

УДК 561.64:542.954

СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТ- И ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ

© 2008 г. S. Araujo*, Д. Ю. Лихачев*, А. Л. Рusanov**, Н. М. Беломоина**,
П. В. Костоглодов***, Е. А. Фомин***

*Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексики
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика

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

***Общество с ограниченной ответственностью

“Объединенный центр исследований и разработок”
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

Поступила в редакцию 18.04.2007 г.

Принята в печать 25.10.2007 г.

С целью разработки протонопроводящих мембран для топливных элементов осуществлен сравнительный синтез полиимидов на основе бензидин-2,2'-дисульфокислоты и диангидридов пиromеллитовой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот высокотемпературной полициклоцендеснацией в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина. Полимеры водорастворимы, причем полинафтилимида характеризуется значительно более высокой гидролитической стабильностью по сравнению с полипирамеллитимида. Для сообщения полинафтилимиду нерастворимости в воде проведен синтез сополинафтилимида с использованием в качестве сомономера 4,4'-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфона. Сополинафтилимиды сочетали растворимость в ряде органических растворителей с нерастворимостью в воде. Этим полимерам присущи высокие вязкостные характеристики растворов и пленкообразующие свойства; они сочетают высокие термическую и гидролитическую стабильность с протонной проводимостью, превосходящей в широком интервале температур и относительной влажности протонную проводимость коммерческих мембран “Nafion”.

Возрастающий интерес к топливным элементам предопределяет спрос на новые протонопроводящие мембранны с высокими эксплуатационными характеристиками [1, 2]. Широко используемые в настоящее время перфторсульфирированные иономеры типа “Nafion” [3] характеризуются рядом существенных недостатков, к которым, в частности, относятся резкое уменьшение их протонной проводимости при температуре выше 80°C и высокая стоимость. Как следствие, в последние десятилетия возник значительный интерес к мембранам на основе сульфирированных ароматических конденсационных полимеров (АКП) [4–6]. В ряду сульфирированных АКП значительное внимание привлекли сульфирированные ПИ, получаемые взаимодействием сульфирированных диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [7–10]. В ряду сульфирированных диаминов, используемых для получения сульфирированных ПИ, наиболее часто применяют бензидин-2,2'-ди-

сульфокислоту (I), являющуюся коммерческим продуктом. Именно этот мономер был использован в работах [7–10] и ряде других [11, 12] для получения сульфирированных ПИ с пятичленными [7, 8] и шестичленными [9–12] имидными циклами. Ограниченност и некоторая противоречивость данных о характеристиках сульфирированных ПИ, приведенных в работах [7–12], побудили нас осуществить сопоставительное исследование свойств полипирамеллитимида и полинафтилимида на основе соединения I, а также сополинафтилимида, полученного с использованием 4,4'-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфона (II) наряду с соединением I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтиламин и *m*-крезол (“Aldrich”, 99%) использовали без дополнительной очистки. Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (III) (“Aldrich”, 99%) и пирамеллитовый диангидрид (IV) (“Chriskev Co.”, 99%) подвергали вакуумной

E-mail: likhach@servidor.unam.mx (Лихачев Дмитрий Юрьевич).

сублимации, а соединение II ("Chriskev Co.", 99%) перекристаллизовывали из этанола.

Синтез полимеров

Синтез полиимидов осуществляли по аналогии с работами [13, 14]. В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и вводом аргона, загружали 1.2052 г (3.5×10^{-3} моля) I, 0.7083 г (3.5×10^{-3} моля) IV (при синтезе сульфированного полипиромеллитимида) или 0.9386 г (3.5×10^{-3} моля) III (при синтезе сульфицированного полинафтилимида), 0.7841 г (1.0 мл, 7.0×10^{-3} моля) триэтиламина и 9 мл *m*-крезола. Реакцию проводили в токе аргона при 180°C в течение 6 ч (для полипиромеллитимида) и при 180–190°C в течение 24 ч (для полинафтилимида).

Сополинафтилимид синтезировали по следующей методике. В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и вводом аргона, помещали 0.6026 г (1.75×10^{-3} моля) I, 0.7568 г (1.75×10^{-3} моля) II и 0.3542 г (0.5 мл, 3.5×10^{-3} моля) триэтиламина в 10 мл *m*-крезола. Смесь перемешивали до полного растворения, после чего прибавляли к раствору 0.9386 г (3.5×10^{-3} моля) III и 9.5 мл *m*-крезола. Реакцию проводили в токе аргона при 180–190°C в течение 24 ч.

Получение мембран

Мембранны на основе сульфицированных ПИ получали поливом их из растворов в *m*-крезоле при 100°C. Политые пленки сушили в течение 2 ч при 50°C, 2 ч при 100°C, 1 ч при 150°C и 8 ч при 180°C. Полученные мембранны помещали в 50%-ный этанол, 30%-ную H₂SO₄ и в воду на 3–4 ч, а затем промывали этанолом. Процесс раскисления повторяли 6 раз. Далее мембранны сушили в вакууме при 60°C в течение 8 ч.

Характеристика сульфицированных ПИ и мембран на их основе

Химическое строение синтезированных сульфицированных ПИ было подтверждено методом ИК-спектроскопии на спектрометре "BRUKER Equinex 55".

Растворимость сульфицированных ПИ изучали в различных растворителях при 25–70°C. Колбу с растворителем помещали в водянную баню и термостатировали в течение 24 ч. После этого в колбу загружали пленку сульфицированного ПИ и следили за ее растворимостью по изменению окраски растворителя или по деструкции пленки.

Механические характеристики пленок сульфицированных ПИ исследовали с помощью прибора "Dynamic Mechanical Analyzer, TA Instruments, Model G800 DMA". Размер образцов 5 × 30 мм. Измерения проводили при 25 и 120°C.

Термостойкость пленок сульфицированных ПИ изучали методом динамического ТГА на приборе высокого разрешения "Dupont Instruments 951 Thermogravimetric Analazer". Термостойкость оценивали в интервале 25–700°C при скорости нагревания 5 град/мин в аргоне и на воздухе.

