

УДК 541.64:539.2

МЕТАКРИЛАТНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С ОДНИМ ТИПОМ ПОДВИЖНЫХ ЗАРЯДОВ. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ

© 2023 г. Е. И. Лозинская^{a,*}, Д. О. Понкратов^a, А. С. Шаплов^b, И. А. Малышкина^c, Д. Р. Стрельцов^d, А. В. Бакиров^d

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия

^bLuxembourg Institute of Science and Technology 5 Avenue des Hauts-Fourneaux,
L-4362 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия

^dИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: helloz@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Синтезирован ряд новых анионных сополимеров блочного строения, в которых нейтральный блок образован из 2-фенилэтилметакрилата (ФЭМ), а ионный блок получен статистической сополимеризацией 1-[3-(метакрилоилокси)-пропилсульфонил]-1-(трифторметансульфонил)имида лития (LiM) и метилового эфира полиэтиленгликоль метакрилата (ПЭГМ). Изучено влияние химической структуры, состава и молекулярной массы блоков на ионную проводимость и термические свойства блок-сополимеров (поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]). Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что введение небольшого количества литийсодержащих звеньев (~7 мол. %) в структуру нейтрального сополимера поли[ФЭМ–блок–ПЭГМ] приводит к микрофазному разделению и упорядочению системы. Обобщенные данные малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии указывают на образование ламеллярной структуры с межплоскостным расстоянием $d \sim 28$ нм.

DOI: 10.31857/S2308112023700359, EDN: UZTUNZ

ВВЕДЕНИЕ

Растущий спрос на возобновляемые источники энергии и электротранспорт стимулирует разработку недорогих и безопасных вторичных источников тока с высокой плотностью энергии [1–4]. Использование для этих целей литий-ионных аккумуляторов осложняется проблемами, связанными с локальными перегревами при быстрых скоростях заряда/разряда и, как следствие, их взрыво- и пожароопасностью [5, 6]. В связи с этим одним из приоритетных направлений в области литий-ионных технологий является поиск более безопасных ионпроводящих систем, не содержащих органический растворитель, на основе которых можно создать надежные литий-ионные аккумуляторы с повышенной емкостью и длительным сроком эксплуатации [7–10]. В качестве перспективных материалов для реше-

ния этой задачи рассматривают полимерные электролиты с одним типом подвижных зарядов, в которых свободно перемещаются исключительно противокатионы [3, 8, 9]. Их важным преимуществом перед растворами солей лития (LiPF₆, LiClO₄, Li(CF₃SO₂)₂N) в органическом растворителе или в нейтральной полимерной матрице (например, полиэтиленоксиде) является высокое число переноса лития (t_{Li^+}), приближающееся к единице. Это значительно улучшает электрохимические характеристики литий-ионных аккумуляторов, поскольку в окислительно-восстановительных реакциях преимущественно участвуют ионы Li⁺, в то время как химически связанные анионы остаются относительно неактивными [11–13]. Синтез и изучение свойств полиэлектролитов с проводимостью по катиону лития или натрия – интенсивно развивающееся в последнее

десятилетие направление химии высокомолекулярных соединений [9, 14–28]. Ранее было показано [14–16, 24–28], что полимерные электролиты с ионной проводимостью по литию имеют $t_{Li^+} = 0.86–0.95$. Они электрохимически и термически стабильны, а также обеспечивают высокую удельную емкость в прототипах литиевых аккумуляторов при 60–70°C. Однако такие литий-ионные аккумуляторы не могут работать при температурах ниже 50°C ввиду недостаточной ионной проводимости ($10^{-7}–10^{-5}$ См/см при 25°C), что ограничивает их широкое практическое применение [1, 3, 7]. Чтобы преимущества твердотельного полиэлектролита перед жидким аналогом проявились в полной мере, он должен характеризоваться не только высокой ионной проводимостью при комнатной температуре, но также пленкообразующими свойствами и механической прочностью. Последние необходимы

для уменьшения вероятности образования дендритов на поверхности анода литий-ионных аккумуляторов и, следовательно, короткого замыкания [11–13]. С этой точки зрения интересны блок-сополимеры, так как на базе одного полимерного материала открывается возможность сочетания перечисленных выше свойств [29–32]. Кроме того, при несовместимости блоков происходит микрофазное расслоение. В результате самопроизвольного образования упорядоченных микро- и наноразмерных доменов (цилиндров, ламелей, гироидов) могут формироваться каналы с повышенной концентрацией носителей заряда, способствующие росту ионной проводимости [33–37].

