

**Бугаенко Маргарита Геннадьевна**

**СУЛЬФИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ  
КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Лаборатории высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Русанов Александр Львович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Дорошенко Юлий Евсеевич**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

доктор химических наук, профессор  
**Аскадский Андрей Александрович**  
ИНЭОС РАН

**Ведущая организация:** Федеральное Государственное Унитарное предприятие “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом”

Защита состоится 7 декабря 2011 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в Конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 3 ноября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01  
кандидат технических наук

Будницкий Ю.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Обостряющаяся проблема глобального энергетического кризиса делает, несомненно, актуальным поиск новых способов получения энергии, в частности, путем использования топливных элементов (ТЭ), являющихся экологически чистыми и эффективными источниками энергии. Главными компонентами ТЭ являются протонопроводящие мембраны (ПМ), которые могут работать в жёстких эксплуатационных условиях. Особый интерес представляют ПМ на основе твердых полимерных электролитов, которые обычно содержат сульфокислотные группы. Наиболее распространенными системами этого типа являются перфторированные мембраны типа “Nafion” и их аналоги, природа основных цепей которых обуславливают их высокую химическую и термическую устойчивость, а боковые цепи содержат остатки сильных кислот.

В последние два десятилетия был достигнут существенный прогресс в разработке новых материалов для ПМ, использующих сульфированные ароматические конденсационные полимеры (САКП), содержащие сульфокислотные группы в заместителях при их ароматических фрагментах. Сульфокислотные группы этого типа определяют улучшенные термические, гидролитические и электрохимические характеристики ПМ на основе таких полимеров. Немногочисленные известные САКП этого типа обычно получают из дорогих и малодоступных исходных соединений и синтез САКП исходя из производных 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) – широко распространенного и относительно дешевого взрывчатого вещества, избытки которого подлежат утилизации и демилитаризации – является, несомненно, актуальной проблемой.

**Цель работы.** Разработка методов синтеза САКП (полиафталимидов (ПНИ) и простых полиэфиров), содержащих сульфокислотные группы в заместителях, с использованием производных ТНТ в качестве мономеров.

### **Научная новизна работы.**

1. Синтезирован ряд новых конденсационных ароматических динитро- и диаминосоединений – производных ТНТ в качестве мономеров САКП.
2. Взаимодействием 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфокислоты с бис(нафталевыми ангидридами) в условиях высокотемпературной поликонденсации с использованием триэтиламина, бензойной кислоты и

бензимидазола в качестве промоторов и катализаторов впервые получены высокомолекулярные ПНИ с ионизированными сульфокислотными группами, протонирование которых привело к новым ПНИ с сульфокислотными группами в феноксидных заместителях.

3. Разработан новый метод синтеза сульфированных полинафтилимидов (СПНИ), основанный на взаимодействии 3,5-диаминодифенилоксида и 3,5-диаминодифенилсульфида с бис(нафталевыми ангидридами) в условиях высокотемпературной полициклоконденсации с последующим сульфированием полученных ПНИ.
4. Показана эффективность “сульфид – сульфоновых” превращений для увеличения термической устойчивости и протонной проводимости как индивидуальных сульфированных динитросоединений, так и СПНИ.
5. Взаимодействием 3,5-динитродифенилсульфона и 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфокислоты с дифункциональными бис-фенолами в условиях ароматического нуклеофильного полинитрозамещения получены простые ароматические полиэфиры (ПАПЭ), содержащие фенилсульфоновые и 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфокислоты. Установлено, что *мета*-заместители с сильными электроноакцепторными свойствами активируют нитрогруппы в ароматических фрагментах.
6. Показано, что сульфирование полученных полиэфиров приводит к простым ароматическим полиэфирам с сульфокислотными группами в основных цепях макромолекул, обладающие хорошими протонопроводящими свойствами.

#### **Практическое значение полученных результатов.**

1. Разработаны пути получения мономеров различного строения на основе ТНТ для создания новых САКП.
2. Синтезированы САКП с улучшенными термическими и электрохимическими характеристиками для создания новых типов ПМ.
3. Получен ряд новых высокотермостойких и протонопроводящих ароматических конденсационных сульфосодержащих полимеров с сульфо-

группами в *para*-положениях по отношению к электроноакцепторным сульфоновым “мостиковым” группам в боковых фрагментах полимеров.