Протонную проводимость мембран изучали методом импеданс-спектроскопии на приборе "Novocontrol Turnkey system "Concept 40". Измерения проводили в следующих условиях: частота 50, 100, 200, 500, 800, 3000, 8000, 20000 Гц; температура 20–180°C, относительная влажность 2, 10, 30, 60, 80, 100% [15]. Аппроксимирование графиков зависимости величины логарифма протонной проводимости lg λ (См/см) от логарифма частоты внешнего электрического поля lg ω (Гц) позволило оценить значения протонной проводимости мембран вплоть до нулевых значений переменных [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

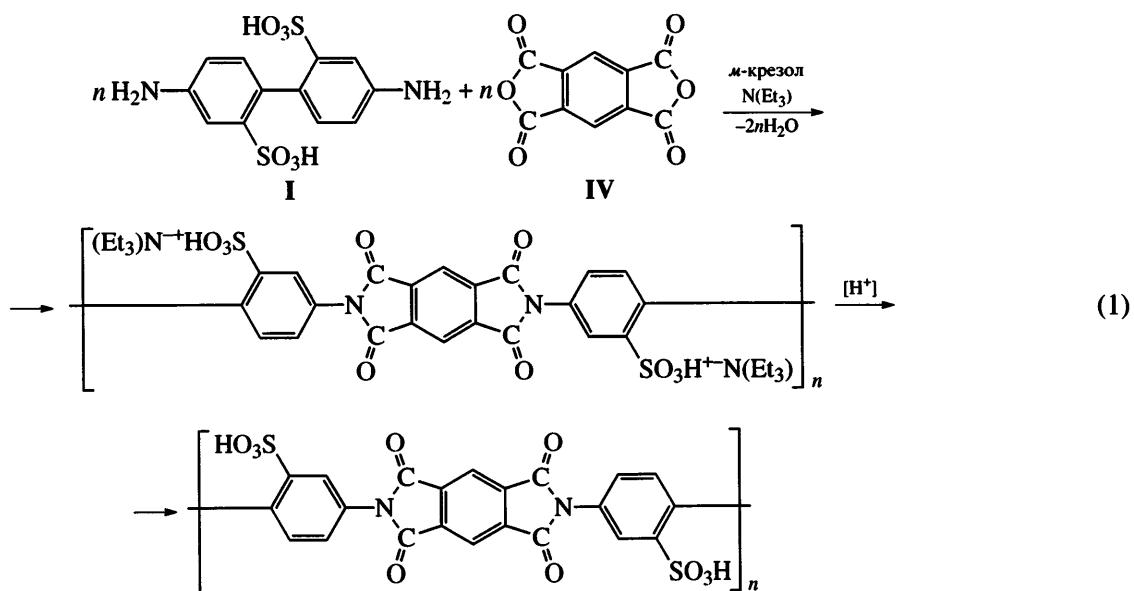
Сульфицированный полипиромеллитимиид

Сульфицированный полипиромеллитимиид (**ППИ**) был получен взаимодействием эквимольных количеств IV с I в условиях одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле с использованием триэтиламина в соответствии со схемой

Растворимость сульфированных гомо- и сополиимидов

Растворитель	Растворимость*						
	H ₂ O	MeOH	EtOH	m-крезол	DMSO	DMFА	МП
Гомополимеры							
Сульфированный ППИ соль	+/++	+/-	+/-	+/-	++/++	-/±	-/±
	++/++	+/-	-/-	+/-	+/-	-/±	-/±
Сульфированный ПНИ соль	+/++	+/-	-/-	+/-	-/++	-/±	-/±
	+/-	+/-	-/-	+/-	+/-	-/±	-/±
Сополимеры							
Сульфированный СПНИ соль	-/-	-/-	-/-	+/-	+/-	+/-	+/-
	-/-	-/-	-/-	-/-	+/-	-/-	-/-
Сульфированный ПНИ кислота	-/-	-/-	-/-	-/-	+/-	-/-	-/-
	-/-	-/-	-/-	-/-	+/-	-/-	-/-

* ++ хорошо растворим, + растворим, ± частично растворим; – нерастворим; в числителе – при 20, в знаменателе – при 70°C.



Синтез сульфированного ППИ отличается от обычных высокотемпературных процессов поликонденсации [13, 14] тем, что в нем использован триэтиламин, функции которого заключаются в образовании солей с сернокислотными группами, что определяет лучшую растворимость мономеров и сульфированного ППИ в *m*-крезоле, повышает термостойкость сульфокислотных групп, предотвращая реакции десульфирования, что в свою очередь позволяет проводить процесс при повышенных температурах и синтезировать полимеры с высокими ММ.

Получение сульфированного ППИ в (солевой форме) осуществляли при 180°C в течение 6 ч, реакция протекала гомогенно и приводила к образованию высокомолекулярного ($\eta_{\log} = 1.55$ дL/g) полимера, растворимого в воде и ряде органических растворителей (таблица).

Перевод сульфированного ППИ из солевой в кислотную форму осуществляли путем обработки его 30%-ной H₂SO₄. При этом был получен полимер с $\eta_{\log} = 1.1$ дL/g, хорошо растворимый в воде даже при комнатной температуре.

