

에스테르기를 도입한 술폰화 프탈계 폴리이미드와 나프탈렌계 폴리이미드의 수화안정성에 관한 연구

이 창 현 · 손 준 용 · 박 호 범 · 이 영 무[†]

한양대학교 공과대학 응용화학공학부 국가지정분리막연구실
(2003년 5월 16일 접수, 2003년 6월 11일 채택)

Hydrolysis Stability of Sulfonated Phthalic and Naphthalenic Polyimide with Ester Bond

Chang Hyun Lee, Joon Yong Sohn, Ho Bum Park, and Young Moo Lee[†]

National Research Laboratory for Membrane, School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea

(Received May 16, 2003, Accepted June 11, 2003)

요 약: 술폰화 폴리이미드는 클로로알칼리 전기분해, 양이온교환수지 및 연료전지용 고분자전해질막 등과 같은 많은 응용에 있어 유용한 재료로서 연구되어지고 있다. 그러나, 이러한 응용이 이루어지는 과정에 있어서 시간에 따라 연속적인 탈수공정이나 고분자의 분해에 따른 성능 감소 등이 보고되었다. 술폰화 고분자 분해의 주요 원인 중 하나로서 고분자 분자량의 감소 및 고분자 사슬의 절단으로 이어지는 가수분해를 들 수 있다. 따라서, 본 연구의 목적은 수화조건 하에서의 -SO₃H와 연결된 이미드 사이클과 부가적인 에스테르 결합의 분해를 조사하는 데 있다. 사슬의 분리에 대해 가능한 정확한 정보를 얻고 이를 확인하기 위해서는 ¹H 및 ¹³C NMR, FT-IR 분석을 이용했으며, 또한 보다 편리한 분석을 위해서 model compound를 사용하여 실험을 수행하였다. 결과적으로, 술폰화 폴리이미드의 수화안정성을 평가하기 위해서 프탈계 및 나프탈렌계 이미드 고리와 에스테르 결합을 갖는 model compound를 합성하였고, 제조된 model compound를 이용하여 80°C 초순수 하에서 aging 실험을 수행하였고, lyophilization technique을 사용하여 반응을 중지시켰다. Aging된 product는 NMR, FT-IR spectroscopy를 이용하여 분석하였다.

Abstract: Sulfonated polyimides had been utilized and studied widely as available materials in chloro-alkali electrolysis, cationic exchange resins, and so on. However, a slow decrease in performance during experiments had been reported, which could be attributed to a loss of ionic conductivity related to either a continuous dehydration or polymer degradation. One of main reasons to account for the degradation of sulfonated polymers is the hydrolysis leading to polymer chain scission and decrement of molecular weight. Therefore, the objective of our study was to investigate possible imide cycle and additional ester bond cleavage connected with SO₃H presence under hydrated condition. In order to confirm and obtain as clear information as possible about breakages of bonds *via* ¹H and ¹³C NMR and IR spectroscopic analyses, our study was performed by model compound. Consequently, model compounds with both phthalic and naphthalenic imide ring and ester bonds were synthesized to evaluate the hydrolysis stability of sulfonated polyimide. The experiments were performed for prepared model compounds before and after aging in deionized water at 80°C and were terminated by lyophilization technique. The aging products were finally analyzed by NMR and IR spectroscopy.

Keywords: hydrolysis stability, phthalic polyimide, naphthalenic polyimide

1. 서 론

앞선 많은 연구에 있어서, 술폰화 폴리이미드 막은

클로로알칼리 전기분해, 양이온교환수지, proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) 등에서의 유용한 재료로서 널리 이용, 연구되어져 왔다[1]. 특히, 최근에는 PEMFC나 DMFC와 같은 연료전지와 관련된 고분자 전해질로서의 많은 가능성이 제시되어지고 있다

[†]주저자(e-mail : ymlee@hanyang.ac.kr)