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые полиэлектролиты блочного строения, в которых нейтральный блок соединен с полианионом:

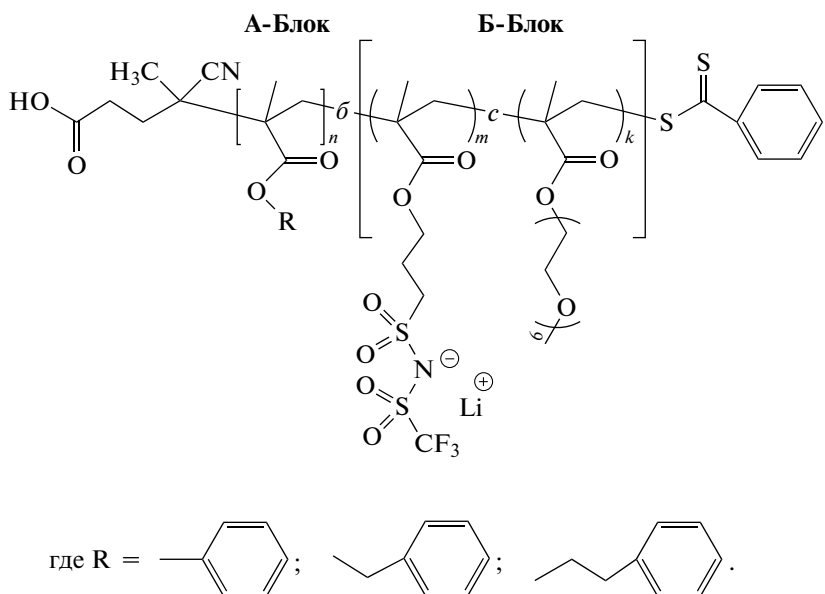


Схема 1.

Блок-сополимеры были получены методом полимеризации с обратимой передачей (деактивацией) цепи по механизму присоединения–фрагментации. В отечественной литературе ее обозначают как ОПЦ-полимеризация, в англоязычных публикациях используют сокращение –RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) [38–42]. Свойства каждого из блоков определяют характеристики всей макромолекулы: один обеспечивает механическую стабильность, а другой является источником катионов Li^+ . Для получения ионного блока в роли носителя зарядов использован мономер 1-[3-(метакрилоилокси)пропилсульфонил]-1-(трифторметансульфо-

нил)имид лития (LiM), полученный по методике, описанной нами ранее [27]. Он представляет собой органическую литиевую соль, в которой метакрилатная группа химически связана с сульфонилимидным анионом ($SO_2-N^-—SO_2CF_3$) через алкильный “мостик”. Отрицательный заряд на анионе сильно делокализован, что способствует диссоциации соли и увеличению подвижности катионов лития. Ранее А.С. Шапловым с соавторами [24, 27] было показано, что гомополимер (полиLiM) характеризуется высокой температурой стеклования ($T_c = 105^\circ C$), т.е. при комнатной температуре он находится в стеклообразном состоянии и имеет очень низкую ионную проводи-

мость ($\sigma = 10^{-12}$ См/см). Статистическая сополимеризация LiM с метиловым эфиром полиэтиленгликоль метакрилата (ПЭГМ) приводит к значительному снижению теплостойкости электролитов ($T_c < 0^\circ\text{C}$), и, как результат, к повышению их ионной проводимости, несмотря на уменьшение концентрации носителей заряда. Такой эффект был объяснен “разбавлением” полиLiM боковыми подвижными этиленоксидными звеньями (ЭО), которые не только понижают T_c сополимера и тем самым улучшают локальную подвижность полимерных цепей, но и за счет сольватации ионов облегчают перемещение свободных катионов Li^+ внутри твердой полимерной матрицы [3, 43–45]. Ввиду этого в данном исследовании ионный блок представлял собой статистический сополимер ПЭГМ и LiM в мольном соотношении 1 : 1, 5 : 1 или 10 : 1. Так как существует много коммерчески доступных ПЭГМ, различающихся количеством ЭО-звеньев в боковой цепи, использовался более универсальный показатель, принятый в литературе – количество ЭО-звеньев, приходящихся на один ион Li^+ ([ЭО] : [Li]). Для ПЭГМ с $M_n = 500$ соотношение [ЭО] : [Li] в сополимерах составило 9, 45 или 90. С целью достижения микрофазного расслоения в пленках блок-сополимеров в пару к полярному ионному блоку подобран нейтральный блок, звенья которого содержат неполярное ароматическое кольцо, соединенное с метакрилатной группой линкерами с разным количеством метиленовых групп (схема 1). На первом этапе ОПЦ-полимеризацией нейтральных мономеров получены высокомолекулярные агенты обратимой передачи цепи (макро-ОПЦ), которые в дальнейшем использовали для контролируемой сополимеризации LiM и ПЭГМ. Исследование и анализ ионной проводимости, тепло- и термостойкости, морфологии блок-сополимеров позволили установить структуру блок-сополимера с оптимальным сочетанием свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инициатор радикальной полимеризации ДАК (98%, “Acros”) перекристаллизован из метанола. Фенилметакрилат (ФМ, 95%, ABCR) растворяли в хлористом метиле и очищали пропусканием раствора через колонку с Al_2O_3 (активирован, основной, Brockmann I) и далее испаряли растворитель при комнатной температуре в вакууме. Фенилметилметакрилат (ФММ, 98%, “Shanghai Maclin Biochemical Co., Ltd”), 2-фенилэтил метакрилат (ФЭМ, 98%, “Jinan Yudong Technology Co., Ltd”), метиловый эфир метакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГМ, $M_n = 500$, “Aldrich”), ДМФА, 99.8%, “Panreac”), бис-(трифторметансульфонил)имид лития ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, 99%, “Al-

drich”), 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты (ЦПКД, агент обратимой передачи цепи, >97%, “Aldrich”), 4-метоксифенол (ингибитор, 99%, “Aldrich”), метанол (х.ч.) использовали без дополнительной очистки. Для диализа применяли мембраны Spectra/Por 1 “Spectrumlabs” с MWCO в диапазоне $(6-8) \times 10^3$.