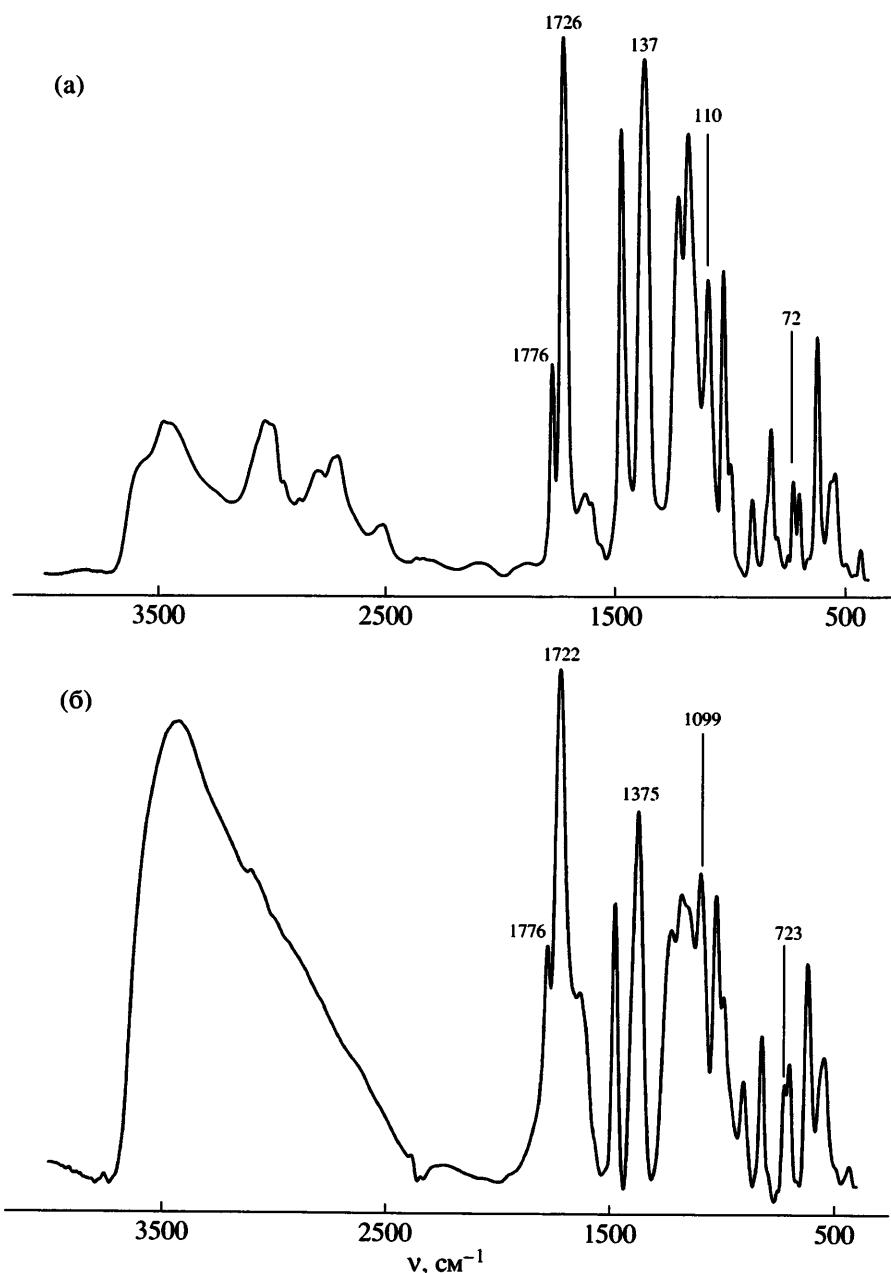


Рис. 1. ИК-спектры сульфированного ППИ в солевой (а) и кислотной (б) формах.

Строение синтезированного сульфированного ППИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектре сульфированного ППИ в солевой форме (рис. 1а) содержатся максимумы поглощения в области 1776 см^{-1} (асимметричные колебания СО имидного цикла), 1772 см^{-1} (асимметричные колебания СО имидного цикла), 1375 см^{-1} (аксиальные колебания С–N–С имидного цикла), 1099 см^{-1} (колебания С–N–С имида),

723 см^{-1} (деформационные колебания имидного цикла) [17–20]. Максимумы поглощения в областях 2250 – 3700 см^{-1} характерны для сульфокислотных групп в их солевой форме.

Практически те же максимумы поглощения присущи и сульфированному ППИ в его кислотной форме (рис. 1б). Основные различия между ИК-спектрами сульфированного ППИ в солевой и кислотной формах проявляются в областях

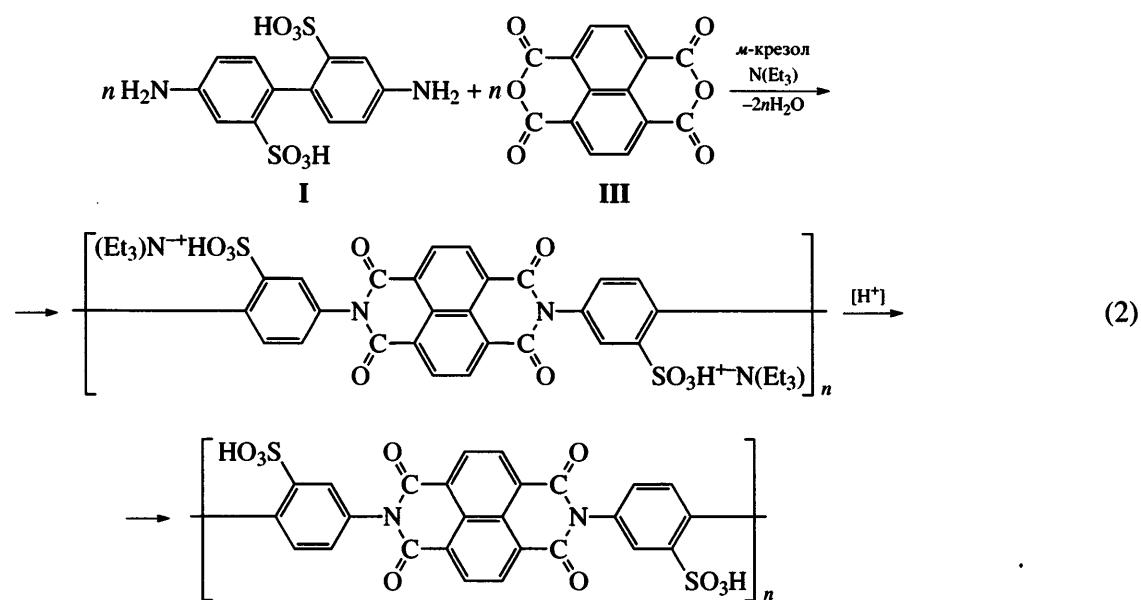
2250–3700 cm^{-1} , где для солевой формы имеется ряд максимумов поглощения, а для кислотной формы – один “размытый” пик.

Наблюдение за изменением $\eta_{\text{лог}}$ растворов сульфирированного ППИ в ДМСО было осуществлено с целью оценки гидролитической стабильности полимера. Изменение вязкости растворов (0.5 г/дл, 25°C) в течение 240 дней приведено на рис. 2. Как видно, $\eta_{\text{лог}}$ значительно уменьшились во времени, уже после одного месяца старения пленки сульфирированного ППИ становились хрупкими, и их нельзя было использовать в качестве мембран.

Низкая гидролитическая стабильность сульфирированного ППИ связана с нестабильностью пиromеллитимидных фрагментов [12], характерной для многих полифталимида [21]. С целью увеличения гидролитической стабильности рассматриваемых полиимидов была осуществлена замена пиромеллитимидных циклов на более устойчивые к гидролизу нафтилимидные циклы [9, 12, 22].

Сульфирированный полинафтилимид

Сульфирированный полинафтилимид (**ПНИ**) был получен взаимодействием эквимольных количеств III с I в соответствии со схемой



По аналогии с синтезом сульфирированного ППИ получение сульфирированного ПНИ осуществляли в среде *m*-крезола с использованием триэтиламина. Пониженная по сравнению с ПМДА реакционная способность соединения III [22] предопределила повышение продолжительности реакции до 24 ч. Реакция синтеза сульфирированного ПНИ протекала гомогенно и приводила к образованию высокомолекулярного ($\eta_{\text{лог}} = 2.3 \text{ дL/g}$) полимера, растворимого в воде и ряде органических растворителей.

Перевод сульфирированного ПНИ из солевой формы в кислотную осуществляли путем обработки его 30%-ной H_2SO_4 . При этом был получен полимер с $\eta_{\text{лог}} = 1.9 \text{ дL/g}$, растворимый в воде и ряде органических растворителей даже при комнатной температуре.

Сульфирированный ПНИ в солевой и кислотной формах обладал пленкообразующими свойствами.