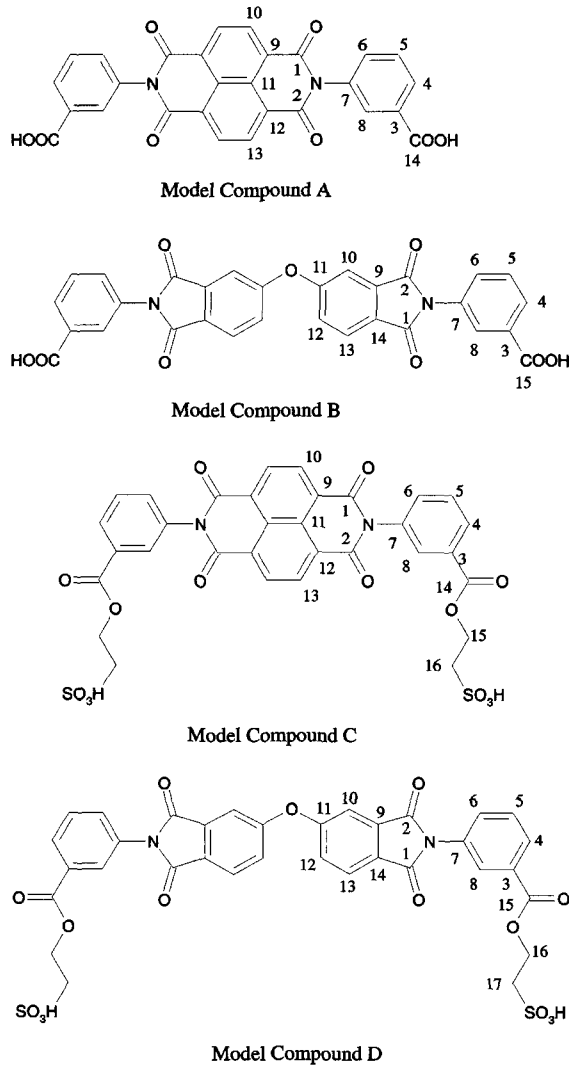


Fig. 1. Chemical structure of naphthalenic model compound A, C, phthalic model compound B, D.

[2-5]. 그러나, 프탈계와 나프탈렌계 술폰화 폴리이미드를 사용한 관련 연구[6-9]에 있어서 폴리이미드 구조에 따른 안정성의 차이가 관찰되어졌다. 실제로 60°C 연료전지 운전조건 하에서 프탈계 구조는 빠른 시간 동안 분해되었고, 수일 내에 brittle하게 되었으며, 반면 나프탈렌계는 동일한 조건하에서 뚜렷한 안정성을 보였다. 더해서 연료전지 운전 중에서 연속적인 탈수공정 및 고분자의 분해와 관련된 이온전도도의 감소가 연료전지의 성능에 있어서의 느린 감소와 동반하여 관찰되어졌다. 이러한 술폰화 고분자의 분해를 설명하는 주요 원인 중 하나로서 제조된 고분자막의 brittleness와 관련된 고분자의 분자량의 감소 및 고분자

사슬의 분리로 이어지는 가수분해를 들 수 있다.

이미 이미드 고리에 대한 수화안정성은 잘 알려져 있으며[10], 방향족 탄화수소에 직접 -SO₃H 결합으로 치환된 가능한 이미드 고리의 수화안정성에 대해서도 보고가 되어졌다[11]. 본 연구의 목적은 보다 높은 수화조건 하에서의 추가적인 에스테르 결합에 의해 화학적으로 graft된 사슬의 SO₃H와, 연결된 가능한 이미드 사이클의 분해와 관련된 수화안정성을 조사하는데 있다. 수화조건 하에서의 이미드의 구조적인 변화를 확인하고 관찰하기 위해서는 FT-IR과 ¹H, ¹³C NMR을 이용하였으며, 보다 편리한 관찰을 위해서는 model compound를 이용하여 실험을 수행하였다. 본 연구를 위해서 4가지의 ionic sequence를 가진 서로 다른 프탈계 및 나프탈렌계 이미드 model compounds를 합성하였으며, 그 구조는 Fig. 1에서 제시되었다. 이러한 4개의 compounds에 대해서 수화조건과 선택된 온도조건 하에서 aging 실험이 수행되어졌다.

2. 실험

2.1. 재 료

Dianhydride로서 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (OPDA)와 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NTDA)을, Diamine으로서는 3-Aminobenzoic acid (m-ABA)를 Aldrich에서 상업적인 제품으로 구입했으며, 그 밖에 2-hydroxyethanesulfonic acid, sodium salt form (IEA), triethylamine (TEA), benzoic acid와 용매로서의 m-cresol을 Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2.2. Model Compound의 합성

2.2.1. Naphthalenic Compound A

질소분위기 하에서 일정량의 m-cresol(25 wt%)을 넣은 둥근바닥 삼구플라스크에 m-ABA(5.49 g)와 TEA(2.39 g)을 도입하고 교반시킨 후, 완전히 용해된 것을 확인하고 NTDA(5.36 g)와 benzoic acid(3.41 g)를 도입하고 반응혼합물을 상온에서 10 min간 stirring하고 연속적으로 180°C에서 8 h 동안 가열한다. 그 후 냉각시키고 반응 혼합물을 에틸 아세테이트에 적하하고 침적시킨 후, 침적된 얇은 노란색의 파우더를 거르고 에테르로 세척한 후, 120°C 진공오븐에서 건조시킨다. 제조된 triethylammonium form를 DMSO에 녹이고 이를 강산성을 나타내는 이온교환수지(Amberlyst 15)를

이용하여 산처리하고 재침적을 시킨 후 다시 건조하여 최종 산물을 얻는다. 이때 전체적인 반응의 수율은 91.9%이다.