**Личный вклад исследователя** в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи в соответствии с развиваемым направлением, участии во всех экспериментальных и теоретических этапах исследований, обобщении, анализе и интерпретации их результатов.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты работ доложены на российских и международных научных форумах: 8<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers (STEP1-8) (Montpellier, France, 2008); 9-ом Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2008); 5<sup>th</sup> International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-V) (Beijing, China, 2008); “Polycondensation 2008” (Tokyo, Japan, 2008); Всероссийской конференции “Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем” (Москва, 2009); European Materials Research Society Conference (Strasbourg, France, 2009) и 25-ой Международной Каргинской конференции “Полимеры–2010” (Москва, 2010).

**Публикации.** Основные материалы диссертации изложены в 17 печатных работах, из них 2 обзора и 5 статей, опубликованных в российских и международных научных изданиях, а также в 10 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Список литературы включает 204 наименования. Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста, в том числе содержит 53 схемы, 10 таблиц и 37 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и значимость работы.

В **литературном обзоре** обобщены способы синтеза ароматических сульфированных диаминов и ПНИ на их основе. Приведены данные о протонной проводимости и других свойствах СПНИ, свидетельствующие о возможности их использования в ТЭ.

В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ. Описаны типовые методики синтеза мономеров и полимеров, а также использованные в работе методы исследования.

В обсуждении результатов представлены основные итоги проделанной работы.

### **1. Новые конденсационные мономеры на основе производных ТНТ**

Большинство использованных ароматических мономеров было получено исходя из 1,3,5-тринитробензола, с использованием ТНТ как исходного соединения.

Химическое строение всех синтезированных динитросоединений и диаминов было подтверждено данными элементного анализа, ИК-,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Сульфированные ароматические динитросоединения и диамины были получены взаимодействием 3,5-динитродифенилоксида и 3,5-динитродифенилсульфида с хлорсульфоновой кислотой и последующим восстановлением продуктов реакции.

3,5-Динитродифенилсульфид-4'-сульфо кислота была окислена перекисью водорода до 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфо кислоты, последующее восстановление которой гидразин гидратом привело к 3,5-диаминодифенилсульфон-4'-сульфо кислоте.

Химическое строение сульфированных мономеров было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрами.

### **2. Синтез и исследование сульфированных полинафтилимидов**

СПНИ на основе производных ТНТ были получены с использованием двух основных подходов: (1) взаимодействием триэтиламмонийных солей сульфированных ароматических диаминов с бис(нафталевыми ангидридами) в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в фенольных растворителях с последующей трансформацией триэтиламмонийных солей СПНИ в протонированные формы этих полимеров; (2) постсульфированием высокомолекулярных ПНИ, полученных в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в фенольных растворителях с использованием бензойной кислоты и бензимидазола в качестве катализаторов.

Первый из вышеупомянутых подходов был реализован на примере взаимодействия 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфо кислоты с диангидридами

нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДАНТКК) и 1,3-бис-(1,8-дикарбоксихафтоил-4)бензола (ДАБДКНБ) (схема 1):