Строение синтезированного сульфирированного ПНИ было подтверждено данными ИК-спектро-

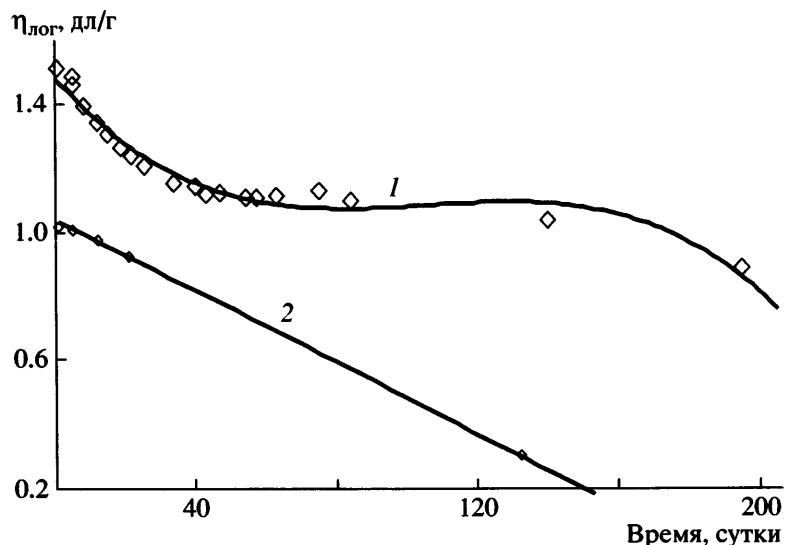


Рис. 2. Изменение логарифмической вязкости растворов сульфированного ППИ в солевой (1) и кислотной (2) формах.

скопии (рис. 3). В спектре солевой формы сульфированного ПНИ содержались максимумы поглощения в областях 1712 см^{-1} (симметричные колебания CO нафтилимида), 1676 см^{-1} (асимметричные колебания CO нафтилимида), 1344 см^{-1} (аксиальные колебания C–N–C нафтилимида), 1093 см^{-1} (колебания C–N–C нафтилимида), 767 см^{-1} (деформационные колебания нафтилимида) [17–20]. Максимумы поглощения в областях 2250 – 3700 см^{-1} характерны для сульфокислотных групп в их солевой и кислотных формах.

Практически те же максимумы поглощения присущи и сульфирированному ПНИ в его кислотной форме (рис. 3б). Основное различие между ИК-спектрами сульфирированного ПНИ в солевой и кислотной формах (как и в случае сульфирированного ППИ) находится в областях 2250 – 3700 см^{-1} , где для солевой формы имеется ряд максимумов поглощения, а для кислотной формы – один “размытый” максимум.

Наблюдение за изменением η_{\log} растворов сульфирированных ПНИ в ДМСО было осуществлено с целью оценки гидролитической стабильности сульфирированных ПНИ в течение 240 дней (рис. 4). Как видно, η_{\log} сульфирированных ПНИ в обеих формах остаются неизменными или даже

несколько увеличиваются на протяжении всего эксперимента. Это свидетельствует о высокой гидролитической стабильности сульфирированных ПНИ, что находится в согласии с данными работ [9, 12, 22–24].

Деформационно-прочностные свойства пленок на основе сульфирированного ПНИ в кислотной форме существенно превосходят “Nafion-112” (рис. 5) как при комнатной температуре, так и при 120°C .

Термостабильность сульфирированного ПНИ изучали с помощью метода ТГА; целью изучения являлось определение температур десульфирования и дегидратации материала, а также его термоокислительной стабильности. Как видно из результатов, приведенных на рис. 6, для сульфирированного ПНИ характерна область стабильности от 25 до 200°C ; небольшие потери массы в этой температурной области связаны с удалением воды и остатков растворителя из сульфирированного ПНИ. Быстрая потеря массы, наблюдающаяся около 260°C , может быть связана с активным разложением групп SO_3H . Деструкция основной макромолекулярной цепи начинается в районе 500°C . Сравнение термостойкости сульфирированного ПНИ и “Nafion” показало (рис. 6), что до 250°C потери массы в этих полимерах сопоставимы; в температурной области 250 – 400°C “Nafion” теря-

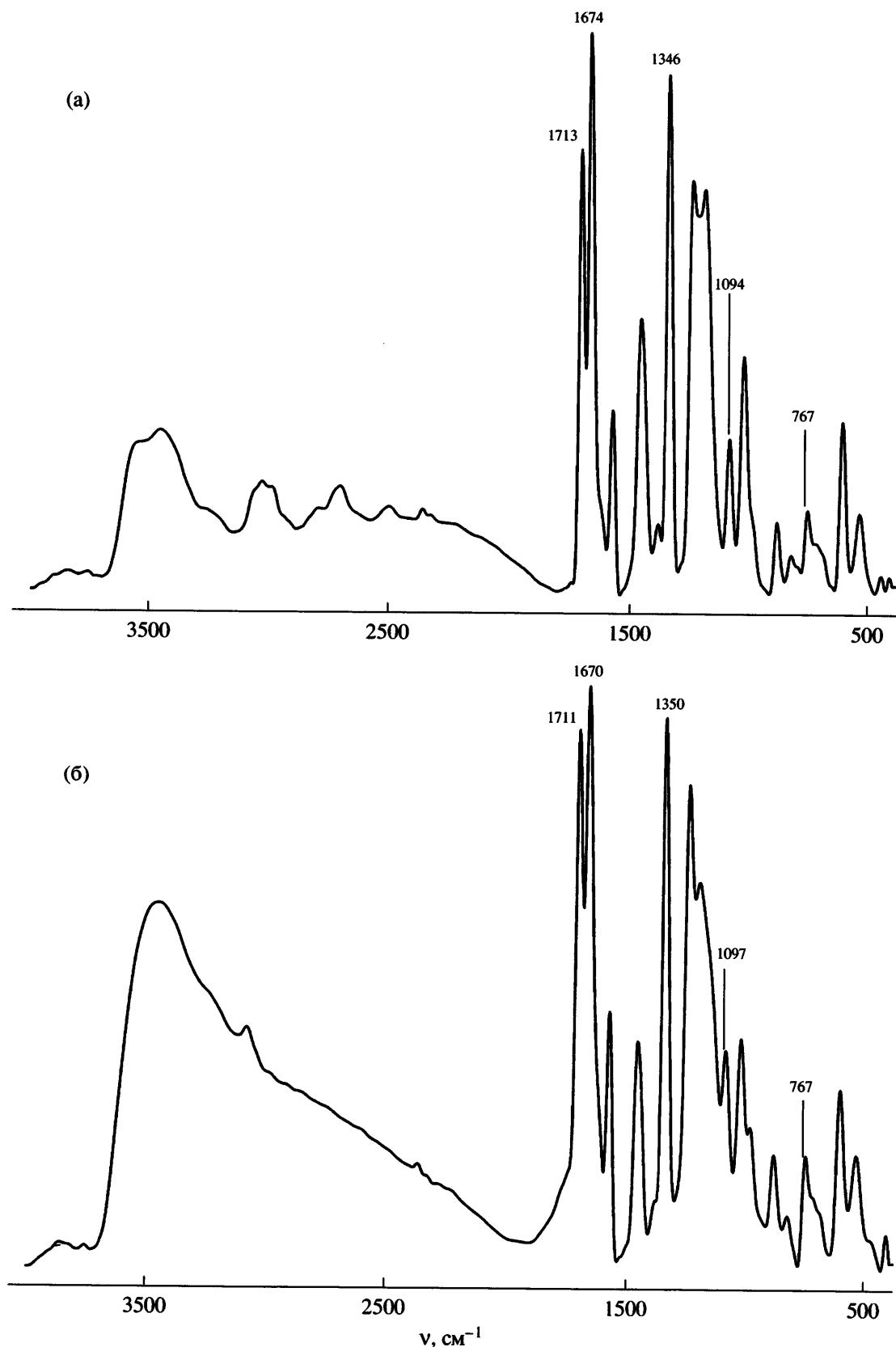


Рис. 3. ИК-спектры сульфированного ПНИ в солевой (а) и кислотной (б) формах.