2.2.2. Phthalic Compound B

질소분위기 하에서 일정량의 m-cresol(25 wt%)을 넣은 둥근바닥 삼구플라스크에 m-ABA(5.29 g)와 TEA(2.39 g)을 도입하고 교반시킨 후, 완전히 용해된 것을 확인하고 OPDA(6.20 g)을 도입하고 반응혼합물을 상온에서 10 min간 stirring하고 연속적으로 180°C에서 8 h 동안 가열한다. 그 후, 냉각시키고 반응 혼합물을 에테르/에탄올 혼합물에 적하하여 침적시킨 후, 침적된 백색의 파우더를 거르고 디메틸에테르로 세척한 후, 120°C 진공오븐하에서 건조시킨다. 제조된 triethylammonium form를 DMSO에 녹이고 이를 강산성을 나타내는 이온교환수지(Amberlyst 15)를 이용하여 산처리하고 재침적을 시킨 후 다시 건조하여 최종 산물을 얻는다. 이때 전체적인 반응의 수율은 79.13%이다.

2.2.3. Naphthalenic Compound C With Ester and Sulfonic Acid Group

질소분위기 하에서 일정량의 m-cresol(25 wt%)을 넣은 둥근바닥 삼구플라스크에 m-ABA(5.49 g)와 TEA(2.39 g)을 도입하고 교반시킨 후, 완전히 용해된 것을 확인하고 NTDA(5.36 g)와 benzoic acid(3.41 g)를 도입하고 반응혼합물을 상온에서 10 min간 stirring하고 연속적으로 180°C에서 8 h 동안 가열한다. 이후 반응혼합물을 150°C까지 냉각시킨 후에 IEA(5.92 g)를 도입시키고 6 h 동안 반응시키고, 냉각시켜 반응 혼합물을 에틸 아세테이트에 적하하고 침적시킨 후, 침적된 옅은 노란색의 파우더를 거르고 에테르로 세척한 후, 120°C 진공오븐하에서 건조시킨다. 제조된 triethylammonium form를 DMSO에 녹이고 이를 강산성을 나타내는 이온교환수지(Amberlyst 15)를 이용하여 산처리하고 재침적을 시킨 후 다시 건조하여 최종 산물을 얻는다. 이때 전체적인 반응의 수율은 90.14%이다.

2.2.4. Phthalic Compound D With Ester and Sulfonic Acid group

질소분위기 하에서 일정량의 m-cresol(25 wt%)을 넣은 둥근바닥 삼구플라스크에 m-ABA(5.29 g)와 TEA(2.39 g)을 도입하고 교반시킨 후, 완전히 용해된 것을

확인하고 OPDA(6.20 g)을 도입하고 반응혼합물을 상온에서 10 min간 stirring하고 연속적으로 180°C에서 8 h 동안 가열한다. 이후 반응혼합물을 150°C까지 냉각시킨 후, IEA(5.92 g)를 도입하고 6 h 동안 반응시킨 후, 냉각시키고 반응 혼합물을 에테르/에탄올 혼합물에 적하하여 침적시킨 후, 침적된 백색의 파우더를 거르고 디메틸에테르로 세척한 후, 120°C 진공오븐하에서 건조시킨다. 제조된 triethylammonium form를 DMSO에 녹이고 이를 강산성을 나타내는 이온교환수지(Amberlyst 15)를 이용하여 산처리하고 재침적을 시킨 후 다시 건조하여 최종 산물을 얻는다. 이때 전체적인 반응의 수율은 86.92%이다

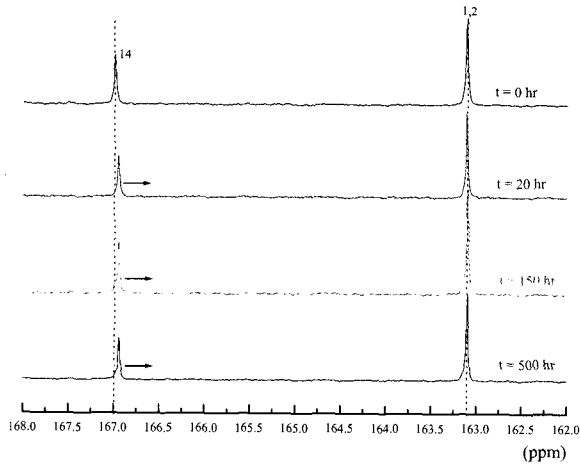
2.3. 수화안정성 실험 및 측정

각각의 제조된 model compound들은 일정한 양의 물과 함께 유리관에 투입되며 이후 동봉되어진다. 이후 유리관은 연료전지 높은 작동온도인 80°C로 셋팅된 오븐에 일정한 시간 동안 놓여지며, aging 후, 각각의 샘플들은 더 이상의 aging을 막기 위해 freeze-drying 방법을 이용한 lyophilization technique으로 반응을 종료시킨다. NMR측정을 위해서는 Varian model NMR 1000 spectrometer(Varian Inc., Palo Alto, CA)를 이용하여 ^1H , ^{13}C NMR분석이 모두 이루어졌으며, NMR측정을 위한 solvent로는 DMSO-d₆가 이용되었다. 또한 FT-IR spectra는 4000-400 cm^{-1} 의 범위에서 Nicolet Magna IR 760 spectra E.S.P를 이용하여 얻을 수 있었다.

