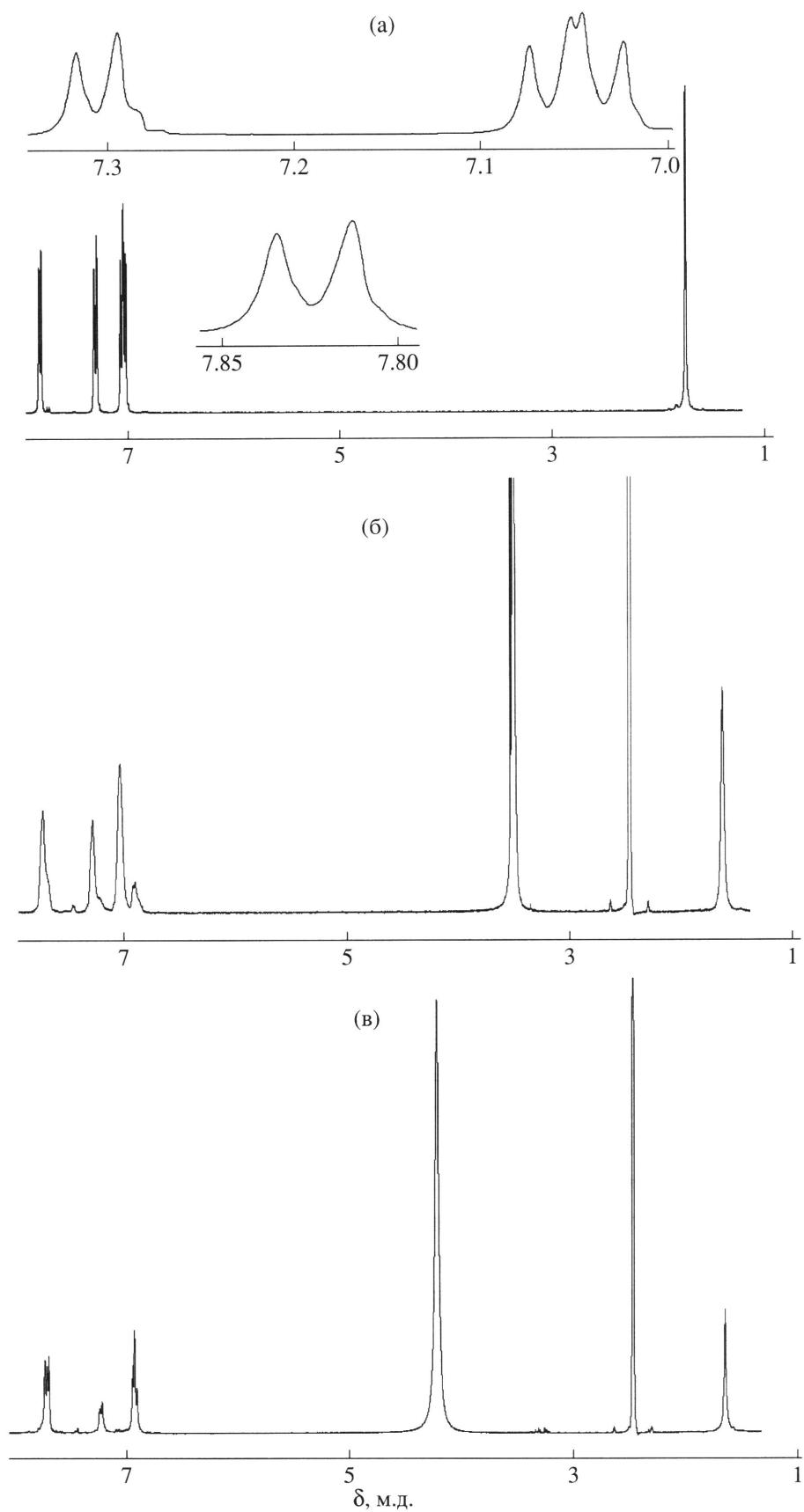


Рис. 1. Спектры протонного магнитного резонанса ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона (а), сульфо-ПАЭК со степенью сульфирования 0.6 (б) и 2 группы на звено (в).