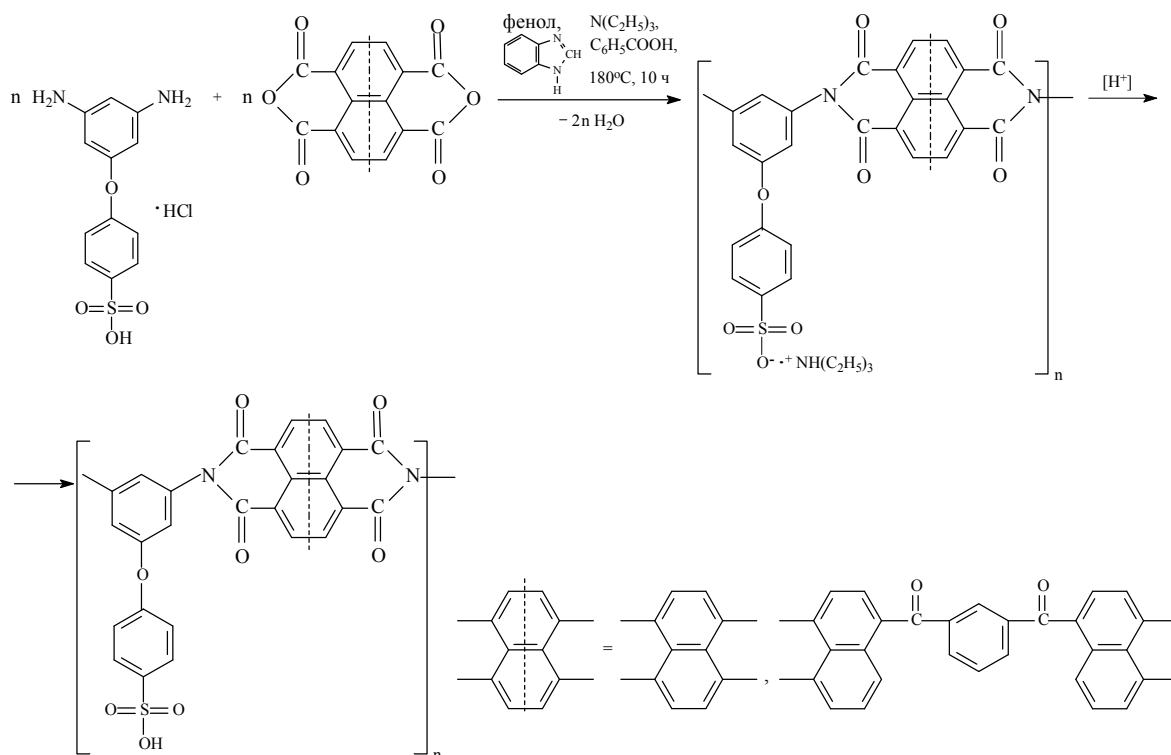


Схема 1

Использование триэтиламмонийных солей СПНИ позволило проводить процессы поликонденсации в гомогенных условиях и предотвратить протекание реакций десульфирования СПНИ. Полученные триэтиламмонийные соли СПНИ растворимы в *мета*-крезоле и донорных апротонных растворителях (ДМСО, ДМАА, ДМФА и N-МП).

Химическое строение синтезированных триэтиламмонийных солей СПНИ было подтверждено данными ИК-,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре полимера на основе ДАНТКК обнаружены полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний карбонильных групп нафтилимидного цикла при 1679 и 1716  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы при 1333  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний связей  $\text{C} = \text{N}$  нафтилимидного фрагмента и при 768  $\text{см}^{-1}$  деформационных колебаний этого цикла. Кроме того, наблюдаются полосы при 1249  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к несимметричным валентным колебаниям связи  $\text{C}_{\text{ар}} - \text{O}$ , и полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний связей  $\text{S} = \text{O}$  в сульфокислотных группах при 1029 и 1168  $\text{см}^{-1}$ .

ИК-спектр полимера на основе ДАБДКНБ содержит интенсивные полосы при 1674 и 1714  $\text{см}^{-1}$ , относенные к симметричным и асимметричным валентным колебаниям карбонильных групп в заместителях при нафтилимидных циклах. Следует отметить, что полоса при 1674  $\text{см}^{-1}$  сильно уширена, что, вероятно, объясняется ее суперпозицией с полосой, характерной для диарилкетонной группы и наблюдаемой обычно при 1660  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в ИК-спектре этого полимера наблюдаются полосы асимметричных колебаний связей  $\text{C}=\text{N}$  нафтилимидного цикла при 1331  $\text{см}^{-1}$  и деформационных колебаний этого цикла при 758  $\text{см}^{-1}$ . В спектре также обнаружены полосы асимметричных валентных колебаний связи  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$  при 1232  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы при 1027 и 1168  $\text{см}^{-1}$  асимметричных и симметричных валентных колебаний связей  $\text{S}=\text{O}$  в сульфокислотных группах. Полоса при 651  $\text{см}^{-1}$  в этом ИК-спектре была также отнесена к колебаниям в этих группах. Кроме того, ИК-спектры обоих вышеописанных полимеров содержат набор полос в области 2250 – 3700  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{N}-\text{H}$  в триэтиламмонийных катионах.

Для растворов триэтиламмонийных солей СПНИ в ДМСО характерны высокие вязкостные характеристики: вязкости растворов полимеров на основе ДАНТКК и ДАБДКНБ имели  $\eta_{\text{прив.}}$  равную 1.14 и 1.07  $\text{дл}\cdot\text{г}^{-1}$ , соответственно.

Триэтиламмонийные соли этих полимеров были переведены в протонированные формы СПНИ обработкой полимерных плёнок 0.5 М серной кислотой при 40°C в течение 72 ч. Химическая структура полученных протонированных форм СПНИ была подтверждена данными ИК-спектроскопии; основные отличия между ИК-спектрами солевых и протонированных форм СПНИ наблюдаются в области 2400 – 2700  $\text{см}^{-1}$ .

СПНИ, содержащие свободные сульфокислотные группы, лишь ограниченно растворяются в донорных апротонных растворителях (ДМСО, ДМАА и N-МП).