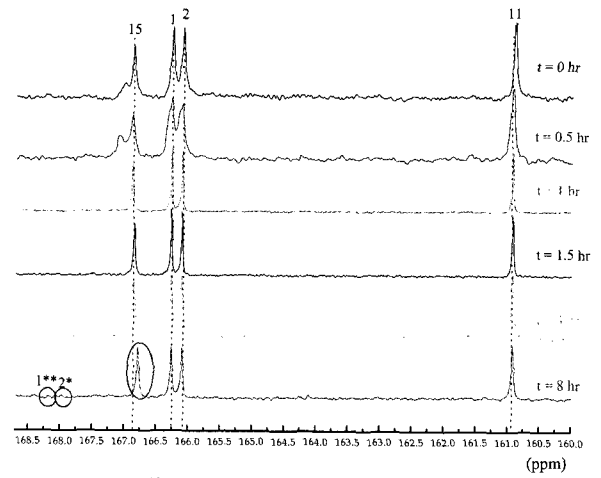
3. 결과 및 고찰

3.1. Model Compounds의 합성

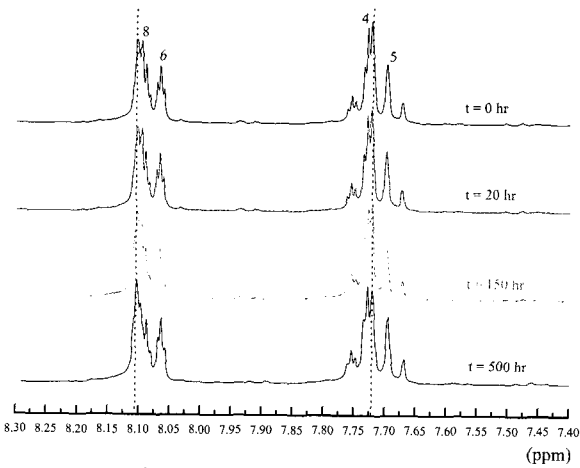
Model compounds의 합성은 각각 m-ABA와 OPDA와의 축합반응(model compound B) 또는 NTDA와의 축합반응(model compound A) 및 제조된 model compound A, B에 IEA를 에스테르화반응(model compound C, D)으로 이루어진다. 또한 나프탈렌계 이미드(model compound A, C)의 합성을 위해서 많은 문헌[12,13]에서 제시된 것처럼 benzoic acid를 도입한다. 또한 ammonium form의 제조된 model compounds는 강한 산성의 이온교환수지를 사용하여 proton form으로 전환된다. 각각의 화학적 구조는 NMR과 FT-IR를 이용하여 분석하였으며, 제안된 화학적 구조와 일치함을 확인하였다.



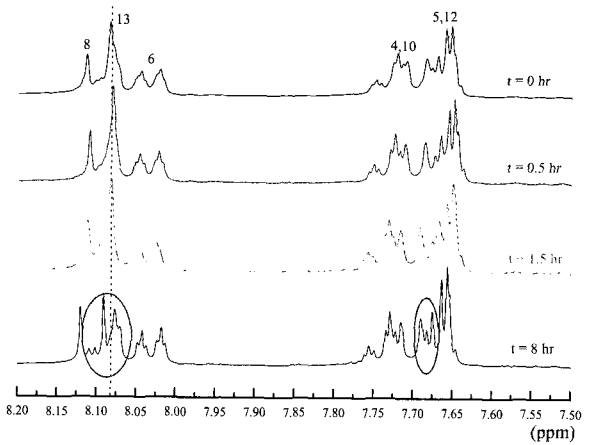
(a) ^{13}C NMR for model compound A



(a) ^{13}C NMR for model compound B



(b) ^1H NMR for model compound A



(b) ^1H NMR for model compound B

Fig. 2. NMR spectra for model compound A for aging at 80.

Fig. 3. NMR spectra for model compound B for aging at 80.

3.2. Model Compound A에 대한 수화안정성

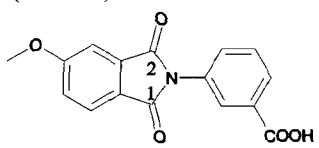
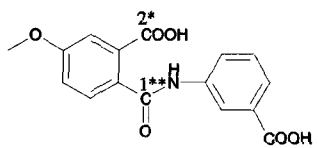
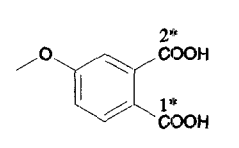
Model compound A는 1.926 mol/L의 농도로 초순수 안에 넣어지며, aging이 이루어지는 온도는 80°C였다. Model compound A에 대한 구조적인 변화는 aging 후 500 h까지 DMSO-d₆ 용매하에서의 ^1H 와 ^{13}C -NMR 분석을 통해 관찰하였으며, virgin 샘플과 비교하여 그 변화를 관찰하였다. 시간에 따른 Model compound A의 구조적 변화는 Fig. 2에서 도시하였는데, ^1H NMR에서는 어떠한 변화도 관찰되어지지 않았으며, 동일한 시간의 ^{13}C NMR에서는 14번 탄소만이 약간의 shift만이 관찰되었을 뿐, 다른 위치의 탄소원자는 어떠한 변화도 관찰되어지지 않았다. 이는 문헌[2-4]에서 제시된 바와 같은 나프탈렌계 이미드에 대한 수화안정성을 뒷

