



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128747** (13) **C2**  
(51) МПК (2024.01)  
**C08G 65/40** (2006.01)  
**B01J 41/13** (2017.01)  
**C08J 5/22** (2006.01)  
**H01M 8/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>a 2022 00786</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>16.07.2020</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>10.10.2024</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>19187560.8</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>22.07.2019</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>20.04.2022, Бюл.№ 16</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>09.10.2024, Бюл.№ 41</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2020/070153, 16.07.2020</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Конрад Олівер (DE), Малюш Артjom (DE), Рьогль Харальд (AT), Луппі Джанлуїджі (DE)</b></p> <p>(73) Володілець (володільці): <b>ЕВОНІК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: CN 104829814 A, 12.08.2015 CN 106750303 A, 31.05.2017 CN 104829813 A, 12.08.2015 WO 2017/172824 A1, 05.10.2017 EP 2424018 A1, 29.02.2012</p>
--	--

**(54) ПОЛІМЕРНА АНІОНОПРОВІДНА МЕМБРАНА**

(57) Реферат:

У даному винаході передбачені сполуки, зокрема полімерні сполуки, що переважно містять щонайменше одну структурну ланку спіросполуки або піперидину, спосіб їх одержання та застосування як аніонопровідної мембрани.

UA 128747 C2



У даному винаході передбачені сполуки, зокрема полімерні сполуки, що містять будь-яку структурну ланку у вигляді спіросполуки або піперидину, спосіб їх одержання та їх застосування, зокрема як аніонопровідних мембран.

5 Полімерні іонопровідні мембрани давно відомі. Мембрани, описані в WO 2005/045978 A2, US 2009325030 A1 і US 20040121210 A1, створені на основі основного ланцюга високофторованого полімеру.

10 У EP 2224523 B1 і US 20140014519 A1 одержують аніонопровідні мембрани, де пориста плівка просочена сумішшю різних мономерів, що містять вінільні групи, щонайменше один із яких містить групу, що являє собою атом галогену (групу, що являє собою атом хлору), поверхні кожної пористої плівки покривають поліестерною плівкою та потім проводять термічну полімеризацію. Одержаний у такий спосіб матеріал потім обробляють триметиламіном або метилйодидом, а потім NaOH. У EP 2296210 A1 після обробки триметиламіном проводять обробку за допомогою  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

15 У EP 2606954 A1 аніонопровідні мембрани одержують затвердінням розчину полімеру, що містить полімери, які були одержані хлорметилуванням полісульфонів, і наступною обробкою триметиламіном.

20 У CN 104829814 B розкритий полімер, що містить кватернізовану піперидинову групу, спосіб його одержання, аніонообмінна мембрана та спосіб її одержання. Основний ланцюг полімеру переважно складається з бензольних кілець, та одержана аніонообмінна мембрана має добрі механічні властивості. Кватернізована піперидинова група (катионна група) у бічному ланцюзі має високу стійкість до лугів. Спосіб синтезу полімеру простий, вміст іонних груп є контрольованим, і полімер можна використовувати для одержання аніонообмінних мембран, що мають такі переваги, як добрі механічні властивості, висока провідність і висока стійкість до лугів.

25 У WO 2017172824 A1 розкриті полімери на основі полі(арилпіперидинію), які мають стабільний до дії лугів катіон піперидинію, введений у жорсткий основний ланцюг ароматичного полімеру, що не містить етерних зв'язків. Гідроксидобмінні мембрани або гідроксидобмінні іономери, утворені з цих полімерів, демонструють чудову хімічну стабільність, гідроксидну провідність, знижене водопоглинання, добру розчинність у вибраних розчинниках і поліпшені механічні властивості в навколишньому середовищі, яке передбачає сухий стан, порівняно зі звичайними гідроксидобмінними мембранами або іономерами. Паливні елементи з гідроксидобмінною мембраною, що містять полімери на основі полі(арилпіперидинію), проявляють поліпшені характеристики та зносостійкість за відносно високих температур.

35 Т. Н. Pham, J. S. Olsson і P. Jannasch розробили полі(ариленалкілени) з бічними N-спіроциклічними катіонами четвертинного амонію для аніонообмінних мембран і гідроксид-іон-провідні полі(терфенілапкілени), функціоналізовані катіонами четвертинного амонію на основі піперидину та їх синтез (Т. Н. Pham, J. S. Olsson, P. Jannasch, J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 16537-16547 і Т. Н. Pham, J. S. Olsson, P. Jannasch, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 15895-15906).

40 Проблема, яка вирішується даним винаходом, полягала у забезпеченні альтернативних сполук, які є придатними як аніонопровідні полімери або для їхнього виробництва.

Несподівано автори даного винаходу виявили, що дана проблема може бути вирішена за допомогою сполук згідно з даним винаходом, як описано нижче у даному документі та у формулі винаходу.

45 Таким чином, у даному винаході передбачені сполуки, заявлені у формулі винаходу й описані нижче у даному документі.

Також у даному винаході передбачений спосіб одержання таких сполук та їх застосування як аніонопровідних мембран, а також самі ці мембрани.

Полімери згідно з даним винаходом мають перевагу, яка полягає у тому, що їх можна одержати простим способом.

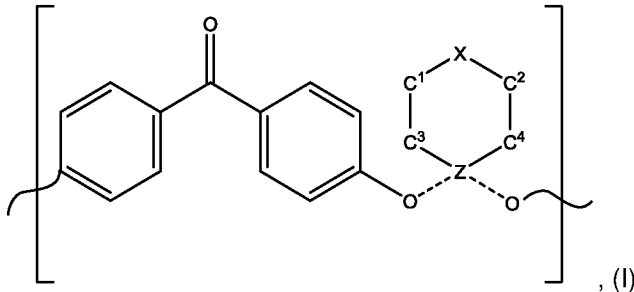
50 Мембрани, одержані з них, мають перевагу, яка полягає у тому, що вони мають дуже високу механічну стабільність і низькі характеристики набухання у поєднанні з високою стабільністю розмірів. Крім того, мембрани характеризуються досить високими значеннями аніонної провідності.

55 Сполуки, способи та шляхи застосування згідно з даним винаходом описані нижче в даному документі як приклад, без будь-якого обмеження даного винаходу цими ілюстративними варіантами здійснення. Якщо нижче по тексту вказані діапазони, загальні формули або класи сполук, то передбачається, що вони охоплюють не тільки відповідні діапазони або групи сполук, які явно згадані, але також усі піддіапазони та підгрупи сполук, які можуть бути одержані за рахунок виключення окремих величин (діапазонів) або сполук. Якщо в контексті даного опису 60 цитуються документи, їх повний зміст буде утворювати частину вмісту розкриття даного

винаходу, особливо щодо згаданих питань. Частки у відсотках вказані нижче в даному документі за вагою, якщо не вказано інше. Якщо нижче вказані середні значення, вони є середніми числовими значеннями, якщо не вказане інше. Якщо в даному документі згадуються властивості матеріалу, наприклад, значення в'язкості тощо, вони є властивостями матеріалу за 25 °С, якщо не вказано інше. Якщо в даному винаході використовуються хімічні (емпіричні) формули, вказані індекси можуть являти собою не лише абсолютні числа, але також середні значення.