Изучение термостойкости протонированных форм синтезированных СПНИ методом динамического ТГА позволило установить, что в случае обоих полимеров наблюдается потеря массы до 100°C обусловленная, по-видимому, удалением адсорбированной воды; в то время как потеря массы в температурном диапазоне 100 – 300°C связана с десульфированием полимеров, а выше 500°C – с деструкцией



основных цепей макромолекул. Такой вид кривых динамического ТГА характерен для всех синтезированных СПНИ.

Альтернативный метод синтеза СПНИ основан на взаимодействии 3,5-диаминодифенилоксида и 3,5-диаминодифенилсульфида с бис(нафталевыми ангидридами) и последующем сульфировании полученных ПНИ.

Синтез ПНИ был осуществлен полициклоконденсацией в феноле при 180°C в течение 20 ч с использованием бензойной кислоты и бензимидазола в качестве катализаторов. Реакции с ДАНТКК протекали в гетерогенном режиме, тогда как с ДАБДКНБ они были проведены в гомогенном режиме. В обоих случаях были получены ПНИ со сравнительно высокими вязкостными характеристиками (табл. 1). Сульфирование ПНИ было осуществлено смесью серной кислоты и олеума 4:1 при 80°C в течение 20 ч. Химическое строение полученных ПНИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Изучение термостойкости этих ПНИ методом термомеханического анализа показало, что ПНИ на основе ДАНТКК не размягчаются до начала разложения, тогда как полимеры на основе ДАБДКНБ размягчаются при 315 – 320°C. Методом динамического ТГА было показано, что все синтезированные ПНИ претерпевают небольшую потерю массы до 500°C, обусловленную десорбцией адсорбированного растворителя. При дальнейшем повышении температуры наблюдалась интенсивная потеря массы, обусловленная деструкцией полимерной структуры.

Природа синтезированных ПНИ определяет пониженную электронную плотность на фрагментах основных цепей макромолекул из-за электромерных эффектов электроноакцепторных карбонильных групп нафтилимидных циклов и изофталевых фрагментов, а также увеличение электронной плотности на дизамещенных ароматических фрагментах как результат индуктивного эффекта электроно-донорных простых эфирных и сульфидных “мостиковых” групп. Следовало ожидать, что реакция сульфирования будет предпочтительно затрагивать ароматические фрагменты феноксидных и тиофеноксидных заместителей.

Синтезированные ПНИ и СПНИ с тиофеноксидными заместителями претерпевают полимераналогичные превращения по схеме 2 при окислении

“мостиковых” сульфидных групп до сульфоновых под действием перекиси водорода в смеси уксусной и серной кислот при 100°C в течение 16 ч.

Окисление сульфидных мостиковых фрагментов в сульфоновых группах было подтверждено данными ИК-спектроскопии: в ИК-спектрах полимерных продуктов этой реакции наблюдались полосы при 1150 см<sup>-1</sup>, отсутствующие в спектрах исходных полимеров и относящиеся к валентным колебаниям в сульфоновых заместителях. С другой стороны, в ИК-спектрах окисленных полимеров были обнаружены полосы низкой интенсивности при 802 и 1478 см<sup>-1</sup>, отнесенные к остаточным сульфидным “мостикам”.

Сравнение ионных проводимостей ПНИ, содержащих сульфидные и сульфоновые “мостиковые” группы, показало, что протонная проводимость исходных полимеров на порядок ниже таковой для окисленных форм.

Незначительное уменьшение вязкости растворов полимеров после окисления (табл. 2) может быть связано с их частичной деструкцией. С другой стороны, превращение фенилсульфидных заместителей в фенилсульфоновые не сопровождалось заметными изменениями температур размягчения и начала деструкции изученных СПНИ (табл. 2). Кроме того, полимераналогичные “сульфид – сульфоновые” превращения сопровождаются заметным увеличением термостойкости и протонной проводимости СПНИ, что значительно улучшает характеристики мембран, полученных на их основе.