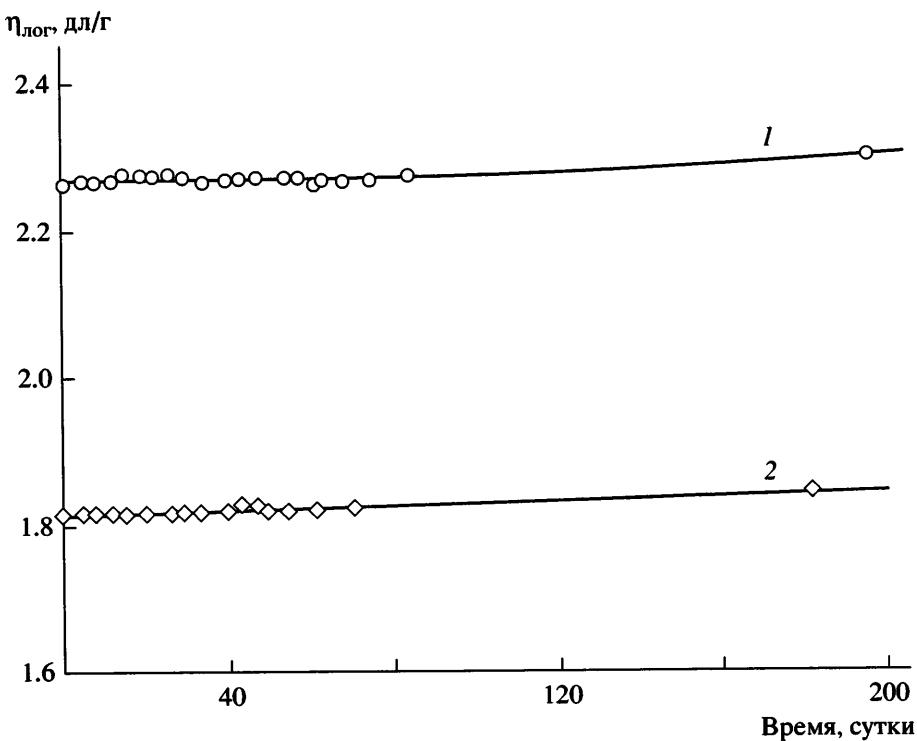


Рис. 4. Изменение логарифмической вязкости растворов сульфированного ПНИ в солевой (1) и кислотной (2) формах.

ет в весе значительно меньше, чем сульфицированный ПНИ; при 400°C потери в массе этих продуктов одинаковы, а при более высоких температу-

рах сульфицированный ПНИ теряет в массе существенно меньше, чем "Nafion".

Существенные достоинства сульфицированных ПНИ, перечисленные выше, сочетаются с весьма серьезным недостатком, а именно – растворимостью полимера в воде, что ограничивает возможность его использования в качестве протонопроводящей мембранны для топливных элементов. С целью преодоления этого недостатка был использован известный подход к модификации свойств сульфицированных ПИ – замена части I на несульфицированные диамины и получение таким образом частично сульфицированных сополинафтилимидов (СПНИ) [9, 11, 25–32].

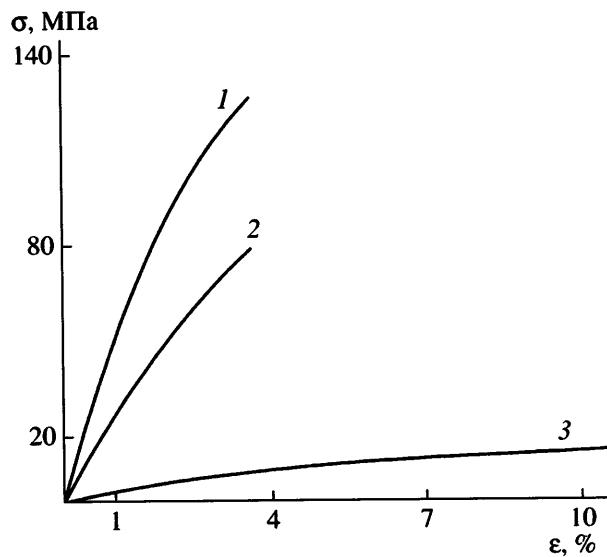
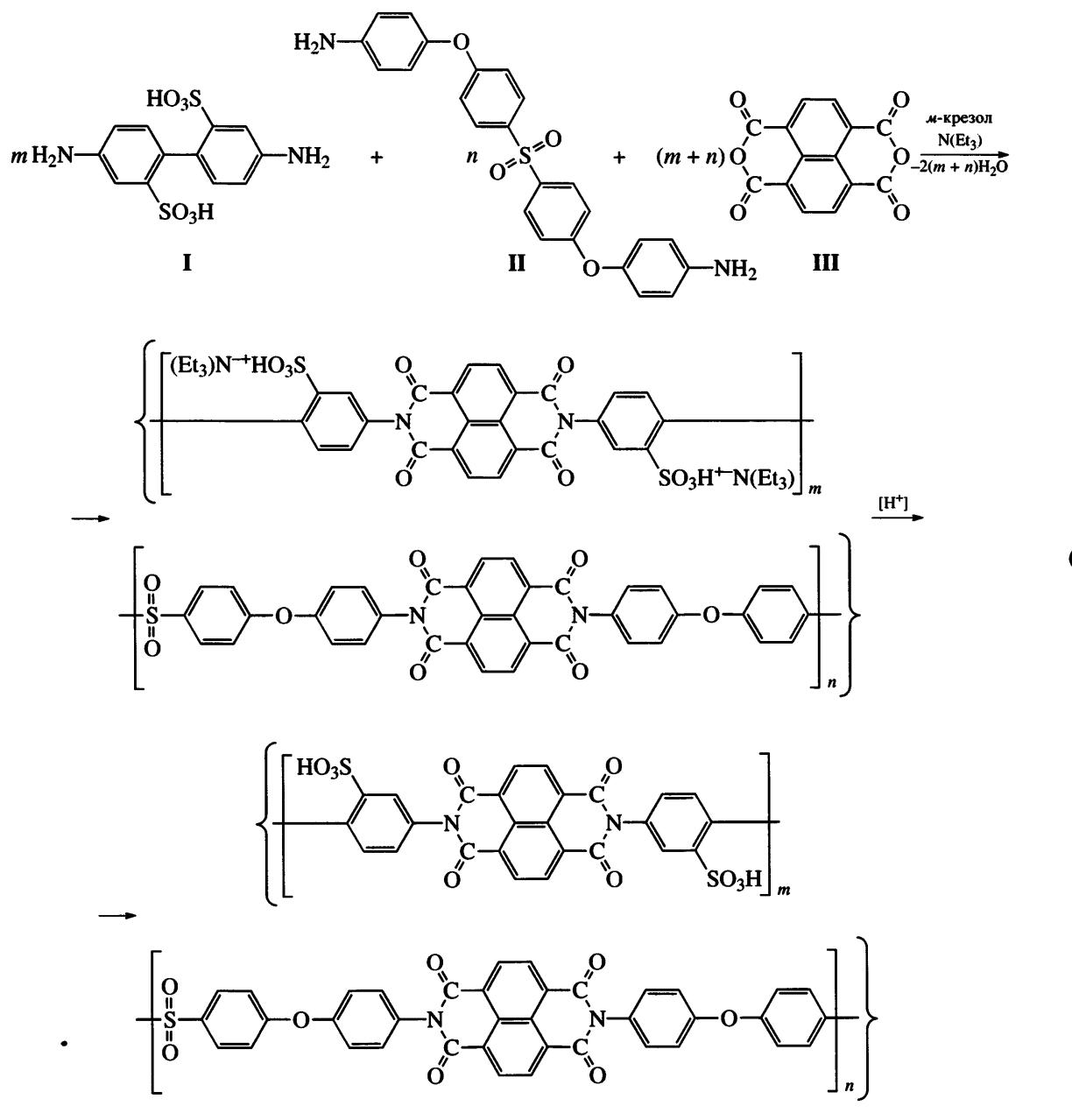