Кинетические закономерности образования макромолекулярных агентов обратимой передачи цепи (макро-ОПЦ)

На примере полимеризации ФЭМ. ФЭМ (0.295 г, 1.553 ммоль), ЦПКД (4.2 мг, 15.0 мкмоль) и ДАК (0.5 мг, 3.0 мкмоль) растворяли в ДМФА (0.901 г, 0.95 мл) при комнатной температуре. Реакционный раствор разливали по пяти ампулам. После дегазации растворов в ходе четырех циклов замораживание в жидком азоте–вакуумирование–размораживание ампулы запаивали. Полимеризацию проводили при 60°C . Реакцию останавливали, охлаждая одну из ампул жидким азотом через 5, 10, 20, 34 и 50 ч от начала процесса. Ампулы нагревали до комнатной температуры и вскрывали. Из реакционных растворов отбирали пробы для определения молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ, а также установления конверсии мономера методом ЯМР ^1H . Для определения конверсии ФЭМ сравнивали интегральные интенсивности сигналов пяти протонов, находящихся в фенильном кольце мономера и полимера ($\delta = 6.99-7.08$ м.д.), и протона при двойной связи в остаточном мономере ($\delta = 5.86$ м.д.). Молекулярную массу макро-ОПЦ, рассчитывали по упрощенному уравнению [40]

$$M_{n(\text{ЯМР})A} = M_M \times q \times \frac{[\text{M}]_0}{[\text{ЦПКД}]_0} + M_{\text{ЦПКД}}, \quad (1)$$

где $[\text{M}]_0$ и $[\text{ЦПКД}]_0$ – мольные концентрации мономера и ЦПКД в исходном реакционном растворе, q – конверсия мономера (определяется из ЯМР ^1H), $M_{\text{ЦПКД}}$ – молекулярная масса ЦПКД, M_M – молекулярная масса мономера.

Синтез макро-ОПЦ

Поли(2-фенилэтилметакрилат) – ПФЭМ. ФЭМ (2.000 г, 10.513 ммоль), ДАК (3.3 мг, 20.0 мкмоль) и ЦПКД (28.3 мг, 101.0 мкмоль) растворяли в ДМФА (6.000 г, 6.35 мл) при перемешивании. Реакционную массу количественно перенесли в ампулу. После дегазации раствора в ходе четырех циклов замораживание в жидком азоте–вакуумирование–размораживание ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при 60°C в течение 15 ч. Ампулу охлаждали жидким азотом, нагревали до комнатной температуры и вскрывали. Реакционный раствор, из которого предварительно отобра-

ли пробы для ГПХ и ЯМР ^1H , выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок промывали метанолом, отфильтровывали и сушили 24 ч при $25^\circ\text{C}/10$ мм рт. ст., затем 36 ч при $25^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст. ПФЭМ представлял собой порошок розового цвета. Выход 1.51 г (76%). $M_{n(\text{ГПХ})\text{A}} = 5.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.18$. Конверсия $q = 85\%$. $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 17.1 \times 10^3$.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.23–7.31 (м, 5 Н, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 4.172 (т, 2 Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.94 (т, 2 Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.78–2.82 (м, 2 Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 0.79–1.19 (м, 3 Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$).

ИК (KBr) ν , cm^{-1} : 3065 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 3028 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 2954 (сп., $\nu_{\text{C-H}}$), 1727 (оч. с., $\nu_{\text{C=O}}$), 1495 (сп., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$), 1454 (сп., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$), 1388 (сл.), 1264 (сп.), 1239 (сп.), 1148 (с., $\nu_{\text{C(O)-O-}}$), 992 (сп.), 749 (с., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$), 700 (с., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$).

Поли(фенилметилметакрилат) – ПФММ. ФММ (0.715 г, 4.0594 ммоль), ДАК (0.001 г, 6.1 мкмоль) и ЦПКД (0.008 г; 29.7 мкмоль) растворяли в ДМФА (2.147 г, 2.30 мл) при перемешивании. Подготовку реакционной массы, полимеризацию, выделение и очистку полимера осуществляли по методике, описанной для ПФЭМ. Поли(фенилметилметакрилат) представлял собой порошок розового цвета. Выход 0.48 г (68%). $M_{n(\text{ГПХ})\text{A}} = 10.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.11$. Конверсия $q = 75\%$, $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 18.3 \times 10^3$.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.30–7.31 (м, 5 Н, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 4.90–4.92 (т, 2 Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 1.60–1.89 (м, 2 Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 0.75–1.27 (м, 3 Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$).

ИК (KBr) ν , cm^{-1} : 3098 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 3069 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 2950 (сп., $\nu_{\text{C-H}}$), 1728 (оч. с., $\nu_{\text{C=O}}$), 1495 (сп., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$), 1453 (сп., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$), 1390 (сл.), 1262 (сп.), 1239 (сп.), 1173 (сп.), 1142 (с., $\nu_{\text{C(O)-O-}}$), 965 (сп.), 750 (с., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$), 697 (с., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$).