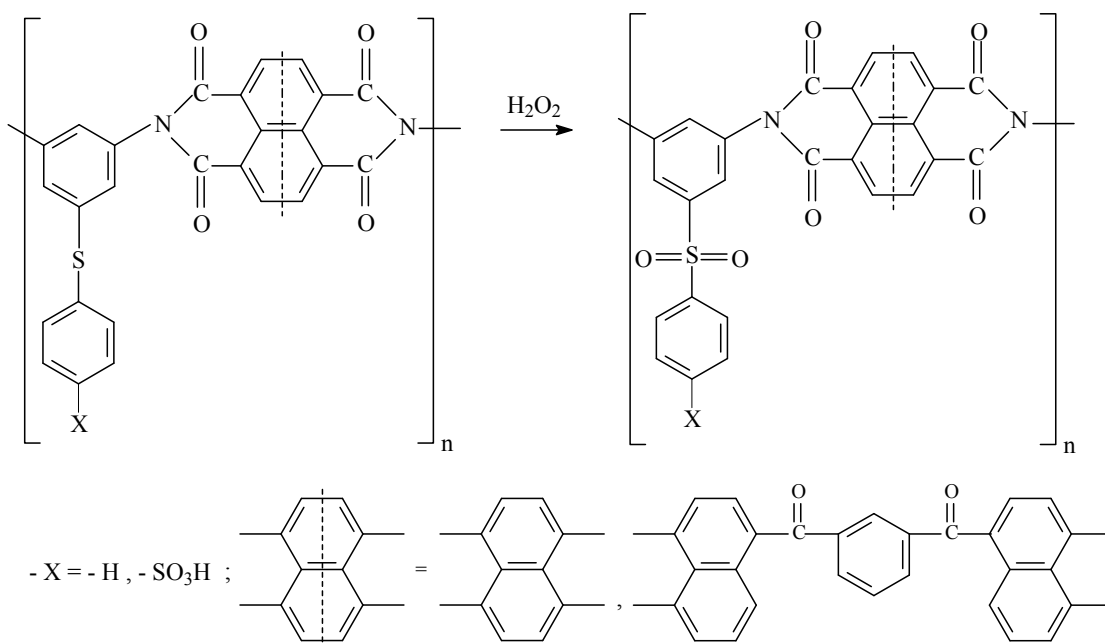


Схема 2

**Таблица 1.** Некоторые характеристики замещенных ПНИ

| -X- |  | $\eta_{\text{пр.}} (25^\circ\text{C})$<br>$\text{дл}\cdot\text{г}^{-1}$ | $T_{\text{разм.}}$<br>$^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}$<br>$^\circ\text{C}$ |
|-----|--|---|--|--------------------------------|
| -O- |  | 1.20<br>(ТХЭ –<br>фенол 3:1)  | —                                      | 500                            |
| -O- |  | 0.89<br>(ТХЭ –<br>фенол 3:1)  | 315                                    | 470                            |
| -S- |  | 1.09<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                               | —                                      | 570                            |
| -S- |  | 1.76<br>(ТХЭ –<br>фенол 3:1)  | 320                                    | 540                            |
|     |  | 0.68<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                               | —                                      | 580                            |
|     |  | 0.65<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                               | 330                                    | 550                            |

Сравнение ионных проводимостей СПНИ, содержащих сульфидные и сульфоновые “мостиковые” группы в *para*-положениях к сульфокислотным заместителям, показало, что протонная проводимость исходных полимеров на два-три порядка ниже таковой для окисленных форм. Эта тенденция, нашедшая свое подтверждение и в случае модельных соединений (протонная проводимость 3,5-динитродифенилсульфид-4'-сульфокислоты на порядок ниже, чем таковая для

3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфо кислоты) может быть использована в случае других классов ароматических полимеров и рассматривается как перспективный путь существенного улучшения эксплуатационных характеристик протонпроводящих мембран. В случае полученных нами полимеров в области относительной влажности около 60% заметно наблюдается изменение механизма проводимости: можно предположить, что при более низких влажностях происходит разрыв системы водородных связей в полимерной структуре.

**Таблица 2.** Некоторые характеристики СПНИ

| -X- |  | $\eta_{\text{пр.}} (25^\circ\text{C})$<br>дл·г <sup>-1</sup> | T <sub>разм.</sub><br>°C | T <sub>10%</sub><br>°C |
|-----|--|--|--------------------------|------------------------|
| -O- |  | 1.14<br>(N-МП)   | —                        | 490                    |
| -O- |  | 1.07<br>(DMCO)   | 300                      | 520                    |
| -S- |  | 0.80<br>(N-МП)   | —                        | 500                    |
| -S- |  | 1.91<br>(N-МП)   | —                        | 500                    |
|     |  | 0.29<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                    | —                        | 490                    |
|     |  | 1.05<br>(N-МП)   | —                        | 530                    |

### 3. Синтез и свойства сульфированных простых ароматических полиэфиров (СПАПЭ)

СПАПЭ на основе производных ТНТ были синтезированы с использованием двух основных подходов:

- получение ПАПЭ с их последующим сульфированием;
- получение СПАПЭ с использованием сульфированных мономеров.

Синтез ПАПЭ был осуществлён по схеме 3 (- X = - H) в среде N-МП – толуол в присутствии избытка  $K_2CO_3$ .