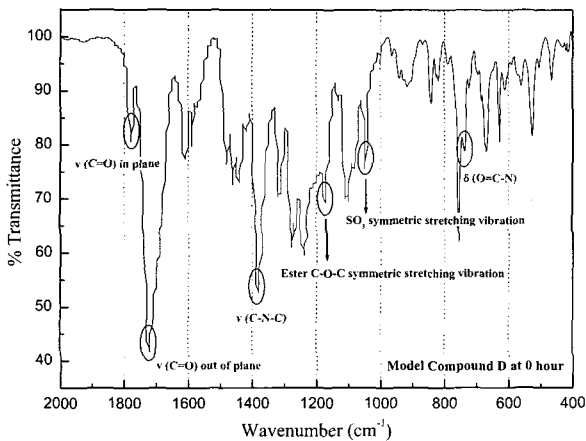
받침하였다.

3.3. Model Compound B에 대한 수화안정성

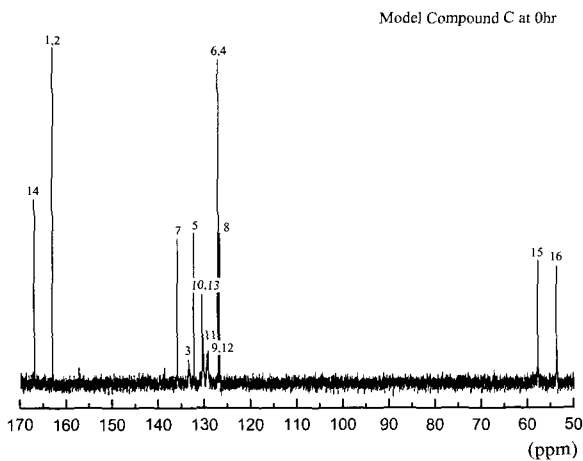
Model compound B는 1.668 mol/L의 농도로 80°C에서 aging되었다. Model compound B에 대한 구조적 변화는 Fig. 3에서 보여지는 것처럼 8 h 이전에는 NMR 스펙트럼으로 관찰되어지지 않았다. 그러나 8 h 후에는 ^{13}C NMR에 있어서는, 대응되는 starting material에 비해 그 피크들이 보다 간략화 되었으며, 특히 1번, 2번 탄소에 대응하는 166.26과 166.08 ppm의 위치에서 관찰되는 2개의 피크들의 168.41과 167.97 ppm으로의 chemical shift 변화가 관찰되었다. 이와 관련한 구조에 따른 피크 위치의 변화에 대해서는 Table 1에서 도시

Table 1. Attributions and Chemical Shifts of Carbonyl Carbons of Hydrolysis for Model Compound B

Imide (model B)		Amic acid		Carboxylic diacid	
					
Carbon position	δ (ppm/TMS)	Carbon position	δ (ppm/TMS)	Carbon position	δ (ppm/TMS)
1	166.26	1**	168.41	1*	168.49
2	166.08	2*	167.97	2*	167.79



(a) FT-IR spectrum for Model compound C

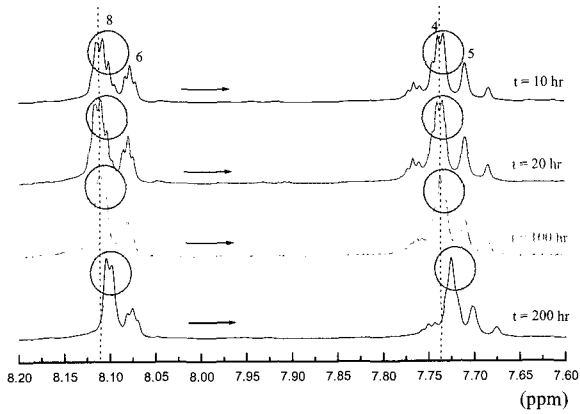
(b) ^{13}C NMR spectrum for Model compound C**Fig. 4.** Structural analyses for Model compound C.