Поли(фенилметакрилат) – ПФМ. ФМ (0.500 г, 3.085 ммоль), ДАК (0.723 мг, 4.4029 мкмоль) и ЦПКД (6.1 мг, 21.834 мкмоль) растворяли в ДМФА (1.508 г, 1.60 мл) при перемешивании. Подготовку реакционной массы, полимеризацию, выделение и очистку полимера осуществляли по методике, описанной для ПФЭМ. Поли(фенилметакрилат) представлял собой порошок розового цвета. Выход 0.36 г (72%). $M_{n(\text{ГПХ})\text{A}} = 16.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.17$. Конверсия $q = 80\%$, $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 18.6 \times 10^3$.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 6.85–7.26 (м, 5 Н, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 1.73–2.18 (м, 2 Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 1.22–1.32 (м, 3 Н, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$).

ИК (KBr) ν , cm^{-1} : 3069 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 2992 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 2929 (сл., $\nu_{\text{C-H}}$), 1749 (оч. с., $\nu_{\text{C=O}}$), 1593 (сп.), 1491 (с., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$), 1454 (сл., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$),

1392 (сл.), 1254 (сл.), 1194 (оч. с.), 1163 (оч. с.), 1108 (с., $\nu_{\text{C(O)-O-}}$), 913 (оч. сл.), 746 (сп., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$), 688 (сп., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$), 503 (сл.).

Кинетические закономерности образования блок-сополимеров

Смесь LiM и ПЭГМ (мольное соотношение 1 : 5), ДАК и соответствующий макро-ОПЦ (ПФЭМ, ПФММ или ПФМ) растворяли в ДМФА. Для получения кинетических закономерностей образования блок-сополимеров использовали методику, описанную выше для макро-ОПЦ. Для установления общей конверсии мономеров LiM и ПЭГМ в качестве внутреннего стандарта в спектре ЯМР ^1H использовали ДМФА. При сравнении интегральных интенсивностей сигналов ДМФА ($\text{H}-\text{C}(\text{O})-$) при 7.84 м.д. и протона при двойной связи ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$) в метакрилатных группах мономеров при 5.82–5.92 м.д. учитывали соотношение растворителя и мономеров в исходной реакционной смеси, а именно мольное соотношение $[\text{ДМФА}] : ([\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0)$.

Синтез блок-сополимеров на примере поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)]

Серия из пяти блок-сополимеров поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] получена на основе макро-ОПЦ – ПФЭМ ($M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 17.1 \times 10^3$) при различных мольных соотношениях $[\text{ПЭГМ}]_0 : [\text{LiM}]_0$ и $[\text{ПФЭМ}]_0 : ([\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0)$. В качестве примера приведена методика синтеза для образца с соотношением масс блоков $M_B : M_A = 2$, $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$.

LiM (0.024 г, 0.069 ммоль), ПЭГМ (0.176 г, 0.352 ммоль), ПФЭМ (0.100 г, 5.8 мкмоль) и ДАК (0.192 мг, 1.2 мкмоль) растворяли в ДМФА (0.908 г, 0.96 мл). Реакционный раствор загружали в ампулу. После его дегазации в ходе четырех циклов замораживание в жидком азоте–вакуумирование–размораживание ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при 60°C в течение 17 ч. Процесс останавливали, охлаждая ампулу жидким азотом. Затем ее нагревали до комнатной температуры и вскрывали. Реакционную массу после отбора пробы для ГПХ и ЯМР ^1H растворяли в 20 мл дистиллированной воды, выливали в диализный мешок и очищали диализом относительно дистиллированной воды. Далее блок-сополимер лиофилизировали, сушили в течение 24 ч при $25^\circ\text{C}/1$ мм рт.ст. с ловушкой с P_2O_5 , встроенной в вакуумную линию. Выход 0.24 г (81%). $M_{n(\text{ГПХ})} = 35.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.16$, $M_{n(\text{ЯМР})} = 50 \times 10^3$.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.19–7.28 (м, 5Н, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 4.13 (т, 3.58Н, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$ от LiM и ПЭГМ), 3.57 (м, 22.44Н, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

от ПЭГМ), 3.39 (с, 1.98H, $-\text{O}-\text{CH}_3$ от ПЭГМ), 3.22 (м, 0.26H, $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$), 2.89 (м, 2H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), 2.38 (м, 0.26H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$), 1.76 (м, 3.58H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 0.75–1.26 (м, 5.37H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$).

ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –78.06 (с, CF_3).

ЯМР ^7Li (155.5 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –0.69 (с, Li).

ИК (ATR) ν , cm^{-1} : 3062 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 3028 (сл., $\nu_{\text{C-H, Ar}}$), 2943 (ср., $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (с, $\nu_{\text{C-H}}$), 1728 (оч. с., $\nu_{\text{C=O}}$), 1475 (ср.), 1453 (ср., $\nu_{\text{C=C, Ar}}$), 1389 (сл.), 1350 (ср., ν_{asSO_2}), 1324 (ср.), 1244 (с.), 1175 (оч. с., ν_{CF}), 1137 (оч. с. ν_{sSO_2}), 1103 (оч.с., $\nu_{\text{C-O-C}}$), 1120 (с, ν_{CF}), 996 (ср.), 947 (с.), 855 (с., $\nu_{\text{C-O-C}}$), 748 (ср., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$), 699 (ср., $\delta_{\text{C-H, Ar}}$).