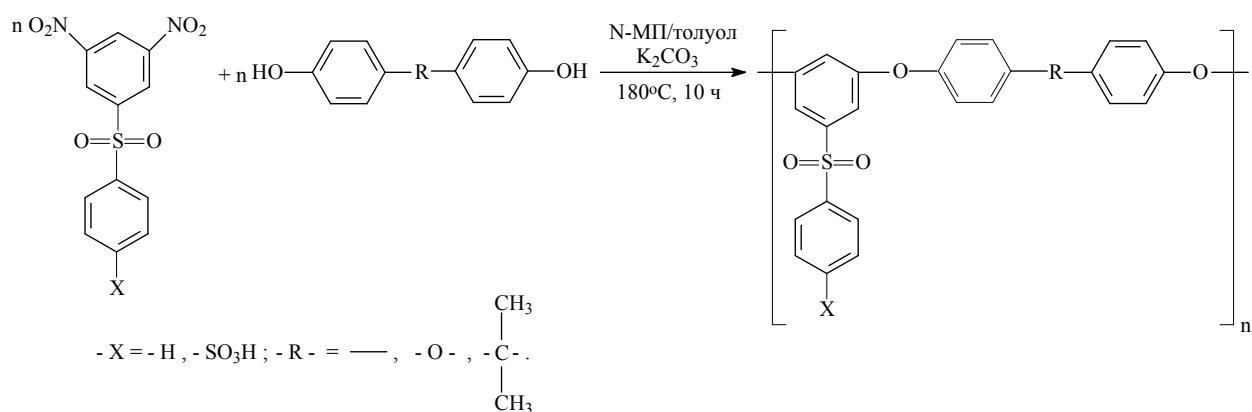


Схема 3

Полученные результаты представляют значительный интерес, поскольку при синтезе ПАПЭ в большинстве случаев активирующие электроноакцепторные группы находятся в *пара*-положениях (реже, в *орто*-положениях) по отношению к галогенидным заместителям или нитрогруппам, активируя электрофильные центры за счёт уменьшения электронной плотности на *ипсо*-атомах углерода; кроме того, активирующие группы стабилизируют анионный интермедиат – комплекс Майзенгеймера. В общем случае, высоко электроноакцепторные группы, в *мета*-положениях к реакционному центру могут обеспечить достаточную активацию последних для участия в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Однако, известны лишь несколько примеров использования этой концепции по отношению к синтезу полимеров.

Химическое строение ПАПЭ было подтверждено данными ИК-спектроскопии: в спектрах полимеров практически полностью отсутствуют полосы при 1346 и  $1542\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний нитрогрупп и обнаружены полосы при  $1217\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей C—O в диарилэфирных фрагментах.

Все синтезированные ПАПЭ аморфны, что объясняется присутствием в основных цепях их макромолекул *мета*-фениленовых фрагментов, а также свойствами фенилсульфоновых заместителей. Фазовое состояние полимеров, в сочетании с наличием в основных цепях макромолекул двух простых эфирных связей на звено, *мета*-фениленовых фрагментов, фенилсульфоновых заместителей, а также изопропилиденовых групп, определяют высшую растворимость синтезированных ПАПЭ в N-МП, ДМСО, тетрагидрофуране, хлороформе и дихлорметане.

Высокая растворимость синтезированных ПАПЭ в хлороформе определила возможность сульфирования их хлорсульфоновой кислотой.

Сульфирование ПАПЭ затрагивает реакционные центры с максимальной электронной плотностью, в частности, в *орто*-положении к простым эфирным связям, входящим в основные цепи макромолекул. Известно, что введение сульфокислотных групп в основные цепи макромолекул ПАПЭ приводит к уменьшению времени эксплуатации мембран на их основе, поскольку сульфокислотные группы способствуют деструкции полимеров за счёт разрушения простых эфирных связей. Как следствие, основное внимание было уделено синтезу СПАПЭ на основе 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфокислот. Как и в случае синтеза несulfированных ПАПЭ, наилучшие результаты наблюдались при использовании в качестве электрофильного мономера 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфокислоты (Схема 3, - X = - SO<sub>3</sub>H).

Полученные СПАПЭ хорошо растворимы в воде, что затруднило их выделение и изучение физико-химических свойств таких полимеров. Для уменьшения растворимости СПАПЭ в воде и увеличения их растворимости в апротонных органических растворителях, исходя из смеси мономеров, в которой часть 3,5-дифенилсульфон-4'-сульфокислоты была заменена на её 4,4'-дихлордифенилсульфоновый аналог, был осуществлен синтез соответствующих сополимеров.