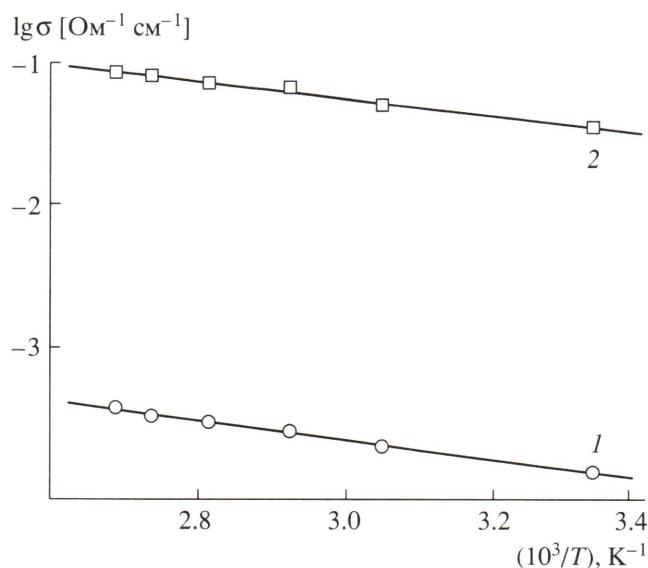


Рис. 2. Температурная зависимость протонной проводимости, построенная в координатах уравнения Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$ для сульфо-ПАЭК со степенью сульфирования 0.6 (1) и 2 группы на звено (2).

дублетными линиями с хим. сдвигами $\delta = 7.79$, 7.28, 7.03 и 7.00 м.д. Метильные группы дают синглете с $\delta = 1.72$ м.д. Интегральные интенсивности этих линий в соответствии с теорией соотносятся как 2 : 2 : 4 : 3.

Очевидно, что введение в цепь полимера сульфогрупп увеличивает сродство образца к воде, значительная часть которой находится в окружении сульфогрупп. Удаление воды сушкой при высокой температуре нежелательно, поскольку оно может привести к сшиванию полимера по сульфогруппам или десульфированию образца. Степень сульфирования и гидратации полученных светло-желтых образцов полимера рассчитывали из данных элементного и термогравиметрического анализа. В настоящей работе были исследованы образцы со степенью модификации 0.6 и 2 группы на звено (образцы 1 и 2 соответственно), содержащие после сушки при 30°C на водоструйном насосе около двух молекул воды на звено полимера. Ниже представлены данные, полученные элементным анализом образцов, рассчитанные брутто-формулы и теоретическое содержание

элементов, соответствующее приведенным формулам.

Для образца 1

Найдено, %: C 63.5; H 5.3; S 3.8.
Для $C_{28}H_{21.4}O_3(SO_3H)_{0.6}(H_2O)_{2.0}$
вычислено, %: C 68.6; H 5.3; S 3.9.

Для образца 2

Найдено, %: C 52.7; H 4.3; S 10.1.
Для $C_{28}H_{20}O_3(SO_3H)_2(H_2O)_{2.5}$
вычислено, %: C 55.0; H 4.4; S 10.5.

Образцы сульфирированных полимеров исследовали методом ЯМР-спектроскопии в ДМСО-d₆. Спектр ПМР полимера состава $C_{28}H_{21.37}O_3(SO_3H)_{0.63}(H_2O)_{4.0}$ приведен на рис. 1б. В области слабых полей можно наблюдать четыре уширенных сигнала протонов ароматических колец. В области сильного поля располагается синглете метильных групп ($\delta = 1.66$ м. д.) и сигнал остаточного протона ДМСО ($\delta = 2.5$ м.д.). Вода в спектре представлена синглете с $\delta = 3.54$ м.д. Соотношение суммарной относительной интенсивности сигналов в ароматической области и синглета метильных групп равно 15.2 : 6. Уменьшение относительной интенсивности сигналов в ароматической области связано с заменой части ароматических протонов сульфогруппами. Для полимера $C_{28}H_{20}O_3(SO_3H)_2(H_2O)_{2.5}$ с большей степенью сульфирования в ароматической области находятся три уширенных сигнала с $\delta = 7.71$, 7.24, 6.95 и синглете метильных групп в области 1.67 м.д. (рис. 1в). Соотношение интегральных интенсивностей составляет 3 : 1 : 3 : 3, что соответствует замене двух из шестнадцати ароматических протонов. Таким образом, данные ЯМР подтверждают сведения о степени сульфирования, рассчитанные из элементного анализа.