5

У даному винаході передбачені сполуки, що містять щонайменше одну ланку формули (I),

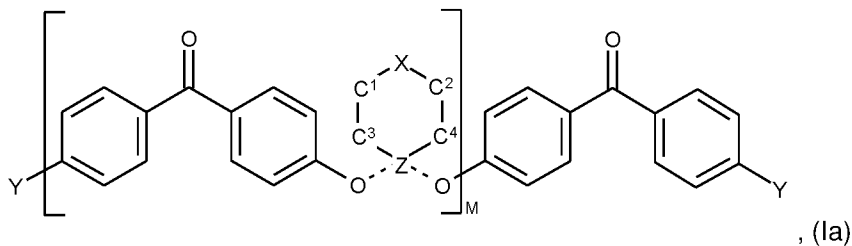


10

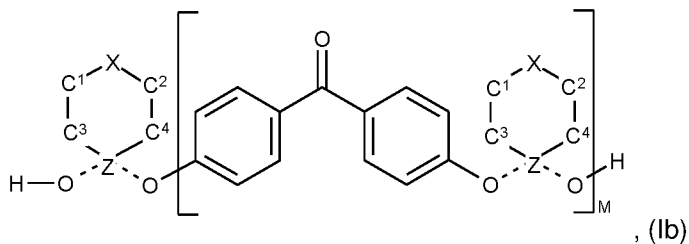
де X являє собою структурний елемент, що містить атом азоту з позитивним зарядом, зв'язаний із C<sup>1</sup> і C<sup>2</sup> та зв'язаний двома зв'язками з одним або двома вуглеводневими радикалами, що містять від 1 до 12, переважно від 1 до 6, більш переважно від 1 або 5 атомів вуглецю, і Z являє собою структурний елемент, який містить атом вуглецю, зв'язаний із C<sup>3</sup> та C<sup>4</sup>, і щонайменше одне ароматичне 6-членне кільце, безпосередньо зв'язане з одним із атомів кисню, де ароматичні кільця можуть бути заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами.

15

Переважно сполука за даним винаходом представлена формулою (Ia) або (Ib),



20

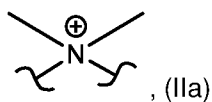


25

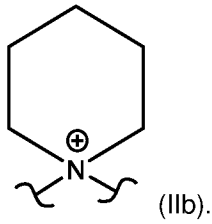
де Y являє собою такий самий або відмінний галоген, переважно F, M являє собою ціле число від 1 до 500, переважно від 5 до 250, X являє собою структурний елемент, що містить атом азоту з позитивним зарядом, зв'язаний із C<sup>1</sup> і C<sup>2</sup> та зв'язаний двома зв'язками з одним або двома вуглеводневими радикалами, що містять від 1 до 12, переважно від 1 до 6, більш переважно від 1 або 5 атомів вуглецю, і Z являє собою структурний елемент, що містить атом вуглецю, зв'язаний із C<sup>3</sup> і C<sup>4</sup>, та щонайменше одне ароматичне 6-членне кільце, безпосередньо зв'язане з одним із атомів кисню, де ароматичні кільця можуть бути заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами.

30

Структурний елемент X переважно являє собою ланку формули (IIa) або (IIb),

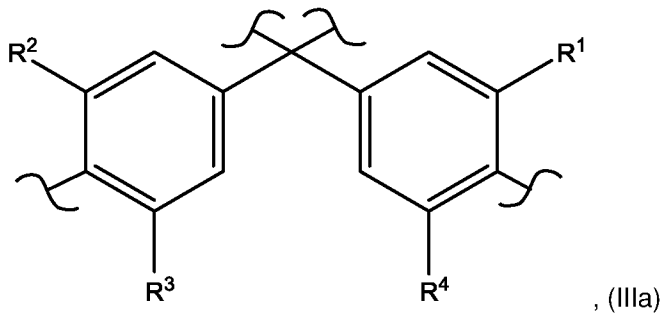


35



Найбільш переважно структурний елемент X, присутній у сполуці за даним винаходом, представлений у більше ніж 50 %, переважно більше ніж 75 % і найбільш переважно більше ніж 90 % випадків його наявності у вигляді ланки формули (IIa) або (IIb). Наявність може бути визначена, наприклад, за допомогою  $^1\text{H}$ -ЯМР і/або  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

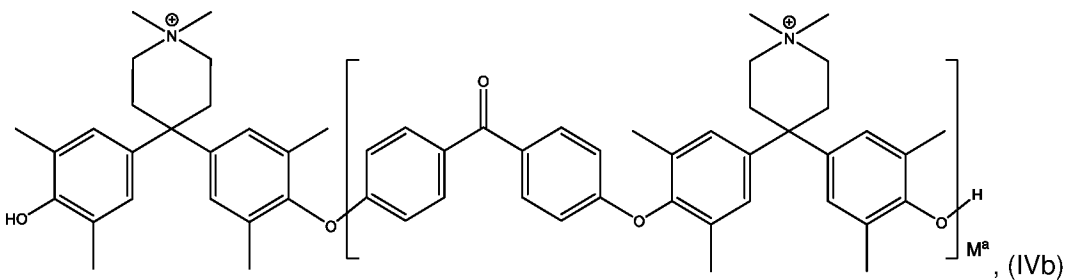
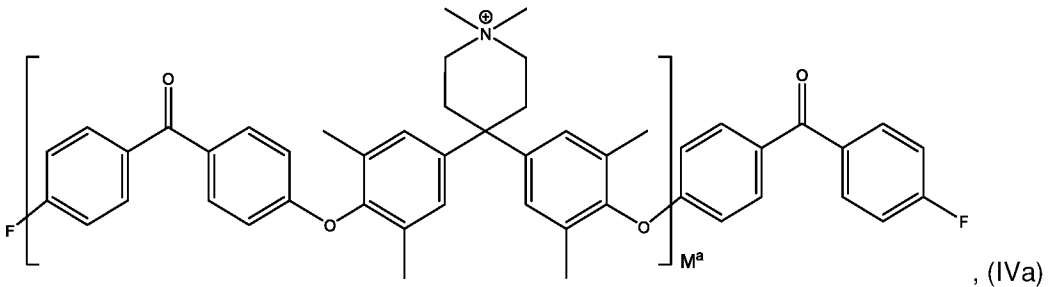
Структурний елемент Z переважно являє собою ланку формули (IIIa),