Введение сульфокислотных заместителей в макромолекулы ПАПЭ приводит к значительному увеличению температуры размягчения полимеров, что обусловлено полярностью этих групп и увеличением межмолекулярных взаимодействий между этими макромолекулами. С другой стороны, введение сульфокислотных

заместителей в ПАПЭ сопровождалось значительным уменьшением температур начала потери массы, поскольку в этом случае процессы десульфирования начинаются при значительно более низких температурах, чем процессы деструкции основных цепей макромолекул ароматических полимеров.

Такие изменения термических характеристик полимеров с ростом степени их сульфирования характерны практически для всех исследованных классов ароматических полимеров.

Все частично сульфированные сополимеры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в донорных апротонных растворителях (N-МП, ДМСО, ДМАА и ДМФА). Несмотря на сравнительно высокие вязкостные характеристики растворов этих сополимеров, из них были получены лишь хрупкие плёнки. В то же время, из растворов в ДМСО смесей сульфированных сополимеров и коммерческого сульфированного полиэфирэфиркетона, были получены мембраны с удовлетворительными деформационно–прочностными характеристиками и высокими протонными проводимостями.

Таким образом, были разработаны различные пути использования производных ТНТ в качестве мономеров для новых САКП, обладающих протонопроводящими свойствами.

### **Выводы**

1. Исходя из производных 2,4,6-тринитротолуола синтезирован ряд неизвестных ранее сульфированных ароматических конденсационных полимеров – полинафтилимидов и простых полиэфиров, являющихся перспективными предшественниками низкотемпературных протонопроводящих мембран для топливных элементов.
2. Взаимодействием 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфокислоты – производного тринитробензола – с диангидами нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 1,3-бис-(1,8-дикарбоксонафтоил-4)бензола получены неописанные ранее высокомолекулярные триэтиламмонийные соли этих полимеров, протонирование которых привело к полинафтилимидам с сульфокислотными группами.
3. Разработан новый метод синтеза сульфированных полинафтилимидов, использующий на первой стадии взаимодействие

- 3,5-диаминодифенилоксида и 3,5-диаминодифенилсульфида с диангидами нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 1,3-бис-(1,8-дикарбоксихфтоил-4)бензола с последующим сульфированием полученных полинафтилимидных полимерных предшественников. Установлено, что особенности распределения электронной плотности в молекулах мономеров определяют сульфирование преимущественно боковых заместителей в образованных ими макромолекулах.
4. Показано, что “сульфид – сульфоновые” превращения являются эффективным путем повышения термической устойчивости и протонной проводимости сульфированных полинафтилимидов. Установлено, что полимераналогичные реакции окисления сульфидных групп в тиофеноксизамещенных полинафтилимидах и сульфированные полинафтилимиды приводят к их фенилсульфоно-содержащим аналогам.
  5. Показано, что нуклеофильное ароматическое замещение 3,5-динитродифенилсульфона и 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфо кислоты, содержащих в *мета*-положениях электроноакцепторные сульфоновые группы, приводит к простым ароматическим полиэфирам, в том числе, содержащим сульфокислотные заместители.
  6. Проведено сравнение двух альтернативных подходов к получению сульфированных простых ароматических полиэфиров: постсульфирования высокомолекулярных систем и поликонденсации сульфокислот-содержащих мономеров. Показано, что второй подход является более перспективными и позволяет получить полиэфиры, содержащие сульфокислотные группы в боковых заместителях отличающиеся повышенной термической и гидролитической устойчивостью, а также высокой протонной проводимостью.
  7. Исходя из смеси 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфо кислоты и 4,4'-дихлордифенилсульфона взаимодействием с бис-фенолами были получены соответствующие сульфированные сополимеры. Использование композиции этих сульфированных сополимеров и сульфированного полиэфирэфиркетона привело к композиционным мембранам, сочетающим



хорошие деформационно-прочностные характеристики с высокой протонной проводимостью.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