Рис. 5. Кривые растяжения пленок на основе сульфицированного ПНИ при 25 (1) и 120°C (2), а также коммерческой мембранны "Nafion-112" при 20°C (3).

Частично сульфицированные сополинафтилимиды

Синтез сульфицированных СПНИ был осуществлен взаимодействием соединения III со смесью I и II в соответствии со схемой



По аналогии с рассмотренными выше сульфирированными ППИ и сульфирированными ПНИ, со-полиимиды синтезировали в *m*-крезоле с использованием триэтиламина. Реакции, проводимые при 180°C в течение 18 ч, а затем при 190°C в течение 6 ч, протекали гомогенно с образованием высокомолекулярных сульфирированных СПНИ ($\eta_{\text{нор}} = 1.55 \text{ дL/g}$), не растворимых в воде, но растворимых в некоторых протонных и аprotонных растворителях (таблица).

ИК-спектр сульфирированных СПНИ, содержащий максимумы поглощения в областях 1674,

1348, 1105 и 769 cm^{-1} , весьма схож с рассмотренным выше спектром сульфирированных ПНИ. В то же время в спектре сульфирированных СПНИ содержатся максимумы поглощения в областях 1250 cm^{-1} , характерных для $C_{\text{ap}}-\text{O}-C_{\text{ap}}$ и сульфоновых групп соответственно.

Изучение влияния соотношения m/n (схема (3)) на растворимость сульфирированных СПНИ показало, что наибольшая величина m/n , соответствующая образованию водонерастворимого полимера, составляет 1.5 : 1.0.

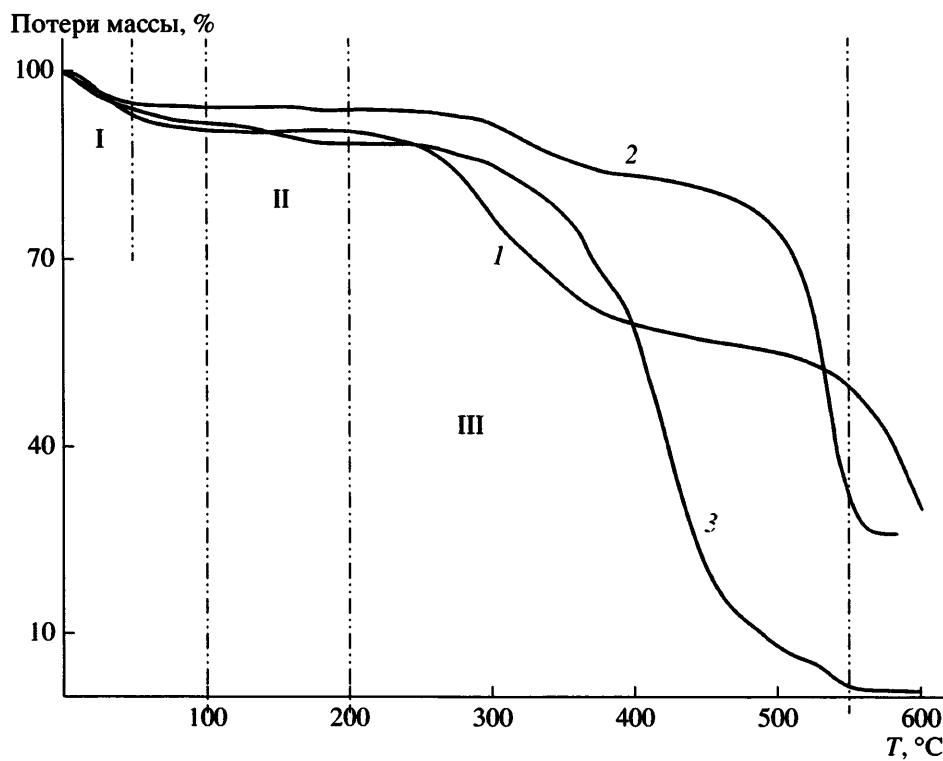


Рис. 6. Кривые ТГА сульфированных ПНИ (1), СПНИ (2), а также мембранны “Nafion” (3). I – потеря воды, II – оптимальная температурная зона, III – десульфуризация.