되었다. 이를 토대로 chemical shift된 피크들이 amic acid에서 나타나는 피크를 나타내는 바, 이미드 고리가 amic acid로의 분해가 이루어짐을 알 수 있었다. 더해서 Fig. 3의 ^1H NMR에서도 역시 8 h 경과 후 이미드 고리의 분해에 따라 13번 수소가 그 singlet에서 doublet으로의 변화함을 관찰할 수 있었다. 또한 문헌

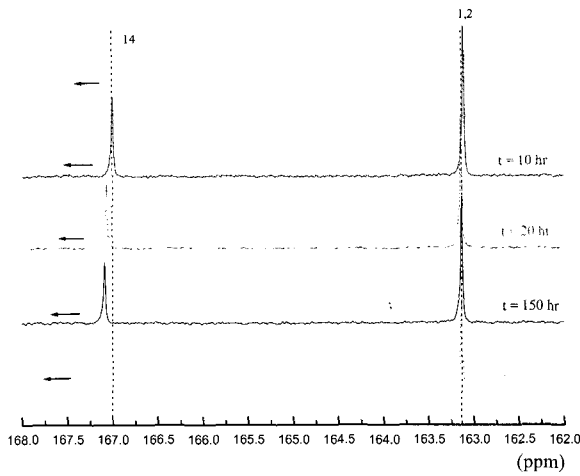
[4]에서 보는 바와 같이 시간에 따라 amic acid에서 carboxylic diacid로의 분해를 관찰할 수 있었다. 이러한 분해는 FT-IR을 통해 증명되어질 수 있는데, 실제로 시간이 경과함에 따라 이미드의 특성 피크의 사라짐이 관찰되어진다. ($\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$: 1772 cm^{-1} , $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$: 1718 cm^{-1} and $\nu(\text{CN})$: 1375 cm^{-1})

3.4. Model Compound C에 대한 수화안정성

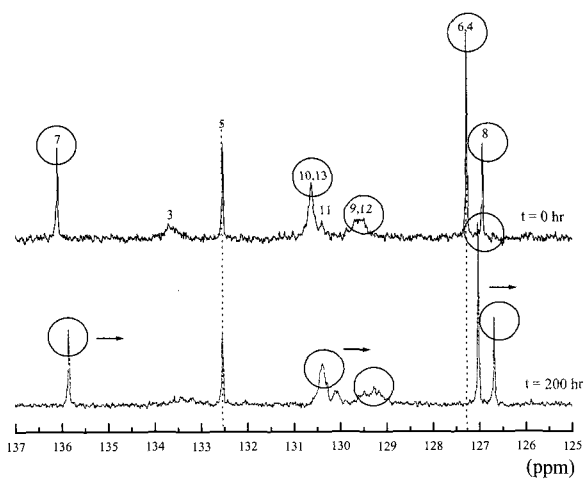
Model compound C에 대한 starting material의 FT-IR과 ^{13}C NMR 스펙트럼이 Fig. 4에서 보여지는데, 특히 FT-IR 스펙트럼에서는 1165 cm^{-1} 에서의 ester bond의 C-O-C symmetric stretching vibration과 더불어 1042 cm^{-1} 의 SO_3^- symmetric stretching vibration이 관찰되어졌다. Aging 실험은 1.774 mol/L 의 농도로 80°C 의 온도에서 시행되었는데, 그 결과는 Fig. 5에서 보여진다. ^1H NMR에서는 시간이 지남에 따라 8번 및 4번 위치의 수소가 오른쪽으로 미세하게 shift되었고, 특히 4번 수소에 있어서는 doublet으로 split된 수소가 singlet으로 변화했다. ^{13}C NMR에서는 14번 탄소가 왼쪽으로 미세하게 deshielding되어졌으며, 이러한 경향은 특히 200 h 경과 후 많은 탄소 원자들에 있어서 뚜렷하게 보여진다. 14번 탄소와는 달리 7, 10, 13, 9, 12, 6, 4, 8번 탄소에 있어서는 오른쪽으로 shielding이 이루어지며 이를 통해 Model compound C에 있어서의 구조상의 변화가 일어났음을 예측할 수 있었으며, Fig. 6에서 보여지는 것과 같이 구조상의 변화를 관찰하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 관찰할 결과, virgin material에서 보여지는 1165 cm^{-1} 의 ester bond가 사라짐을 관찰할 수 있었다. 이와 대조적으로 Fig. 5에서의 1, 2번 탄소에서는 어떠한 변화도 관찰되어지지 않았다. 이를 통해 200시간의 aging의 결과 가수분해의 위치는 나프탈렌계의 이미드 고리가 아닌 에스테르 결합에서 이루어지는 것으로 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. (a) ^1H NMR spectra ; (b) (c) ^{13}C NMR spectra of model compound C for aging at 80.

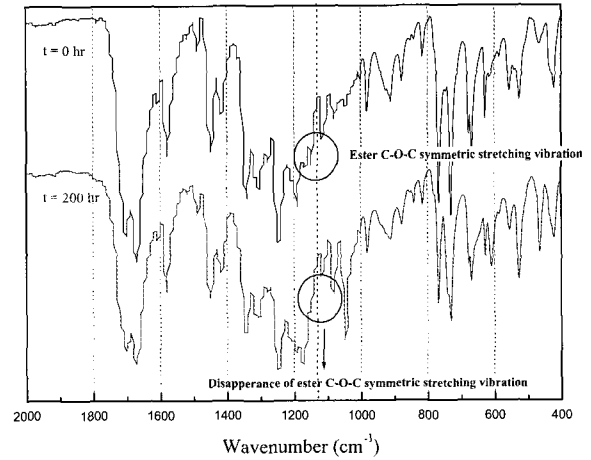
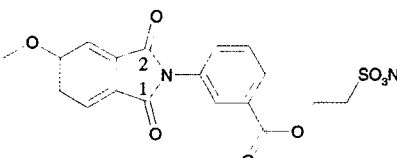
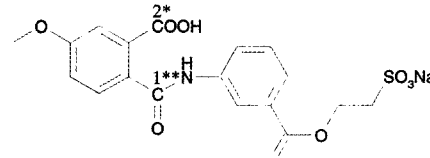
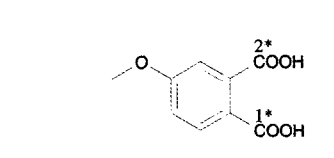