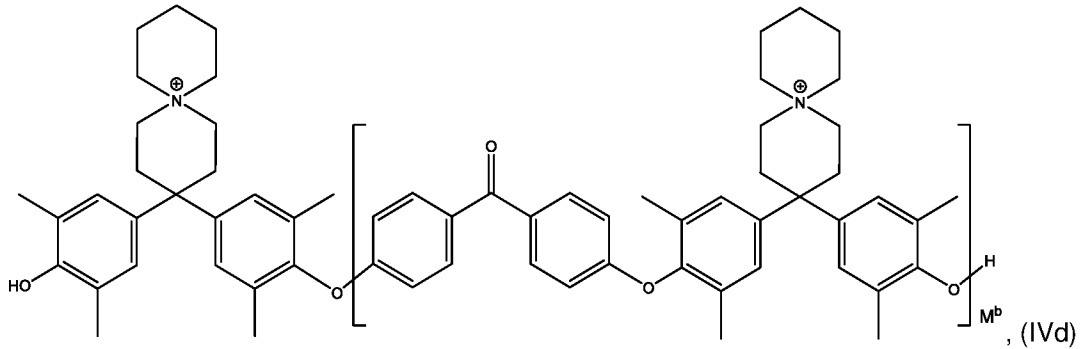
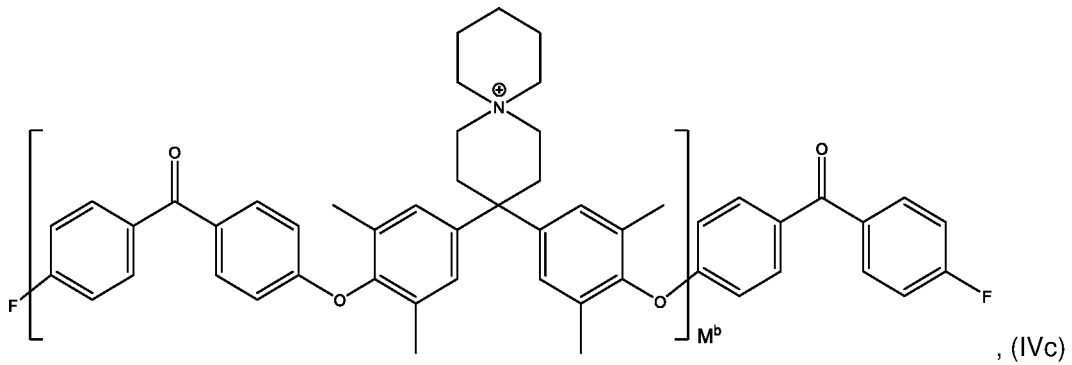
10

де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  і  $R_4$ , які є однаковими або різними, являють собою -H або алкільну групу, що містить від 1 до 4 атомів вуглецю, де кожний із  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  і  $R_4$  переважно являє собою метильну або трет-бутильну групу, більш переважно метильну групу.

Сполука за даним винаходом переважно представлена щонайменше однією із формул (IVa) - (IVd),



20

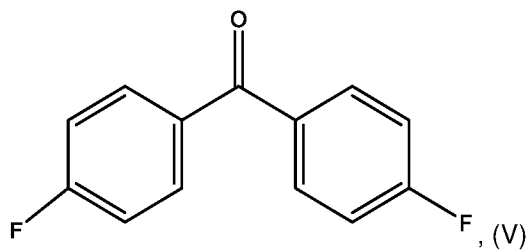


5 де  $M^a$  і  $M^b$  являють собою ціле число від 1 до 500, переважно від 5 до 250, і при цьому ароматичні кільця можуть бути додатково заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше  $C_1$ - $C_4$ -алкільними радикалами.

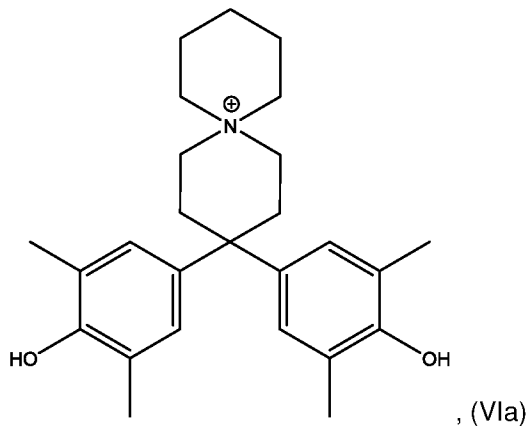
10 Найбільш переважні сполуки за даним винаходом являють собою сполуки, де ароматичні кільця в сполуках формули (I), (Ia), (Ib), (IVa), (IVb), (IVc) і (IVd) не є додатково заміщеними одним або більше атомами галогену або одним або більше  $C_1$ - $C_4$ -алкільними радикалами.

Сполуки згідно з даним винаходом можуть бути одержані, наприклад, за допомогою способу згідно з даним винаходом, описаним нижче в даному документі.

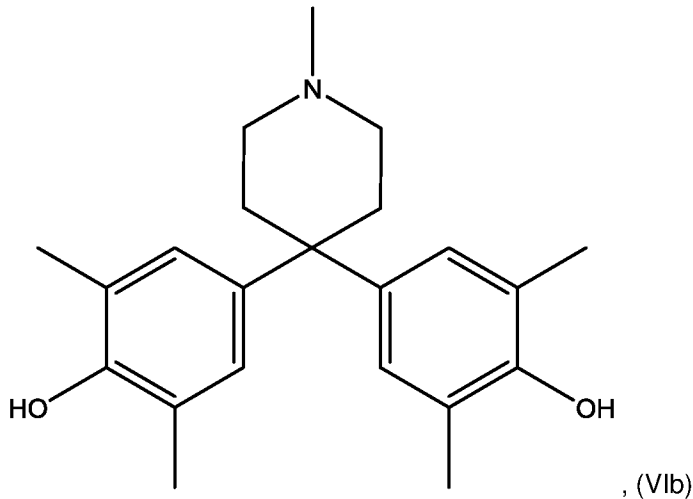
15 Спосіб за даним винаходом характеризується тим, що він включає стадію, на якій сполуку формули (V),



піддають реакції із сполукою, вибраною з формул (VIa) або (VIb),



20



де ароматичні кільця можуть бути додатково заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами. Переважно дану стадію здійснення реакції проводять за температури від 100 до 300 °С, більш переважно за температури реакції від 125 до 175 °С. Найбільш переважно стадію здійснення реакції проводять за температури, за якої реакційна суміш кипить, переважно під час перемішування. Стадію здійснення реакції найбільш переважно проводять в атмосфері інертного газу, переважно в атмосфері азоту. Переважно будь-який метанол та/або воду, що утворилися, видаляють у верхній частині реакційної посудини. Стадію здійснення реакції переважно проводять у присутності K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Стадію здійснення реакції переважно проводять у присутності органічного розчинника. Як розчинник переважно використовують диметилацетамід.

Переважно спосіб згідно з даним винаходом включає стадію, на якій застосовують алкілувальний реагент, переважно метилювальний реагент. Переважний застосовуваний метилювальний засіб являє собою йодметан.