Для установления общей конверсии мономеров LiM и ПЭГМ в качестве внутреннего стандарта в спектре ЯМР ^1H использовали ДМФА. При сравнении интегральных интенсивностей сигналов ДМФА ($\text{H}-\text{C}(\text{O})-$) при 7.84 м.д. и протона при двойной связи ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$) в метакрилатных группах мономеров при 5.82–5.92 м.д. учитывали мольное соотношение растворителя и мономеров в исходной реакционной смеси [ДМФА] : ($[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0$). Молекулярную массу блок-сополимера $M_{n(\text{ЯМР})}$ рассчитывали по уравнению

$$M_{n(\text{ЯМР})} = M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} + M_{n(\text{ЯМР})\text{B}} \quad (2)$$

$M_{n(\text{ЯМР})\text{B}}$ – молекулярная масса второго блока (поли(LiM–стат–ПЭГМ)), которую определяли по уравнению

$$M_{n(\text{ЯМР})\text{B}} = \left(M_{\text{LiM}} \frac{[\text{LiM}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} + M_{\text{ПЭГМ}} \frac{[\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} \right) \times q \times \frac{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{макро-ОПЦ}]_0}, \quad (3)$$

где $[\text{LiM}]_0$, $[\text{ПЭГМ}]_0$ и $[\text{макро-ОПЦ}]_0$ – концентрация мономеров и макро-ОПЦ в исходном реакционном растворе, q – конверсия (определяется из ЯМР ^1H); M_{LiM} , $M_{\text{ПЭГМ}}$, $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}}$ – молекулярные массы LiM, ПЭГМ и макро-ОПЦ соответственно.

Количество звеньев $[\text{ФЭМ}]_n$, $[\text{LiM}]_m$ и $[\text{ПЭГМ}]_k$ рассчитывали по уравнениям

$$n = M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} : M_{\text{M}} \quad (4)$$

$$m = \frac{[\text{LiM}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} \times q \times \frac{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{макро-ОПЦ}]_0} \quad (5)$$

$$k = \frac{[\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} \times q \times \frac{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{макро-ОПЦ}]_0} \quad (6)$$

Синтез статистических сополимеров

На примере поли(LiM–стат–ПЭГМ) с [ЭО] : $[\text{Li}] = 45$. ПЭГМ (0.957 г, 1.915 ммоль), LiM (0.132 г, 0.383 ммоль), ДАК (0.3500 мг, 6.3906 мкмоль) и ЦПКД (8.9 мг, 31.870 мкмоль) растворяли в ДМФА (2.999 г, 3.18 мл). Полимеризацию, выделение и очистку статистического сополимера осуществляли по методике, описанной выше для блок-сополимера. Выход 0.56 г (50%). $M_{n(\text{ГПХ})} = 35.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.13$, конверсия $q = 90\%$, $M_{n(\text{ЯМР})} = 30.8 \times 10^3$.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 4.09–4.11 (т, 12H, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$), 3.58–3.68 (м, 170H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.41 (с, 15H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.25 (м, 2H, $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$), 2.25 (м, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$), 1.92 (м, 12H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 0.86–1.04 (м, 18H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$).

ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –78.04 (с, CF_3).

ЯМР ^7Li (155.5 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: –0.59 (с, Li).

ИК (ATR) ν , cm^{-1} : 2874 (с, $\nu_{\text{C-H}}$), 1729 (с, $\nu_{\text{C=O}}$), 1455 (ср. $\delta_{\text{C-H}}$), 1352 (ср., ν_{asSO_2}), 1324 (ср.), 1249 (ср.), 1183 (оч. с., ν_{CF}), 1114 (оч. с., $\nu_{\text{C-O-C}}$), 951 (ср.), 854 (сл.), 752 (сл.).

Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в 0.1 М растворе $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ в ДМФА при 50°C и скорости потока 1.0 мл/мин. ГПХ проводили на жидкостном хроматографе “LC-20AD” (“Shimadzu Corporation”) с рефрактометрическим детектором “RID-20A” (“Agilent”), колонкой PLgel 5 мкм MIXED-D, 7.5 × 300 мм (“Agilent”) и предколонкой PLgel 5 мкм, 7.5 × 50 мм (“Agilent”). Для калибровки применяли ПММА-стандарты EasiVial PM (“Agilent”) с ММ в интервале $M_p = (550–1558) \times 10^3$. Диэлектрические измерения выполняли на приборе “Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer” с использованием Alpha-анализатора и контролера температуры Quatro. Высушенные

полимерные образцы помещали между медными электродами с золотым покрытием и исследовали в диапазоне частот 50–10⁷ Гц при 25°C. Величину проводимости σ_{DC} определяли как значение в области плато (постоянных значений) на частотных зависимостях действительной части $\sigma'(f)$ комплексной проводимости

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{1}{Z^*} \frac{d}{S}, \quad (7)$$