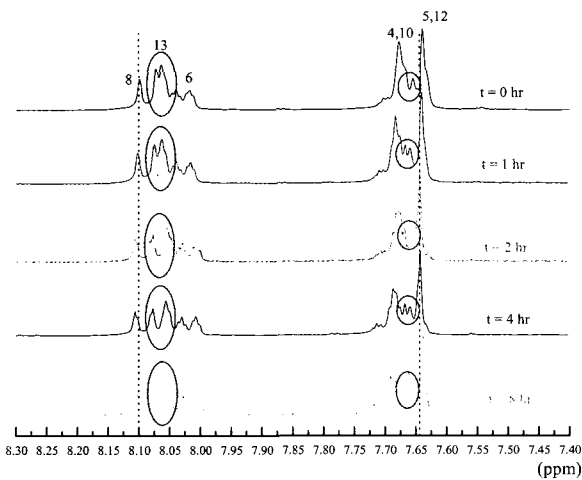
Fig. 6. FT-IR spectra change for model compound C for aging at 80.

3.5. Model Compound D에 대한 수화안정성

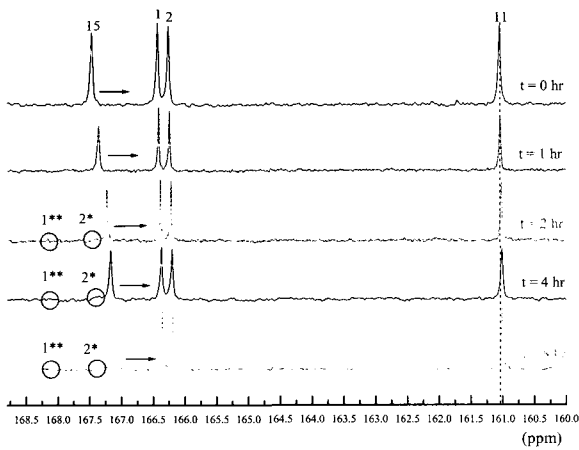
Model compound D는 초순수에서 1.680 mol/L의 농도로 샘플링되어지며 일정온도 80°C에서 aging되었다. Model compound D의 화학적 구조에 따른 가능한 chemical shift의 변화는 Table 2에서 제시되었다. model compound D의 구조적인 변화는 동결건조 방법에 의해 얻어진 샘플과 초기의 virgin material에 대한 NMR 피크의 변화를 관찰함을 통해 이루어질 수 있으며, 그 결과는 Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 상기 온도에서 2 h 후부터 그 미세한 변화가 ^1H NMR에서 관찰되어진다. 즉 13번 위치에서 미세하게 split된 피크가 점점 더 split되어서 8 h 경과 후 완전히 2개의 피크로 갈라지게 되며, 10번 위치에서 singlet에서 doublet으로의 변화가 이루어지게 된다. 또한 ^{13}C NMR에서는 Table 2에서 보여지는 것과 동일하게 166.42와 166.25 위치의 카보닐 탄소가 168.15와 167.41의 위치로의 chemical shift가 이루어졌으며, 동시에 ester bond에 있어서는 어떠한 변화도 관찰되어지지 않았다. 더불어, 방향족 탄화수소에 직접 $-\text{SO}_3\text{H}$ 결합으로 치환된 이미드[4]에서 보여지는 0.5 h의 비해 좀더 장시간의 수화안정성에 유지함이 관찰되었다. 이는 에스테르결합에 의해 제조된 프탈계 술폰화 이미드의 가수분해가 에스테르결합에서 이루어지는 것이 아니라 앞서 관찰된 Model compound B에서처럼 이미드 고리에서 이루어짐을 관찰할 수 있으며, 그 분해 형태도 amic acid를 거쳐 carboxylic diacid로의 과정을 거치게 됨을 알 수 있었다. 더불어, model compound D의 가수분해되는

Table 2. Attributions and Chemical Shifts of Carbonyl Carbons of Hydrolysis of Model Compound D

Imide (model B)		Amic acid		Carboxylic diacid	
					
Carbon position	δ (ppm/TMS)	Carbon position	δ (ppm/TMS)	Carbon position	δ (ppm/TMS)
1	166.42	1**	168.15	1*	168.49
2	166.25	2*	167.41	2*	167.41



(a)



(b)

Fig. 7. (a) ^1H NMR spectra ; (b) ^{13}C NMR spectra of model compound D for aging at 80°C .