У переважному способі за даним винаходом ароматичні кільця в сполуках формули (V), (VIa) і (VIb) не заміщені додатково одним або більше атомами галогену або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами.

Сполуки за даним винаходом можна використовувати для різних цілей. Переважно сполуки за даним винаходом являють собою полімери та використовуються як аніонопровідні мембрани або для одержання аніонопровідних мембран.

Переважно сполуки за даним винаходом використовуються для одержання компонента, який використовується в електрохімічному процесі, переважно вибраному з електролізу, електродіалізу, та технології з використанням паливних елементів.

Іншим аспектом даного винаходу є способи одержання аніонопровідних мембран і одержання компонентів, які можна використовувати в електрохімічному процесі, переважно вибраному з електролізу, електродіалізу, та технології з використанням паливних елементів, що характеризуються тим, що застосовується сполука згідно з даним винаходом.

Таким чином, іншим аспектом даного винаходу є електролізер, що характеризується тим, що він містить сполуку згідно з даним винаходом, описану вище.

Приклади, наведені нижче, описують даний винахід як приклад, при цьому жодним чином не передбачається, що даний винахід, об'єм застосування якого очевидний з повного опису та формули винаходу, буде обмежено варіантами здійснення, вказаними в прикладах.

Приклади

Приклад 1. Синтез мономера, що містить піперидин (VIb)

В одну тригорлу колбу об'ємом 500 мл із внутрішнім термометром, нагріванням із магнітною мішалкою та зворотним холодильником завантажували 150 г оцтової кислоти, 17 г (0,15 моль) N-метилпіперидону, 49 г (0,40 моль) 2,6-диметилфенолу та 30 г концентрованої хлористоводневої кислоти. Потім даний розчин нагрівали під час перемішування до 90 °С. За час реакції значна частина продукту випадала в осад. Через 40 годин реакційну масу охолоджували до кімнатної температури. Кристалізований осад відфільтровували, тричі промивали невеликою кількістю оцтової кислоти та суспендували в суміші 250 г води з 400 г етанолу. Потім суспензію нагрівали до 80 °С, що приводило до розчинення суспендованої твердої речовини. Шляхом додавання розчину аміаку осаджували мономер, N-метил-4,4-

біс(3',5'-диметил-4'-гідроксифеніл)піперидин. Після охолодження до кімнатної температури одержане відфільтровували, осад на фільтрі 3 рази промивали водою та висушували протягом ночі у вакуумі.

Приклад 2. Синтез полімеру, що містить піперидин

5 Синтез здійснювали в тригорлій колбі об'ємом 500 мл з масляною банею, механічною мішалкою, насадковою колонкою з дистиляційною насадкою з регульованим коефіцієнтом повернення та відведенням конденсату. На початку синтезу змішували 0,09 моль (30,51 г) N-метил-4,4-біс(3',5'-диметил-4'-гідроксифеніл)піперидину, 0,09 моль (19,62 г) 4,4'-дифторбензофенону, 105 г диметилацетаміду та 0,135 моль дрібно подрібненого  $K_2CO_3$  в атмосфері азоту протягом 1 години за кімнатної температури. Після цього температуру масляної бані підвищували до 235 °С, що приводило до кипіння реакційної суміші. Воду, що утворювалася, видаляли із застосуванням колонки та до реакційної суміші додавали 55 г диметилацетаміду. Через 4 години до реакційної суміші додавали додаткові 50 г диметилацетаміду та температуру масляної бані знижували до 190 °С. Через 10 годин нагрівання масляної бані припиняли, і продукт реакції охолоджували до кімнатної температури і виливали у воду. Продукт двічі промивали гарячою водою й один раз сумішшю етанол:вода = 1:1 (за об'ємом). Нарешті, продукт висушували у вакуумі за 125 °С протягом ночі. Вихід був майже стехіометричним, що становить 45 г.

Приклад 3. Кватернізація полімеру, що містить піперидин, із прикладу 2

20 Розчиняли 10 г полімеру із прикладу 2 в 45 г диметилацетаміду під час перемішування за 50 °С протягом 1 години. Після охолодження розчину полімеру до 30 °С до розчину полімеру повільно по краплях додавали 4,13 г йодметану та його перемішували протягом додаткових 2 годин. Надлишок йодметану видаляли після кватернізації полімеру за допомогою вакуумного насоса за 200 мбар і газову фазу пропускали через дві послідовно розташовані склянки для промивання газу, заповнені 30 ваг. % водним розчином КОН.

Приклад 4. Відлиття мембрани з полімеру, що містить піперидин, із прикладу 3

25 Розчин кватернізованого полімеру з прикладу 3 безпосередньо використовували для одержання мембрани. Необхідну кількість розчину полімеру набирали шприцом і наносили безпосередньо через фільтр із PTFE товщиною 0,45 мкм на скляну пластину, попередньо нагріту до 40 °С. Для нанесення покриття на скляну пластину аплікатор із ножовим пристроєм автоматично протягувався по скляній пластині зі швидкістю 5 мм/с. Нанесений вологий шар попередньо висушували протягом 12 годин в атмосфері азоту за кімнатної температури та потім висушували протягом 6 годин за 60 °С у вакуумі.

Приклад 5. Синтез мономера, що містить спіросполуку (VIa)

35 У тригорлій колбі об'ємом 2 л з магнітною мішалкою, контролем температури та зворотним холодильником розчиняли 36 г (0,26 моль)  $K_2CO_3$  в 150 мл EtOH. Потім розчиняли 57,3 г (0,40 моль) 1,4-діокса-8-азаспіро[4,5]декану в 800 мл EtOH і переносили в тригорлу колбу. Після цього регулювали температуру до 35 °С. Потім додавали по краплях протягом 12 годин 92 г (0,40 моль) розчину 1,5-дибромпентану в 150 мл EtOH. Через 70 годин продукти реакції охолоджували до кімнатної температури, осаджений KBr відділяли фільтруванням і розчин концентрували на роторному випарнику. У процесі концентрування додаткова кількість KBr кристалізувалась і її відфільтровували. Фільтрат, що затвердів за температури нижче 80 °С, фільтрували та використовували без додаткового очищення як один із вихідних продуктів для синтезу мономера, що містить спіросполуку (VIa).

45 У круглодонній колбі об'ємом 500 мл з магнітною мішалкою та масляною банею перемішували 51,5 г (0,177 моль) описаної вище молекули, і 0,44 моль 2,6-диметилфенолу, і 20 г (0,21 моль) метансульфонової кислоти, 1 г води та 0,90 моль (0,005 моль) 3-меркапто-1-пропансульфонату натрію протягом 70 годин за 100 °С. Суміш охолоджували до кімнатної температури й тричі змішували з 200 г води. Після цього одержане переганяли за тиску 10 мбар із видаленням летких речовин. Мономер, що містить спіросполуку, (VIa) частково затвердів і його двічі перекристалізовували з 25 об. % суміші EtOH у воді.