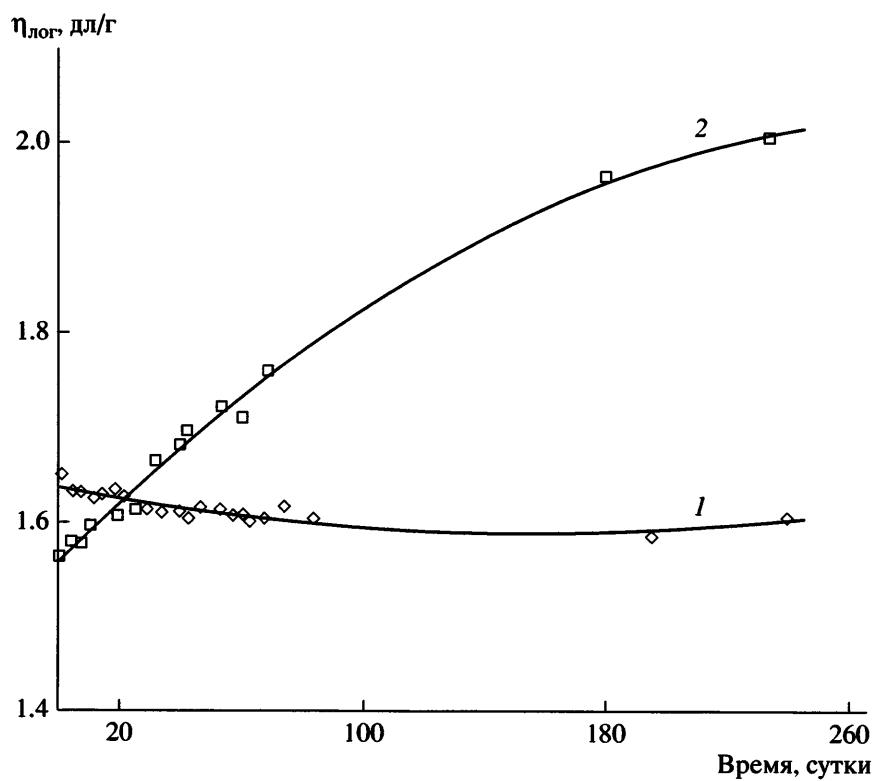


Рис. 7. Изменение логарифмической вязкости растворов сульфированного СПНИ в солевой (1) и кислотной (2) формах.

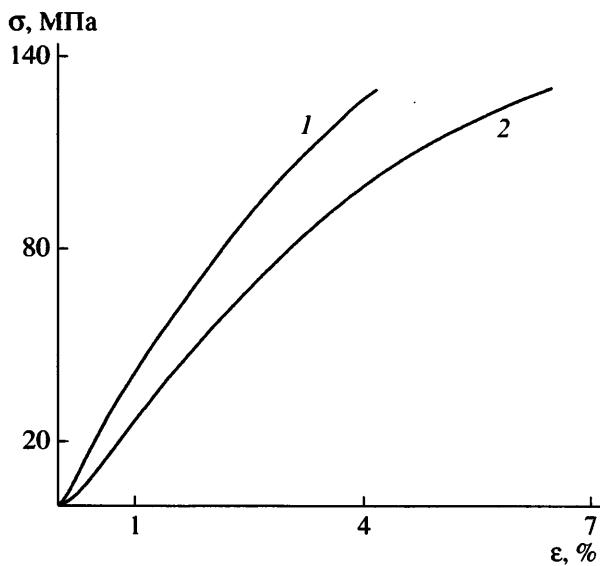


Рис. 8. Кривые растяжения пленок на основе сульфированного СПНИ при 25 (1) и 120°C (2).

Исследование гидролитической стабильности сульфированных СПНИ в солевой и кислотной формах проводили путем изучения временной зависимости $\eta_{\text{лог}}$ растворов этих полимеров в N-тилпирролидоне (МП) (0.5%-ные растворы при 25°C) (рис. 7). Логарифмические вязкости солевой формы сульфированных СПНИ оставались неизменными в течение 240 дней, тогда как для кислотной формы они даже увеличивались. Этот факт с большой степенью вероятности может быть объяснен трансформацией изоимидных групп в процессе перевода сульфированных СПНИ в кислотную форму и образованием регулярных структур [33, 34]. Кроме того, известно [23], что гидролитическая стабильность имидных циклов прямо зависит от основности используемых диаминов; применение соединения II, содержащего аминогруппы в *para*-положении к электронодонорным простым эфирным связям, положительно влияет на гидролитическую стабильность сульфированных СПНИ.

Сульфированный СПНИ значительно более термостоек, чем сульфированный ПНИ (рис. 6) и "Nafion" в интервале 25–500°C. Начальные потери массы при температуре до 50°C связаны с выделением воды и остатков растворителя. В области 50–250°C наблюдается "плато", а быстрая потеря массы, начиная с 260°C, относится к активной деструкции групп SO₃H. Потеря массы в области 480°C связана с деструкцией основных

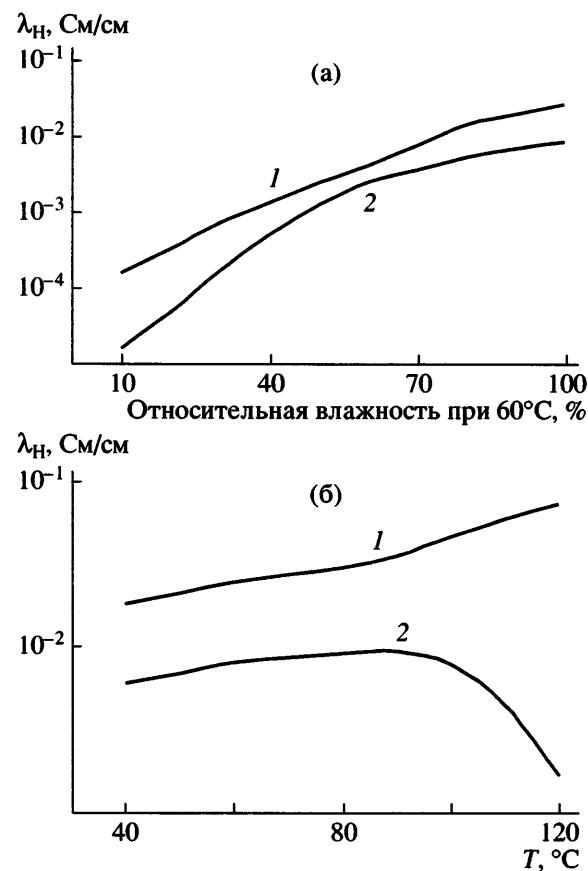


Рис. 9. Зависимость протонной проводимости λ_H мембран на основе сульфированного СПНИ (1) и "Nafion-115" (2) от относительной влажности (а) и от температуры при относительной влажности 100% (б).

цепей макромолекул. Отметим, что в этой температурной зоне потеря массы сульфированного СПНИ происходит гораздо быстрее, чем в сульфированном ПНИ, что, вероятно, обусловлено деструкцией полимера по простым эфирным связям и сульфогруппам.

Из растворов сульфированных СПНИ в *m*-крезоле были отлиты пленки, деформационно-прочностные характеристики которых приведены на рис. 8. При комнатной температуре модуль эластичности пленок составляет 4.3 ГПа, разрывная прочность 129.5 МПа, а разрывное удлинение 5%; при 120°C эти величины составляют 3.2 ГПа, 129.7 МПа и 6.5% соответственно. Повышенная эластичность пленок сульфированных СПНИ может быть связана с наличием в них "шарнирных" групп.