где Z^* – измеренный комплексный импеданс образца, d и S – толщина образца и площадь электродов соответственно. Спектры ЯМР ¹H, ЯМР ¹⁹F и ЯМР ⁷Li регистрировали на приборе “Bruker AMX-400” в растворе CDCl₃, принимая сигнал остаточных протонов дейтерированного растворителя за внутренний эталон в спектрах ЯМР ¹H, CHCl₂F и LiNO₃ в качестве внешних стандартов для спектров ЯМР ¹⁹F и ЯМР ⁷Li соответственно.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре “Tensor 37” (“Bruker”, Германия) с разрешением 2 см⁻¹ при использовании таблеток с KBr или на спектрометре “Vertex 70v” (“Bruker”, Германия) с разрешением 4 см⁻¹ и приставкой GladiATR с алмазным элементом фирмы “Pike”. Рентгеноструктурный анализ образцов сополимеров в малых углах выполняли на станции БиМУР. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Тл, с энергией 8 кэВ (1.433 Å) с разрешением dE/E 10⁻³ и потоком фотонов 10⁹ фот/(с мм²). Размер пучка на образце составлял 0.5 × 0.3 мм², для регистрации картин дифракции использовали двумерный детектор “Dectris Pilatus 1M”. Расстояние образец–детектор составляло 2500 мм. Калибровочным стандартом служил карбид натрия. Диапазон величин вектора обратного рассеяния $q = 0.02–0.5$ Å⁻¹. Температурная приставка, подключенная к термостату, обеспечивала точность задания температуры 1°C. Полученные картины рассеяния обрабатывали с помощью пакетов программного обеспечения Fit2D и ImageJ. Исследование мор-

фологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии проводили на микроскопе “Multi-mode 8” с контроллером “Nanoscope V” (“Bruker”, США) в нерезонансном режиме сканирования PeakForce Tapping QNM, позволяющим одновременно визуализировать топографию поверхности и картировать механические свойства образца (эффективный модуль Юнга, адгезию, деформацию и т.п.). Сканирование проводили на воздухе при комнатной температуре. В качестве зондов использовали кантилеверы MSNL-10 (F) (“Bruker”, США) с номинальной силовой константой 0.6 Н/м, резонансной частотой 125 кГц и радиусом кривизны острия зонда менее 12 нм. Образцы получали в виде тонкой пленки методом нанесения на вращающуюся подложку (спин-коатинг) из раствора полимера в ацетоне с концентрацией 10 мг/мл. Подложкой служила очищенная пластина монокристаллического кремния, скорость вращения подложки 3000 об/мин. Для обработки и анализа АСМ-изображений использовали программное обеспечение Gwyddion (версия 2.52) [46]. Термомеханические кривые получали на приборе “ТМА Q400” (“TA Instrument”, США) при постоянной нагрузке 0.3 Н, под действием зонда с диаметром 2.5 мм и скоростью нагревания 5 град/мин в интервале –100 ... +150°C. Термостойкость полимеров оценивали методом термогравиметрического анализа на синхронном термоанализаторе “DTG-60H” (“Shimadzu”, Япония) при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулярные агенты передачи цепи (макро-ОПЦ)

Для формирования макро-ОПЦ были использованы мономеры, различающиеся длиной алифатического “мостика” между фенолом и метакрилатной группой: фенол- (ФМ), фенолметил- (ФММ) и 2-фенилэтил- (ФЭМ) метакрилаты.

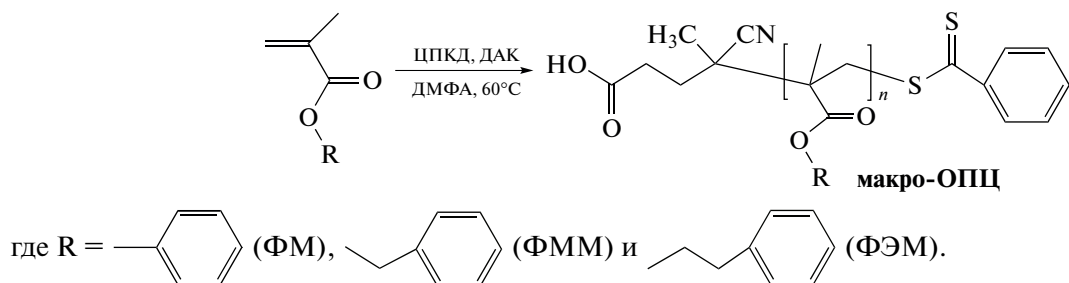


Схема 2.

Полимеризация этих мономеров в присутствии ЦПКД в качестве ОПЦ-агента позволила

получить нейтральные блоки с заданной ММ и боковыми цепями с разной степенью подвижности.