Приклад 6. Синтез полімеру, що містить спіросполуку

55 Синтез здійснювали в тригорлій колбі об'ємом 100 мл з масляною банею, механічною мішалкою, насадковою колонкою з дистиляційною насадкою з регульованим коефіцієнтом повернення та відведенням конденсату. На початку синтезу змішували 0,01 моль (4,89 г) метансульфонату 3,3-біс(4-гідрокси-3,5-диметилфеніл)-6-азаспіро[5.5]ундекан-6-ію, 0,01 моль (2,18 г) 4,4'-дифторбензофенону, 15 г диметилацетаміду та 0,0125 моль (1,73 г) дрібно подрібненого  $K_2CO_3$  в атмосфері азоту протягом 1 години за кімнатної температури. Після цього температуру масляної бані підвищували до 235 °С, що приводило до кипіння реакційної суміші. Воду, що утворювалася, видаляли за допомогою колонки та до реакційної суміші додавали 8 г

диметилацетаміду. Після 10 годин нагрівання масляну баню вимикали, продукт реакції охолоджували до кімнатної температури та виливали в етилацетат. Продукт тричі промивали гарячою водою й один раз сумішшю етанол:вода = 1: 1 (за об'ємом). Нарешті, продукт висушували у вакуумі за 110 °С протягом ночі.

5        Приклад 7. Відлиття мембрани з полімеру, що містить спіросполуку, із прикладу 6

Розчиняли 10 г полімеру з прикладу 6 в 30 г диметилацетаміду під час перемішування за 50 °С протягом 1 години. Необхідну кількість розчину полімеру набирали шприцом і наносили безпосередньо через фільтр із PTFE товщиною 0,45 мкм на скляну пластину, попередньо нагріту до 40 °С. Для нанесення покриття на скляну пластину аплікатор із ножовим пристроєм автоматично протягувався по скляній пластині зі швидкістю 5 мм/с. Нанесений вологий шар попередньо висушували протягом 12 годин в атмосфері азоту за кімнатної температури та потім висушували протягом 6 годин за 60 °С у вакуумі.

Приклад 8. Синтез блок-співполімеру, що містить спіросполуку

15        Стадія 1. У тригорлій колбі об'ємом 100 мл з магнітною мішалкою, нагрівачем і зворотним холодильником розчиняли 0,02 моль (6,72 г) 4,4'-(гексафторізопропіліден)дифенолу, 0,018 моль (3,924 г) 4,4'-дифторбензофенону в 24 г диметилформаміду. Після додавання 0,0225 моль (3,1 г) подрібненого K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> усі вихідні продукти нагрівали зі зворотним холодильником протягом 4 годин і потім охолоджували до кімнатної температури в атмосфері азоту.

20        Стадія 2. У тригорлій колбі об'ємом 250 мл з механічною мішалкою, нагрівачем, колонкою з дистиляційною насадкою змішували 0,02 моль (9,78 г) мономера, що містить спіросполуку, (VIa) із прикладу 5, 0,022 моль (4,796 г) 4,4'-дифторбензофенону, 0,0225 моль (3,1 г) подрібненого K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> із 35 г диметилформаміду та повільно нагрівали до кипіння. У результаті утворювався важкорозчинний осад, який повністю відділяли під час реакції. Воду, що утворювалася під час реакції, видаляли в голові колонки. Суміш вихідних продуктів нагрівали зі зворотним холодильником протягом 15 годин і потім охолоджували до кімнатної температури в атмосфері азоту.

25        Стадія 3. Реакційну масу зі стадії 1 повільно додавали до реакційної маси зі стадії 2 і до цієї суміші додавали 25 г диметилформаміду. Апарат продували азотом і кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 6 годин під час перемішування. Розчин охолоджували до кімнатної температури в атмосфері азоту.

30        Приклад 9. Відлиття мембрани з блок-співполімеру, що містить спіросполуку, із прикладу 8

Розчиняли 10 г полімеру з прикладу 8 в 30 г диметилацетаміду під час перемішування за 50 °С протягом 1 години. Необхідну кількість розчину полімеру набирали шприцом і наносили безпосередньо через фільтр із PTFE товщиною 0,45 мкм на скляну пластину, попередньо нагріту до 40 °С. Для нанесення покриття на скляну пластину аплікатор із ножовим пристроєм автоматично протягувався по скляній пластині зі швидкістю 5 мм/с. Нанесений вологий шар попередньо висушували протягом 12 годин в атмосфері азоту за кімнатної температури та потім висушували протягом 6 годин за 60 °С у вакуумі.

Приклад 10. Іонний обмін мембран

40        Мембрани, одержані в прикладах 4, 7 і 9 відповідно, піддавали іонному обміну. Зразки мембран поміщали в 1 М водний розчин КОН на 24 години за 60 °С. Після цього зразки мембран ополіскували деіонізованою водою й поміщали у свіжі порції деіонізованої води 3 рази на 1 годину кожний раз за 60 °С. Потім зразки мембран зберігали у свіжій порції деіонізованої води протягом ночі за кімнатної температури.

45        Приклад 11. Вимірювання іонної провідності (IC)

Іонну провідність у площині зразків іонообмінних мембран із прикладу 10 вимірювали за допомогою імпедансної спектроскопії (EIS) у звичайному 4-електродному пристрої. Зразок мембрани встановлювали в комерційну комірку BT-112 (Bekk Tech LLC), так що два зовнішні дроти з Pt поміщали під зразок, а два середні дроти з Pt поміщали над зразком. Комірку BT-112 встановлювали між 2 пластинами з PTFE і заповнювали деіонізованою водою. Температуру деіонізованої води контролювали за допомогою водяної бані, та деіонізована вода постійно прокачувалася через комірку. Розрахунки опору мембрани (R<sub>мембрани</sub>) проводили шляхом апроксимації одержаного спектра EIS з застосуванням широко використовуваної еквівалентної схеми R (RC) Рендлса. Іонна провідність (σ) зразка мембрани задається рівнянням (1):

55        
$$\sigma = L / (R_{\text{мембрани}} \cdot A) \quad (1),$$

де L являє собою відстань між дротами з Pt (5 мм), і A являє собою площу зразка мембрани між двома зовнішніми дротами з Pt. Кожне вимірювання повторювали для 3 зразків на мембрану та розраховували середнє ± стандартне відхилення.

60        У такий самий спосіб були протестовані дві комерційно доступні іонообмінні мембрани. Результати вимірювань наведені в таблиці 1.