Протонную проводимость мембран на основе кислотной формы сульфированных СПНИ изучали методом импеданс-спектроскопии. В результате проведенных исследований были определены зависимости протонной проводимости мембранны от относительной влажности при 60°C (рис. 9а) и от температуры при 100%-ном увлажнении (рис. 9б). Обе зависимости соответствуют имеющимся данным [30, 35], а именно: протонная проводимость возрастает с повышением относительной влажности и (в известных пределах) с повышением температуры. Согласно рис. 9а, мембрана на основе сульфированного СПНИ имеет лучшую протонную проводимость, чем мембрана из коммерческого "Nafion-115" при одинаковой относительной влажности. Данный факт, возможно, связан с различиями в надмолекулярной структуре сульфированного СПНИ и "Nafion-115" и лучшим влагопоглощением сульфированного СПНИ при аналогичном уровне увлажнения.

Мембрана на основе сульфированного СПНИ демонстрирует протонную проводимость на ~35% большую, чем "Nafion-115" при одинаковых температурах (рис. 9б), и, что, особенно важно, высокую протонную проводимость даже выше 100°C, тогда как протонная проводимость мембранны из "Nafion-115" начинает значительно уменьшаться при 90°C. Возможно, этот факт обусловлен меньшей гидрофобностью ароматического полинафтилимида по сравнению с перфторированной структурой "Nafion-115" и более высоким сохранением воды в сульфированном СПНИ при повышенных температурах.

Таким образом, наблюдаемый уровень протонной проводимости сульфированных СПНИ является, согласно работе [36], достаточным для создания на их основе мембрально-электродных сборок с высокой мощностью и малыми размерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costamanga P., Srinivasan S. // J. Power Sources. 2001. V. 102. P. 242.
2. Whittingham M.S., Savinell R.F., Zawodzinski T. // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 42.
3. Mauritz K.A., Moore R.D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
4. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
5. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Müllen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 179. P. 83.
6. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla D.R., McGrath J.E. // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
7. Gunduz N., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 31.
8. Woo Y., Oh S.Y., Kang Y.S., Jung B. // J. Membr. Sci. 2003. V. 220. P. 31.
9. Genies C., Mercier R., Sillion B., Cornet N., Gebel G., Pineri M. // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 359.
10. Gunduz N., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 1565.
11. Kim H.-J., Litt M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2001. V. 42. № 2. P. 486.
12. Genies C., Mercier R., Sillion B., Petriand R., Cornet N., Gebel G., Pineri M. // Polymer. 2001. V. 42. № 12. P. 5097.
13. Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
14. Rusanov A.L., Elshina L.B., Bulycheva E.G., Müllen K. // Polym. Yearbook. 2003. V. 18. P. 7.
15. Deng Z.D., Mauritz K.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2739.
16. Pissis P., Kyritsis A., Gallego Ferrer G., Monléon Pradas M., Gómez Ribelles J.L. Water in Hydrogels Studied by Dielectric, Thermal and Water Sorption/Diffusion Techniques. Springer Netherlands: Subsurface Sensing Technologies and Applications, 2000. V. 1. № 4.
17. Ishida H., Wellinghoff S.T., Baer E., Koenig J.L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 826.
18. Ishida H., Huang M.T. // Spectrochim. Acta. A. 1995. V. 51. № 3. P. 319.
19. Kardash I.Ye., Likhachev D.Yu., Krotovich M.B., Kozlova N.V., Zhuravleva I.L., Bogachev Yu.S., Pravednikov A.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 29. № 7. P. 1364.
20. Snyder R.W., Thomson B., Bartges B., Czerniawski D., Painter P.C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4166.
21. Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Сазанов Ю.Н., Русанов А.Л., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 525.

22. Rusanov A.L. // *Adv. Polym. Sci.* 1994. V. 111. P. 115.
23. Yin Y., Suto Y., Sakabe T., Chan S., Hayashi S., Mishima T., Yamado O., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 3. P. 1189.
24. Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Булычева Е.Г., Елшина Л.Б., Рusanов А.Л., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1065.
25. Timofeeva G.I., Ponomarev I.I., Khokhlov A.R., Mercier R., Sillion B. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 106. P. 345.
26. Zhong Y., Litt M., Savinell R.F., Wainright J.S., Vendramin // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 2000. V. 41. № 2. P. 1561.
27. Fang J., Guo X., Harada S., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 9022.
28. Miyatake K., Zhou H., Uchida H., Watanabe M. // *Chem. Commun.* 2003. № 3. P. 368.
29. Miyatake K., Asano N., Watanabe M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 24. P. 3901.
30. Miyatake K., Zhou H., Uchida H., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 13. P. 4956.
31. Miyatake K., Zhou H., Matsuo T., Uchida H., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 13. P. 4961.
32. Lee C., Sundar S., Kwok J., Han H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 14. P. 3612.
33. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 3. С. 597.
34. Sroog C.E., Endrey A.L., Abramo S.V., Berr C.E., Edwards W.M., Olivier K.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1965. V. 3. № 4. P. 1373.
35. Zhong Y., Litt M., Jang H., Savinell R.F., Wainright J.S. // Proc. 5 Eur. Technical Symp. on Polyimides and other High Performance Polymers. Montpellier, France, 1999. P. 268.
36. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полизелитах. Киев: Наукова думка, 1972.

Sulfonated Poly(pyromellitimides) and Poly(naphthylimides)

S. Araujo^a, D. Yu. Likhachev^a, A. L. Rusanov^b,
N. M. Belomoina^b, P. V. Kostoglodov^c, and E. A. Fomin^c

^a Institute of Materials Research, National Autonomous University of Mexico,
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico

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

^c OOO United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 55/1, str. 2, Moscow, 119333 Russia

e-mail: likhach@servidor.unam.mx

Abstract—A comparative synthesis of poly(imides) based on benzidine-2,2'-disulfonic acid and dianhydrides of pyromellitic and naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acids via the high-temperature polycondensation in *m*-cresol in the presence of triethylamine has been performed for the purpose of designing proton-exchange membranes for fuel cells. The polymers are shown to be water-soluble with poly(naphthylimide) showing by a much higher hydrolytic stability than poly(pyromellitimide). To render poly(naphthylimide) insoluble in water, copoly(naphthylimide) has been synthesized using 4,4'-bis(4-aminophenoxy)dipheyl sulfone as a comonomer. Copoly(naphthylimides) combine solubility in organic solvents with insolubility in water. These polymers demonstrate high viscosity characteristics and excellent film-forming behavior. They combine excellent thermal stability and hydrolytic resistance with proton conductivity, which is higher than the proton conductivity of Nafion commercial membranes in wide temperature and relative conductivity ranges.