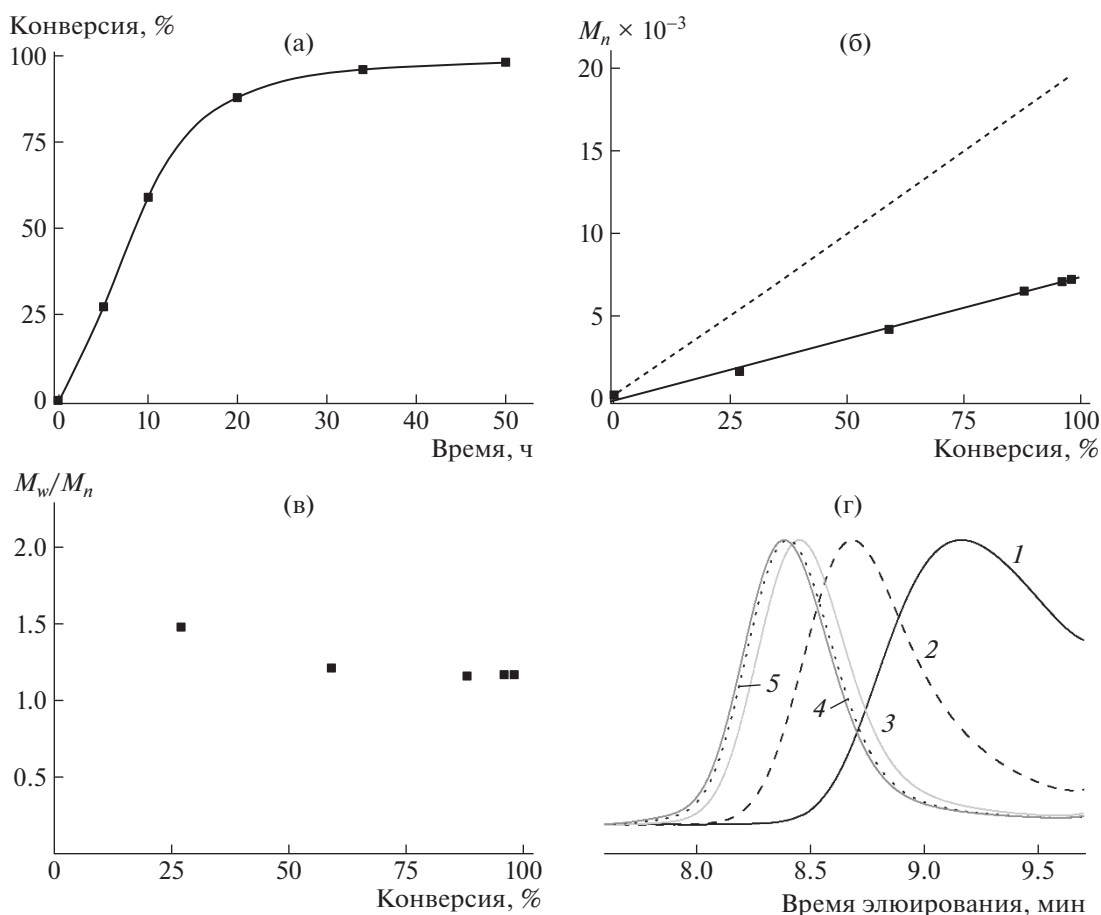


Рис. 1. Временная зависимость конверсии ФЭМ (а), зависимость M_n ПФЭМ от конверсии ФЭМ (сплошная линия – данные ГПХ, пунктирная линия – расчетные значения) (б), изменение M_w/M_n в ходе ОПЦ-полимеризации ФЭМ (в); (г) – ГПХ-кривые ПФЭМ: продолжительность реакции (ч)/ $M_n \times 10^{-3}$ составляет 5/1.7 (1), 10/4.2 (2), 20/6.5 (3), 34/7.1 (4) и 50/7.3 (5).

Согласно литературному анализу, сведения о радикальной полимеризации ФМ, ФММ и ФЭМ в растворе по механизму присоединения–фрагментации отсутствуют. В то же время известно [47, 48], что в процессе дисперсионной сополимеризации ФЭМ с макро-ОПЦ получаются блок-сополимеры, которые образуют наноразмерные объекты в виде сфер, везикул и других морфологических типов. Проведенные нами кинетические исследования ОПЦ-полимеризации в растворе ФМ, ФММ или ФЭМ подтвердили контролируемый характер процесса. В качестве примера на рис. 1 показаны кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации ФЭМ. Среднечисленную молекулярную массу M_n и отношение M_w/M_n ПФЭМ оценивали методом ГПХ (табл. 1). Применение солевого раствора в качестве элюента было обусловлено необходимостью подавления полиэлектролитного эффекта в ионсодержащих блок-сополимерах на следующем этапе исследований. Нейтральные макро-ОПЦ были охарактеризованы в этом же элюенте для корректного сравнения массы блоков А и Б.

Конверсию мономера q определяли из соотношения интегральных интенсивностей сигнала протона при двойной связи в мономере $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ – (рис. 2, сигнал, a при $\delta = 5.86$ или 5.34 м.д.) и суммарного сигнала от пяти протонов, находящихся в фенильных кольцах как мономера, так и полимера (рис. 2, сигналы $d + d'$ при $\delta = 6.99$ – 7.01 м.д.).

Линейный рост M_n в зависимости от конверсии (рис. 1б), приближение отношения M_w/M_n к единице при высоких степенях конверсии (рис. 1в) и постепенный сдвиг мономодальных кривых ГПХ в область больших ММ (рис. 1г) свидетельствуют о полимеризации по механизму ОПЦ.