## Приклад 12. Вимірювання водопоглинання (WU)

Зразки іонообмінних мембран із прикладу 10 (3 зразки на протестовану мембрану) використовували для вимірювання водопоглинання. Усі зразки висушували протягом 24 годин у вакуумній печі за 40 °С і 25 мбар, потім охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури та зважували. Для вимірювання водопоглинання зразки мембран зберігали протягом 24 годин у деіонізованій воді за 25 °С. Потім знову визначали вагу кожного зразка. Для цього адгезовану воду видаляли з мембрани за допомогою фільтрувального паперу. Кожне вимірювання повторювали 3 рази та розраховували середнє значення  $\pm$  стандартне відхилення. Поглинання води (WU) одержували з рівняння (2):

$$WU = (m_{\text{вологого}} - m_{\text{сухого}}) / m_{\text{сухого}} * 100 \% \quad (2),$$

де  $m_{\text{вологого}}$  являє собою масу зразка після набухання, і  $m_{\text{сухого}}$  являє собою масу зразка після висушування.

У такий самий спосіб були протестовані дві комерційно доступні іонообмінні мембрани. Результати вимірювань наведені в таблиці 1.

## Приклад 13. Вимірювання стабільності розмірів (DS)

Зразки іонообмінних мембран із прикладу 10 (3 зразки на протестовану мембрану) використовували для вимірювання стабільності розмірів. Усі зразки висушували протягом 24 годин у вакуумній печі за 40 °С і 25 мбар, потім охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. Визначали такі параметри, як довжина зразка, ширина зразка та товщина зразка. Для визначення характеристик набухання зразки мембран зберігали протягом 24 годин у деіонізованій воді за 25 °С. Потім знову визначали довжину зразка, ширину зразка та товщину зразка. Для цього адгезовану воду видаляли з мембрани за допомогою фільтрувального паперу. Кожне вимірювання повторювали 3 рази та розраховували середнє значення  $\pm$  стандартне відхилення. Характеристика набухання (що називається стабільністю розмірів, DS) по довжині, ширині й товщині задається рівнянням (3):

$$DS = (X_{\text{вологого}} - X_{\text{сухого}}) / X_{\text{сухого}} * 100 \% \quad (3),$$

де  $X_{\text{вологого}}$  являє собою довжину, ширину або товщину зразка після набухання, і  $X_{\text{сухого}}$  являє собою довжину, ширину або товщину сухого зразка.

У такий самий спосіб були протестовані дві комерційно доступні іонообмінні мембрани. Результати вимірювань наведені в таблиці 1.

## Приклад 14. Вимірювання механічної міцності в деіонізованій воді за різних температур (DMA)

Зразки іонообмінних мембран із прикладу 10 (3 зразки на протестовану мембрану) зберігали протягом 24 годин у деіонізованій воді за 25 °С. Перед встановленням зразка у вимірювальну систему (DMA 8000 з водяною банею) визначали ширину та товщину кожного зразка мембрани. Кожне вимірювання повторювали 3 рази та розраховували середнє значення  $\pm$  стандартне відхилення. Вимірювання DMA здійснювали в наступний спосіб. Зразок мембрани встановлюється між двома перпендикулярними скобами зі статичним попереднім навантаженням. Для прикладання статичного попереднього навантаження до зразка відстань між затискачами (що також називається довжиною вільного пробігу  $l$ ) зменшують приблизно на 1 мм під час встановлення. Зразок фіксують між двома скріпами та потім відновлюють вихідну довжину вільного пробігу з розтяганням зразка. Усю випробувальну установку занурюють у деіонізовану воду в нагрітій водяній бані, так що зразок повністю оточений водою. Процедура вимірювання включає дослідження зразка в діапазоні температур від кімнатної (25 °С) до 90 °С за застосовуваної швидкості нагрівання 2 К/хв. У цьому температурному інтервалі зразок мембрани неперервно навантажують із синусоїдальною зміною навантаження з видовженням  $\epsilon$  0,1 % із частотою 1 Гц. Видовження в % одержують із рівняння (4):

$$\epsilon = \Delta l / l \quad (4),$$

де  $\Delta l$  являє собою деформацію зразка в мм, і  $l$  являє собою довжину вільного пробігу. За довжини вільного пробігу  $l = 10$  мм, видовження 0,01 мм приводить до  $\epsilon = 0,1$  %. За допомогою силового датчика визначається напруга, необхідна для забезпечення даної деформації.

У такий самий спосіб були протестовані дві комерційно доступні іонообмінні мембрани. Результати вимірювання наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Експериментальні дані, одержані відповідно до прикладів 9-12 з мембранами із прикладу 4, позначеними як мембрана 1, із прикладу 7, позначеними як мембрана 2, із прикладу 9, позначеними як мембрана 3 (усі три мембрани піддавали іонному обміну у ОН-формі, як описано в прикладі 10) і комерційно доступними мембранами

	WU [%]	DS <sup>1</sup> [%]	IC <sup>2</sup> [мСм/см]	IC <sup>3</sup> [мСм/см]	DMA <sup>4</sup> [ГПа]
Мембрана 1	10,4±1,6	4,6±0,4	84,1±1,9	-	0,661±0,11
Мембрана 2	6,5±1,9	3,9±0,3	46,1±1,6	-	0,446±0,038
Мембрана 3	6,9±0,2	1,4±0,1	11,2±1,2	-	0,946±0,092
FAA-3	28,4±8,8	13,1±2,7	30,9±3,4	-	0,086±0,01
Nafion N-115	14,0±0,7	5,1±0,5	-	110,7±4,8	0,085±0,01

FAA-3 являє собою комерційно доступну аніонообмінну мембрану від FUMATECH BWT GmbH.

Nafion N-115 являє собою комерційно доступну катіонообмінну мембрану від The Chemours Company.

<sup>1</sup>Ці дані стосуються зміни товщини мембрани.

<sup>2</sup>Ці дані стосуються провідності мембрани, вимірюваної у формі ОН<sup>-</sup>.

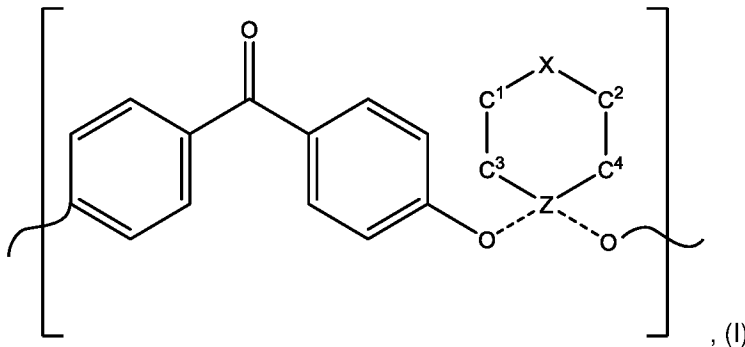
<sup>3</sup>Ці дані стосуються провідності мембрани, вимірюваної в формі Н<sup>+</sup>.

<sup>4</sup>Усі мембрани вимірювали у ОН-формі за 60 °С (Nafion вимірювали у формі Н<sup>+</sup>).