Зависимость протонной проводимости пленок от температуры приведена на рис. 2. Пленки, полученные из образцов с высокой степенью сульфирования (2 группы на звено) и предварительно выдержаные в воде в течение 80 ч, характеризуются высокой протонной проводимостью, кото-

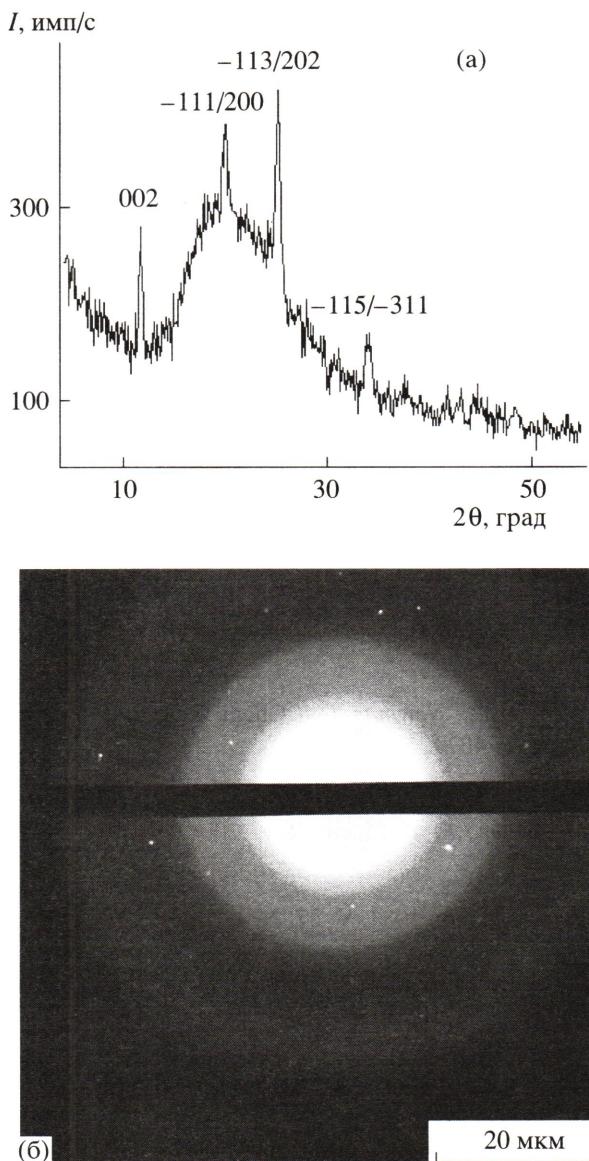


Рис. 3. Рентгенограмма пленки образца сульфо-ПАЭК, допированного кислым фосфатом циркония (а), и картина дифракции электронов на микросрезе образца (б).

рая при 27°C составляет $0.035 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и достигает $0.83 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 100°C (рис. 2, прямая 2). Энергия активации проводимости сравнительно низка и равна $11.4 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$. Столь высокие значения проводимости, наиболее вероятно, обусловлены высокой степенью гидратации полимера. В то же время наличие большого количества воды в пленках (около 2 г на 1 г полимера) приводит к тому, что их механические свойства сильно ухудшаются.

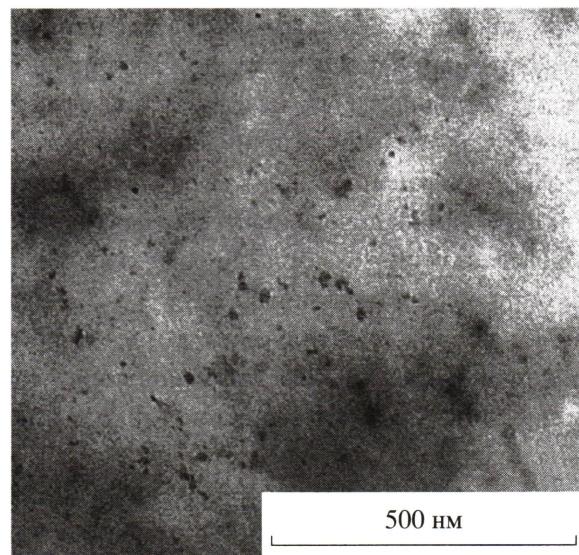


Рис. 4. Электронная микрофотография среза композитной пленки.

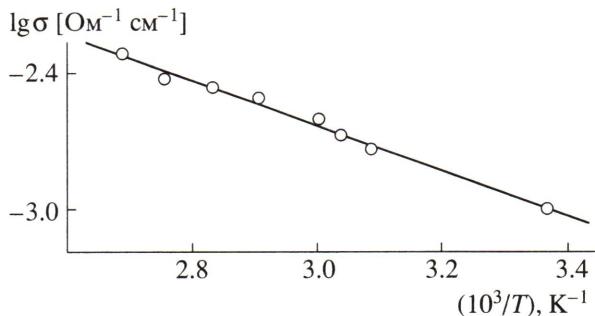


Рис. 5. Температурная зависимость протонной проводимости в координатах уравнения Аррениуса для композитного материала на основе сульфо-ПАЭК со степенью сульфирования 0.6 группами на звено.

