ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОФТОРИД-СОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Родин В.М.[*], **Блинов Д.П., Генкин А.Н., Беренблит В.В., Емельянов Г.А.**

ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. Лебедева С.В., ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

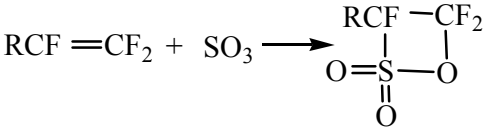
[*]*Факс 7 (812) 251 4813 E-mail: rodin_viktor@mail.ru*

Современные технологии требуют все более совершенных электронных устройств, что, соответственно, ведет к развитию новых и модернизации существующих видов элементов питания. В свою очередь, несмотря на долгую известность – более ста лет, топливные элементы продолжают оставаться одновременно и экзотическим, и одним из самых перспективных источников питания как для мобильных устройств, так и для машин, потребляющих большие количества энергии.

Постоянно идет совершенствование конструктивных особенностей топливных элементов, что, в свою очередь, ведет к использованию новых материалов. При этом они должны отличаться хорошей химической стойкостью. Так, например, для ионообменных мембран одними из лучших зарекомендовали себя фторированные материалы.

Хорошо известна мембрана Nafion®, производимая фирмой DuPont. Она представляет собой сополимер тетрафторэтилена и фторированного винилового эфира, содержащего сульфо-группу. Для производства подобных структур сначала синтезируют сополимеры, в которых вместо сульфогруппы стоит сульфофторидная. Подобные соединения начали изучать и отечественные специалисты еще в середине прошлого века [1], но по ряду причин многие аспекты данных процессов не были должным образом освещены. В связи с этим нами была предпринята попытка более глубокого рассмотрения химии и технологии процессов синтеза таких соединений.

На пути к получению сульфофторид содержащего мономера первой стадией является взаимодействие фторированного олефина с серным ангидридом с образованием, так называемого, β-сультона:

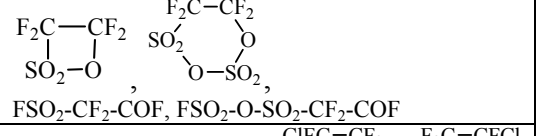
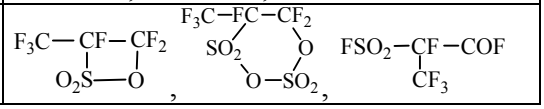


R = F, Cl, H, CF_3.

Как описано ранее процесс идет однозначно с количественным выходом и сера присоединяется именно к R-замещенному атому углерода [2].

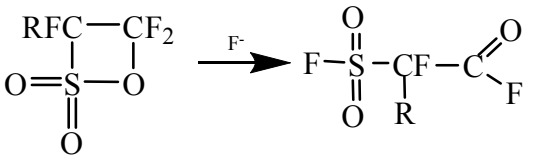
Нами в ходе технологических экспериментов по сульфотриоксидированию основных фторолефинов и исследованию полученных продуктов методом ^{19}F и ^{13}C ЯМР спектроскопии, было установлено, что процесс идет гораздо сложнее и набор получаемых продуктов намного шире. Нами подтверждено и доказано методами ГЖХ, ЯМР и другими, что возможно образование продукта присоединения двух молекул серного ангидрида к олефину – пиросультона. Также имеет место образование двух изомерных циклических форм сультона и пиросультона (кроме R = F и CF_3). В определенных условиях наблюдаются продукты раскрытия циклов, в частности, раскрытые изомеры ряда пиросультонов были идентифицированы впервые.

В таблице представлены продукты сульфотриоксидирования основных олефинов $RCF=CF_2$:

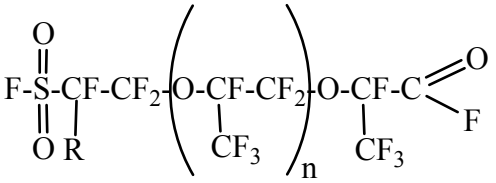
R	продукты сульфотриоксидирования
F	 FSO_2-CF_2-COF, FSO_2-O-SO_2-CF_2-COF
Cl	FSO_2-CFCl-COF, $ClSO_2$-CF_2-COF, FSO_2-O-SO_2-CFCl-COF, $ClSO_2$-O-SO_2-CFCl-COF
H	FSO_2-CFH-COF
CF_3	

Было выяснено, что при R = CF_3 в качестве сультона образуется только один изомер. Это, по-видимому, связано с сильным влиянием CF_3-группы и образованием избыточного отрицательного заряда на атоме углерода в CF-группе, что направляет атаку атома серы серного ангидрида именно этому атому углерода.

Основными продуктами во всех случаях являются β-сультоны, которые подвержены ионотропным превращениям [2]. Направление таких анионотропных превращений определяется степенью нуклеофильности атакующего реагента и прочностью связей в молекуле сультона. Поскольку известна высокая эффективность фторид аниона в подобного рода превращениях, мы использовали фториды натрия и калия:



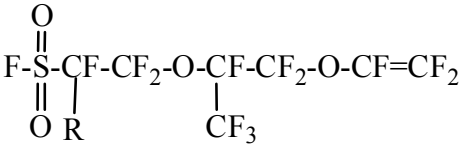
Типичной реакцией для перфторированных фторангидридов в условиях анионного катализа в присутствие апротонного растворителя является образование алкоголятов. Последние в свою очередь способны атаковать частично положительный атом углерода оксиранного цикла, в частности окиси гексафторпропилена (МО6) [3]. В результате получаются олигомерные продукты присоединения МО6, которые в данном случае имеют следующую структуру:



где n может достигать 20 [4].

Для получения мономерных продуктов оптимальным считается n=1.

Синтез мономера (винилового эфира) проводится через перевод фторангидрида в натриевую соль с последующим пиролизом. Полученный продукт можно представить следующей структурой:



Все полученные продукты были охарактеризованы методом ^{19}F ЯМР спектроскопии.

Выводы

Определены некоторые особенности получения мономерных продуктов для ионообменных мембран.

Изучен процесс сульфотриоксидирования ряда фторированных олефинов. Расширены технологические и научные аспекты по этому вопросу.

Получены новые данные по спектроскопии ЯМР для исследуемых веществ.

Литература

1. Дмитриев М.А., Сокольский Г.А., Кнунянц И.Л. Фторсодержащие β-сультоны. Изв. АН ОХН, 1960; 5: 847-851.

2. Кнунянц И.Л., Сокольский Г.А., Белавенцев М.А. Ионотропные превращения β-сультонов. Теор. и эксп. х. 1965; 1(3): 324-342 1998; 23(12): 1113-1120.

3. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М., «Наука», 1973.

4. Putnam R.E., Nicoll W.D. US Pat. 3, 301, 893.