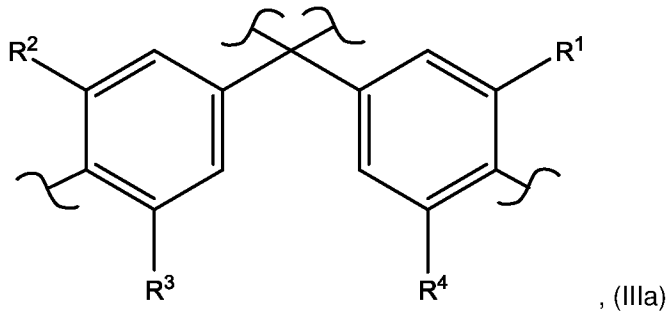
З таблиці 1 видно, що мембрани згідно з даним винаходом демонструють значення DMA, яке щонайменше у 5 разів перевищує значення DMA мембран з попереднього рівня техніки. Отже, можна одержувати тонші мембрани з однаковою механічною стабільністю.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сполука, що містить щонайменше одну ланку формули (I):

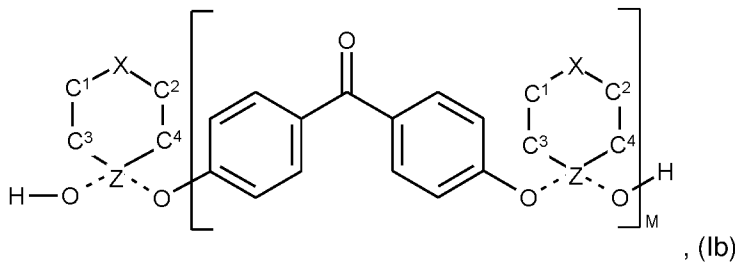
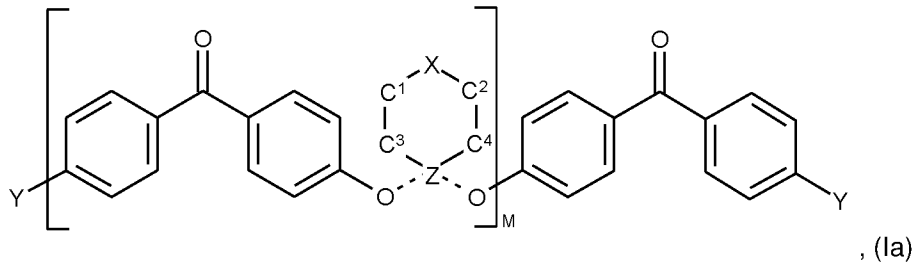


де X являє собою структурний елемент, що містить атом азоту з позитивним зарядом, зв'язаний із C<sup>1</sup> і C<sup>2</sup> та зв'язаний двома зв'язками з одним або двома вуглеводневими радикалами, що містять від 1 до 12 атомів вуглецю, і Z являє собою структурний елемент, який містить атом вуглецю, зв'язаний із C<sup>3</sup> та C<sup>4</sup>, і щонайменше одне ароматичне 6-членне кільце, безпосередньо зв'язане з одним із атомів кисню, де ароматичні кільця можуть бути заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами, яка відрізняється тим, що структурний елемент Z являє собою ланку формули (IIa):



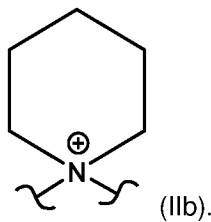
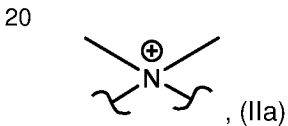
де R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> і R<sub>4</sub>, які є однаковими або різними, являють собою алкільну групу, що містить від 1 до 4 атомів вуглецю.

5 2. Сполука за п. 1, де сполука представлена формулою (Ia) або (Ib):



10 де Y являє собою такий самий або відмінний галоген, переважно F, M являє собою ціле число від 1 до 500, переважно від 5 до 250, X являє собою структурний елемент, що містить атом азоту з позитивним зарядом, зв'язаний із C<sup>1</sup> і C<sup>2</sup> та зв'язаний двома зв'язками з одним або двома вуглеводневими радикалами, що містять від 1 до 12, переважно від 1 до 6, більш переважно від 1 або 5 атомів вуглецю, і Z являє собою структурний елемент, що містить атом вуглецю, зв'язаний із C<sup>3</sup> і C<sup>4</sup>, та щонайменше одне ароматичне 6-членне кільце, безпосередньо зв'язане з одним із атомів кисню, де ароматичні кільця можуть бути заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами.

15 3. Сполука за п. 1 або 2, де структурний елемент X являє собою ланку формули (IIa) або (IIb):

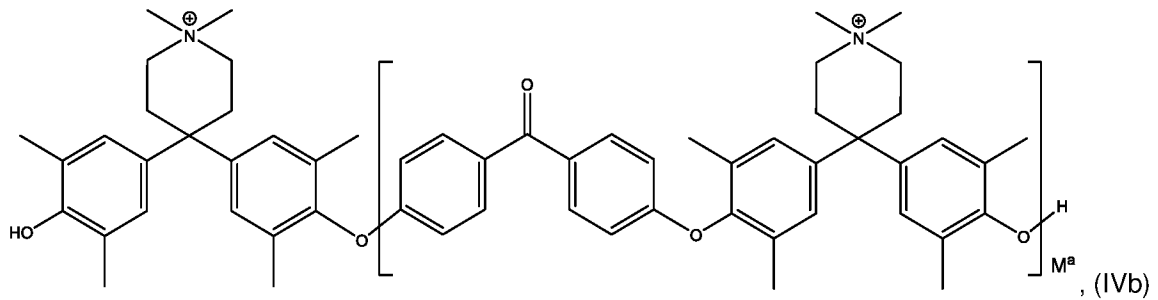
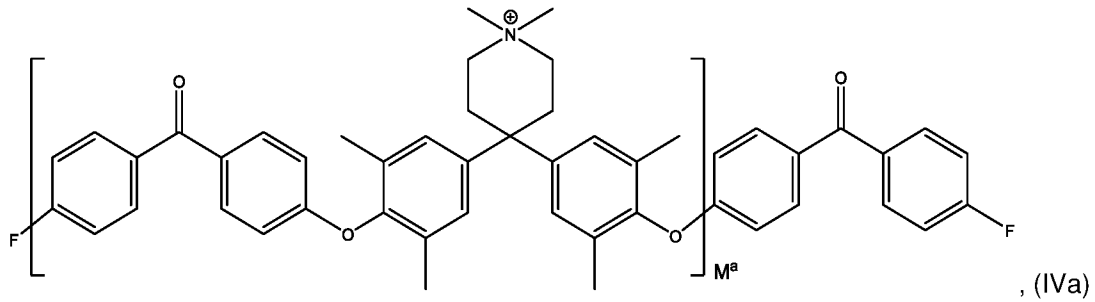


25 4. Сполука за будь-яким із пп. 1-3, де присутній структурний елемент X представлений у більше ніж 50 %, переважно більше ніж 75 % і найбільш переважно більше ніж 90 % випадків його наявності у вигляді ланки формули (IIa) або (IIb).