**Статьи**

1. А.Л. Русанов, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, А.Ю. Лейкин, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина, В.Ю. Войтекунас, М. Абади. Новые сульфированные полинафтилимиды: синтез и исследование // Высокомогл. соед., серия С, 2009. Т. 51. № 7. С. 1254 – 1259.
2. А.Л. Русанов, Л.Г. Комарова, М.П. Пригожина, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, А.Е. Осолодков, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина, В.В. Межнев, С. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, V.Yu. Voitekunas, M.J.M. Abadie. Новые полиариленокисды, содержащие сульфокислотные боковые группы // Высокомогл. соед., серия Б, 2009. Т. 51. № 12. С. 2172 – 2177.
3. А.Л. Русанов, Л.Г. Комарова, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина, В.Ю. Войтекунас, М. Абади. Сульфированные ароматические конденсационные полимеры на основе производных 2,4,6-тринитротолуола // Химический журнал Казахстана. Специальный выпуск. 2008. С. 16 – 21.
4. А.Л. Русанов, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, В.Ю. Войтекунас, М. Абади. Сульфированные полинафтилимиды в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов // Успехи химии, 2009. Т. 78. № 1. С. 56 – 79.
5. А.Л. Русанов, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина. Синтез и полимераналогичные превращения тиофеноксизамещенных полинафтилимидов // Высокомогл. соед., серия Б, 2010. Т. 52. № 5. С. 863 – 867.
6. А.Л. Русанов, Л.Г. Комарова, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, Р.С. Бегунов, А.Н. Валяева. Полиариленокисды, содержащие сульфокислотные группы: синтез, свойства, применение // Высокомогл. соед., серия Б, 2010. Т. 52. № 9. С. 1645 – 1666.
7. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko, N.M. Belomoina. New Sulfonated Polyethers and Polynaphthylimides based on TNT Derivatives // High Performance Polymers, 2009. V. 21. № 5. P. 508 – 521.

## Тезисы конференций

8. А.Л. Русанов, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, Ю.А. Добровольский, А.В. Писарева, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина. Полимераналогичные превращения типа “сульфид-сульфон” как подход к созданию протонпроводящих мембран с улучшенными эксплуатационными характеристиками / 9-е Международное совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, г. Черногловка, 2008. 156 с.
9. А.Л. Русанов, Л.Г. Комарова, А.Е. Осолодков, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина, В.Ю. Войтекунас, М. Абади. Ароматические полимеры с сульфокислотными группами на основе производных тринитротолуола / Всероссийская конференция по макромолекулярной химии, Улан-Удэ, 2008. 122 с.
10. А.Л. Русанов, Л.Г. Комарова, Е.Г. Булычева, М.Г. Бугаенко, В.А. Тартаковский, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, С.В. Серушкина, В.В. Межнев. Новые сульфированные мономеры и полимеры на основе производных ТНТ / Всероссийская конференция “Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем”, Москва, 2009. 39 с.
11. А.Л. Русанов, М.Г. Бугаенко, Е.Г. Булычева, Л.Г. Комарова, В.А. Тартаковский, С.А. Шевелев, М.Д. Дутов, О.В. Серушкина, В.В. Межнев. Новые ароматические полимеры, содержащие сульфокислотные боковые группы, на основе производных 2,4,6-тринитротолуола / Пятая Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2010”, Москва, 2010. 100 с.
12. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko, V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina, V.A. Mezhnev, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, V.Yu. Voitekunas, M.J.M. Abadie. New sulfonated monomers and polymers based on TNT derivatives / 8<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers (STEPI-8), June 9 – 11, 2008, Montpellier, France. Proceedings, Conferences, C2.
13. A.L. Rusanov, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko, V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina, V.A. Mezhnev, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, V.Yu. Voitekunas, M.J.M. Abadie. New sulfonated diamines and

- sulfonated polynaphthylimides therefrom / In: "Polyimides & High performance polymers" M.J.M. Abadie, B. Sillion, Eds. Nanyang technological Univ. Ed., 2008. 79 – 89 p.
14. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko, V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina, V.V. Mezhnev, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, V.Yu. Voitekunas, M.-J.M. Abadie. New TNT-based sulfonated monomers and polymers / In: "Proceedings Polycondensation" M. Kakimoto, Eds. Tokyo Institute of Technology, 2008. 45 – 47 p.
  15. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko, V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina, V.A. Mezhnev, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, V.Yu. Voitekunas, M.J.M. Abadie. New sulfonated monomers and polymers based on TNT derivatives / 5<sup>th</sup> International Symposium on High Tech Polymers Materials (HTPM-V), Beijing, China, 2008. 5 – 6 p.
  16. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, O.V. Serushkina, V.Yu. Voitekunas, M.J.M. Abadie. The sulfonated TNT derivatives and polymers therefrom / High Energie Materials. Biarritz, France, October 2009.
  17. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, E.G. Bulycheva, M.G. Bugaenko. New sulfonated polymers for proton-conducting membranes / European Materials Research Society Conference. Strasbourg, France, 2009. 2 p.