Образцы со степенью модификации 0.6 группы на звено набухают в тех же условиях значительно меньше (около 2–3%). Пленки из этого полимера практически не теряют своих механических свойств после контакта с водой. Однако проводимость данного материала оказывается существенно более низкой и даже при 100°C не превышает $4 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, прямая 1). При этом энергия активации проводимости несколько увеличивается и составляет $13.1 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$.

Для повышения протонной проводимости пленки из полимера с низкой степенью сульфиро-

вания допировали кислым фосфатом циркония, синтезируемым непосредственно в матрице полимера по методике [17] с использованием в качестве исходных реагентов пропоксидов циркония и *o*-fosфорной кислоты. По данным химического и электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, полученные образцы содержат фосфат циркония с соотношением Zr : P = 1 : 2. Однако данные микрозондового анализа не являются вполне точными из-за перекрывания полос, соответствующих фосфору и цирконию. Результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что фосфат циркония является кристаллическим. Полученный набор отражений (рис. 3а) соответствует таковому для $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, описанному в литературе [18]. В то же время линии на дифрактограммах существенно уширены и имеют низкую интенсивность. Гораздо более четко кристаллический мотив кислого фосфата циркония прослеживается по дифракции электронов (рис. 3б).

Данные электронной просвечивающей микроскопии (рис. 4) свидетельствуют о том, что частицы кислого фосфата циркония находятся внутри пор и беспорядочно распределены в полимерной матрице.

Полученный композиционный материал обладает повышенной по сравнению с исходным образцом протонной проводимостью, которая в интервале температур от комнатной до 100°C возрастает от 0.001 до 0.005 Ом⁻¹ см⁻¹ (рис. 5). Ее энергия активации значительно выше, чем для сульфирированных образцов и составляет 19 ± 1 кДж/моль. Это указывает на изменение природы проводящих каналов. Наиболее вероятно, что существенный вклад в процессы переноса в данном образце вносит кислый фосфат циркония.

Таким образом, в настоящей работе получены новые протонпроводящие материалы на основе сульфирированных полиариленэфиркетонов. Показано, что их проводимость понижается с уменьшением содержания функциональных групп ($-\text{SO}_3\text{H}$). При этом она может быть увеличена за-

счет допирования нанодисперсной присадкой кислого фосфата циркония.

Авторы благодарят С.Н. Салазкина, В.В. Шапошникову, Н.И. Бекасову, М.А. Сурикову за помощь в синтетической части и проведение сульфирования образцов, а также С.С. Абрамчука за исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nunes S.P., Peinemann K.-V. Membrane Technology in Chemical Industry. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. Ярославцев А.Б., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 438.
3. Prater K.B. // J. Power Sources. 1994. V. 51. № 1–2. P. 129.
4. Weber A.Z., Newman J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4679.
5. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
6. Plast. Technol. 1981. V. 27. № 3. P. 33.
7. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
8. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
9. Yaroslavtsev A.B. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39–40. P. 2935.
10. Bonnet B., Jones D.J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Peraio A., Ramunni E. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3. № 2. P. 87.
11. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 5. С. 449.
12. Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064.
13. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
14. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.

15. Miyatake K., Oyaizu K., Tsuchida E., Hay A. S. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 7. P. 2065.
16. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Мамедова И.А., Дубровина Л.В., Благодатских И.В., Бабушкина Т.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1958.
17. Новикова С.А., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Вересов А.Г., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1205.
18. Slade R.C.T., Knowles J.A., Deborah J.J., Rozière J. // Solid State Ionics. 1997. V. 96. № 1–2. P. 9.

Proton Conductivity of Poly(arylene ether ketones) with Different Sulfonation Degrees: Improvement via Incorporation of Nanodisperse Zirconium Acid Phosphate

**A. I. Fomenkov^a, I. Yu. Pinus^b, A. S. Peregudov^a, Ya. V. Zubavichus^a,
A. B. Yaroslavtsev^c, and A. R. Khokhlov^d**

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

^c High Chemical College, Russian Academy of Sciences,
Miusskaya pl. 9, 125820 Moscow, Russia

^d Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: alexfom5@yandex.ru

Abstract—The proton conductivity of films based on sulfonated poly(arylene ether ketone) derived from bisphenol A and 4,4'-difluorobenzophenone of various modification degrees has been studied. The conductivity achieves high levels upon incorporation of a large amount of sulfo groups into the polymer. The conductivity of the samples with low sulfonation degrees may be increased via introduction of the nanodisperse zirconium acid sulfate additive.