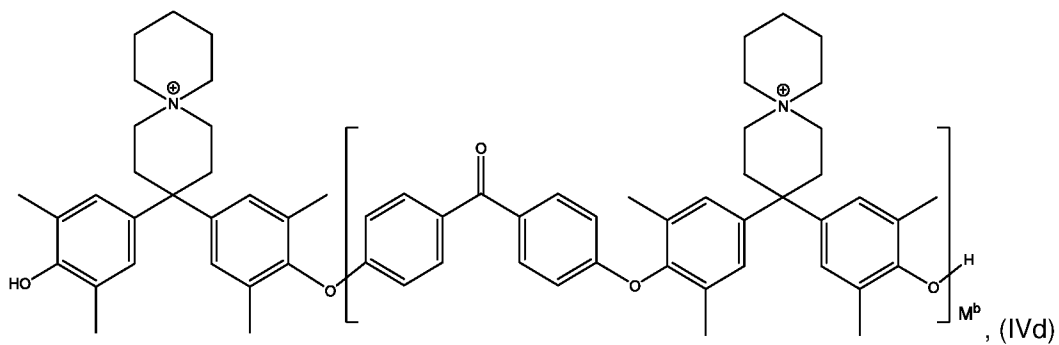
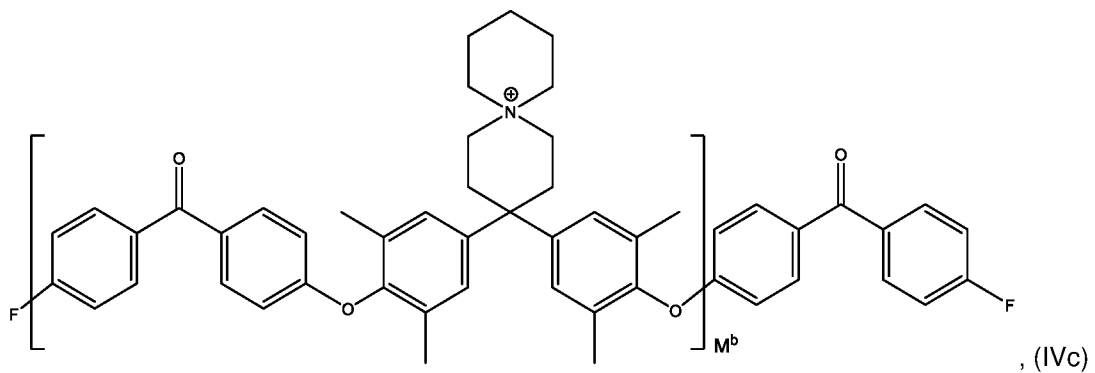
5. Сполука за будь-яким із пп. 1-4, де кожний із  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  і  $R_4$  являє собою метильну або трет-бутильну групу, більш переважно метильну групу.

6. Сполука за будь-яким із пп. 1-5, де сполука представлена щонайменше однією з формул (IVa)-(IVd):

5



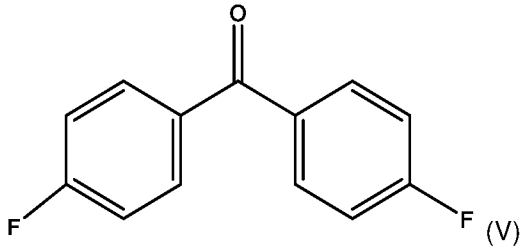
10



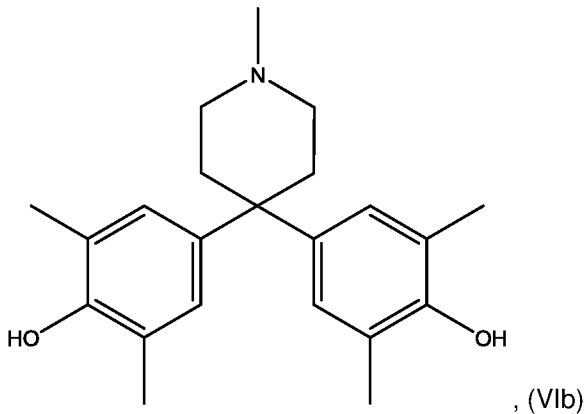
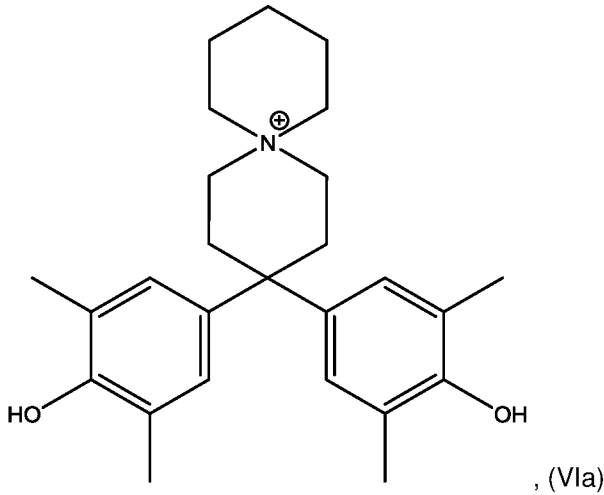
15 де  $M^a$  і  $M^b$  являють собою ціле число від 1 до 500, переважно від 5 до 250, і при цьому ароматичні кільця можуть бути додатково заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше  $C_1$ - $C_4$ -алкільними радикалами.

7. Сполука за будь-яким із пп. 1-6, де ароматичні кільця в сполуках формул (I), (Ia), (Ib), (IVa), (IVb), (IVc) і (IVd) не є додатково заміщеними одним або більше атомами галогену або одним або більше  $C_1$ - $C_4$ -алкільними радикалами.

20 8. Спосіб одержання сполук за будь-яким із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що він включає стадію, на якій сполуку формули (V)



піддають реакції з однією сполукою, вибраною з формул (VIa)-(VIb):



10 де ароматичні кільця можуть бути додатково заміщені одним або більше атомами галогену та/або одним або більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що він включає стадію, на якій застосовують алкілувальний реагент, переважно метилювальний реагент.

10. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що ароматичні кільця в сполуках формул (V), (VIa) і (VIb) не є додатково заміщеними одним або більше атомами галогену або одним або  
15 більше C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкільними радикалами.

11. Аніонопровідна мембрана, яка містить сполуку за будь-яким із пп. 1-7.

12. Спосіб проведення електрохімічного процесу, де застосовують аніонопровідну мембрану за п. 11.

13. Спосіб за п. 12, де електрохімічний процес являє собою електроліз.

20 14. Електролізер, який **відрізняється** тим, що він містить сполуку за будь-яким із пп. 1-7.