속도는 방향족 탄화수소에 직접 SO_3H 가 치환된 이미드와 model compound B 가수분해속도의 중간임을 관찰할 수 있는데, 이는 carboxylic acid로 치환된 model

compound B에 비해 sulfonic acid로 치환된 model compound D의 더 높은 acidity때문에 분해가 먼저 일어나며, sulfonic acid로 직접 치환된 방향족 탄화수소에 비해서는 graft된 sulfonic acid groups을 갖는 model compound D의 가수분해가 더 느리게 일어나게 됨이 관찰되어진다.

4. 결론

술폰화 폴리이미드의 수화안정성을 보다 편리하게 측정하기 위해서 서로 다른 네 종류의 Model compound를 제조하였고, 이를 연료전지의 높은 작동온도인 80°C 에서 aging시켜 FT-IR과 ^1H , ^{13}C NMR을 통해 화학적 구조와 수화안정성과의 관계를 조명하였다. 그 결과 5원환을 가진 프탈계 model compound B가 carboxylic acid의 낮은 acidity로 인하여 비교적 느린 8시간 내의 안정성을 나타내는데 반해, 에스테르결합을 통해 술폰화된 프탈계 술폰화 이미드(model compound D)는 동일한 측정온도에서 2시간 이하의 비교적 빠른 가수분해를 보였다. 또한 프탈계 술폰화 이미드는 amic acid를 거쳐 carboxylic diacid로 단계적으로 분해되었다.

나프탈렌계 이미드에 있어서는 carboxylic acid로 치환된 model compound A가 동일한 80°C 의 온도에서 500 h 이상의 높은 수화안정성을 보이는 데 반해, 술폰화 이미드인 model compound C는 상대적으로 높은 산성조건 하의 환경으로 인해 안정성이 떨어지게 되며, 그 가수분해의 위치는 이미드 고리가 아닌 에스테르결합에서 이루어지게 된다. 또한 FT-IR과 NMR spectra에서 관찰되는 바와 같이 5원환의 프탈계 이미드에 비해 6원환의 나프탈렌계 이미드 고리가 좀더 안정하다는 것이 거듭 검증되었다.

감 사

본 논문은, 과학기술부 산하 KISTEP에서 주관하는 국가지정연구실사업(NRL)의 지원을 받아 수행된 결과의 일부이며 이에 감사드립니다. 장학금을 준 Brain Korea 21 (BK21)사업에도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Youn Kook Kim, Ho Bum Park, Young Moo Lee, "Synthesis and characterization of metal-containing sulfonated polyimide membranes and their gas separation properties," *Desalination*, **145**, pp. 389-392 (2002).
2. 이영무, 박호범, "직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 분리막 소재의 개발," *Membrane Journal*, **10**, pp. 103-111 (2000).
3. E. Vallejo, G. Poucelly, C. Gavach, and R. Mercier, M. Pineri, "Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H⁺/Mz⁺ by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane," *J. Membr. Sci.*, **160**, pp. 127-137 (1999).
4. 박호범, 이영무, "연료전지용 고분자 전해질막 (Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell)," *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **13**, pp. 1-11 (2002).
5. S. Faure, "Synthesis and characterization of new polyimide sulfonated membranes for H₂/O₂ fuel cell," *Ph.D.Thesis*, INP-Grenoble (1996).
6. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes," *Polymer*, **42**, pp. 359-373 (2001).
7. S. Faure, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, and B. Sillion, In: O. Savadogo, PR. Roberge, editors. *Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal, Juillet, 818 (1997).
8. Jianhua Fang, Xiaoxia Guo, Satoshi Harada, Tatsuya Watari, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto, "Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel cell Application. 1. Synthesis, Proton Conductivity, and Water Stability of Polyimides from 4,4'-Diaminodiphenyl Ether-2,2'-disulfonic acid," *Macromolecules* **35**, pp. 9022-9028 (2002).
9. Xiaoxia Guo, Jianhua Fang, Tatsuya Watari, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi Okamoto, "Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorine-2,7-disulfonic Acid," *Macromolecules*, **35**, pp. 6707-6713 (2002).
10. A. L. Rusanov, "Novel Bis (Naphthalic Anhydrides) and Their Polyheteroarylenes with Improved Processability," *Adv Polym Sci.*, **111**, pp. 115-175 (1994).
11. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, "Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium," *Polymer*, **42**, pp. 5097-5105 (2001).
12. D. Sek, A. Wanic, and E. Schab-Balcerzak, "Investigation of polyimides containing naphthalene unit. III. Influence of monomers structure on polymer properties," *J. Polym. Sci. Part A : Polymer Chem.*, **35**, pp. 539-545 (1997).
13. Z. J. Jedlinski, B. Kowalski, and U. Gaik. "New Poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)]," *Macromolecules* **16**, pp. 522-526 (1983).