Молекулярные массы ПФМ, ПФММ и ПФЭМ рассчитаны по уравнению (1). Они находятся в узком диапазоне $M_{n(\text{ЯМР})\text{А}} = (17.1$ – $18.6) \times 10^3$ и существенно отличаются от значений M_n , найденных методом ГПХ (табл. 1). Разница между приведенными значениями увеличивается по мере удлинения “спейсера” между ароматическим кольцом и основной полимерной цепью.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и термические характеристики макро-ОПЦ

Образец, №	Макро-ОПЦ	M_n теор., $\times 10^{-3}$	$q, \%$	$M_n(\text{ЯМР})_A \times 10^{-3}$ (по формуле (1))	$M_n(\text{ГПХ})_A^* \times 10^{-3}$	M_w/M_n^*	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ТМА)	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$
1	ПФМ	23.2	80	18.6	16.5	1.17	130	220
2	ПФММ	24.4	75	18.3	10.5	1.11	73	190
3	ПФЭМ	20.1	85	17.1	5.5	1.18	48	185

Примечание. Конверсия мономера определена, исходя из анализа спектра ЯМР ^1H реакционного раствора. $T_{\text{разл}}$ – температура начала потери массы (ТГА, воздух).

*Согласно ГПХ раствора полимера в 0.1 М $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ в ДМФА относительно ПММА-стандартов при 50°C .

По-видимому, специфическое взаимодействие ПФМ, ПФММ или ПФЭМ с хроматографическим сорбентом колонки изменяет время элюирования соответствующих растворов относительно растворов ПММА-стандартов. Ввиду этого в расчетах нами учитывались лишь данные по $M_n(\text{ЯМР})$ как наиболее точные значения для макро-ОПЦ.

Результаты ЯМР, ИК-спектроскопии подтвердили строение синтезированных полимеров. Они представляли собой порошки, окрашенные в розовый цвет, что дополнительно свидетельствует о включении агента ОПЦ-полимеризации (ЦПКД) в состав макромолекул.

Теплостойкость макро-ОПЦ определяли методом термомеханического анализа. В ряду поли-

меров с фенил-, фенилметил- и 2-фенилэтильными заместителями наблюдается значительное снижение теплостойкости (от 130 до 48°C) (табл. 1). На рис. 3 показана термограмма ПФЭМ. Ее форма характеризует поведение линейного термопластичного полимера при постоянной нагрузке и непрерывном повышении температуры. Переход аморфной фазы из стеклообразного состояния в высокоэластичное происходит при $T_c = 48.2^\circ\text{C}$ ($T_c = 39^\circ\text{C}$ [49]). Переход в вязкотекучее состояние начинается при температуре текучести $T_{\text{тек}} = 82.3^\circ\text{C}$.

Согласно данным ТГА, полученные полимеры термостойки, температура начала их деструкции на воздухе $T_{\text{разл}} \geq 185^\circ\text{C}$ (табл. 1).

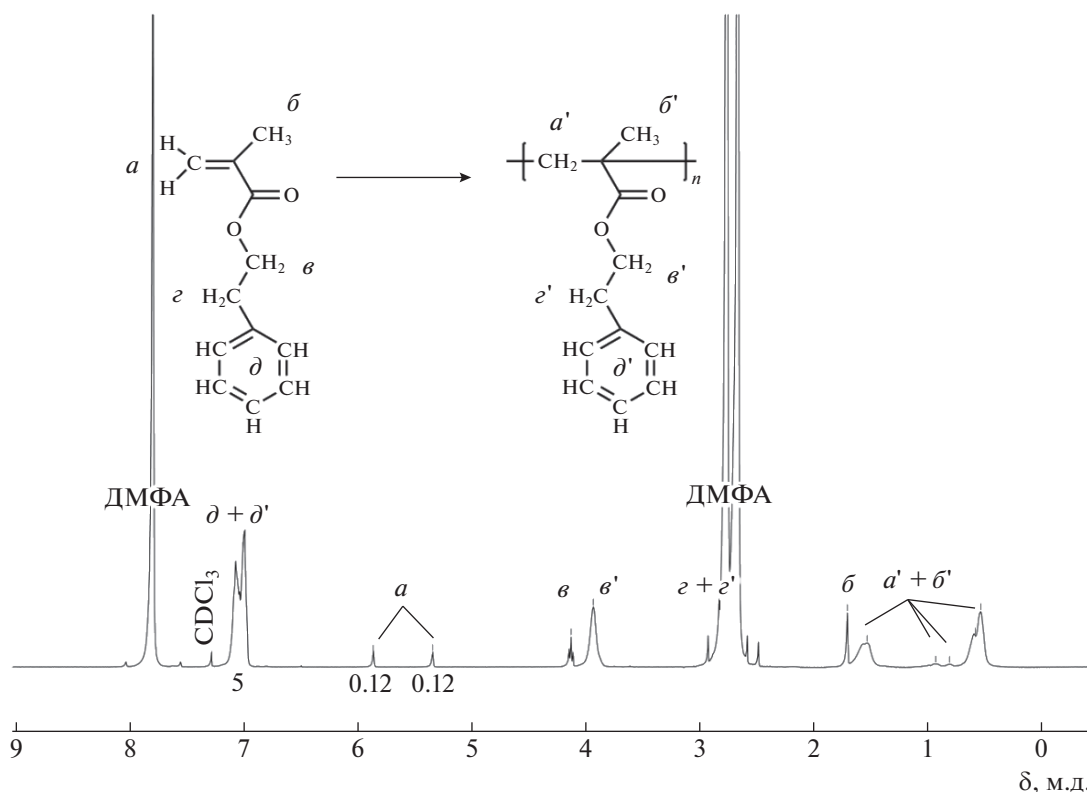


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 реакционного раствора через 20 ч ОПЦ-полимеризации ФЭМ в среде ДМФА ($q = 88\%$).

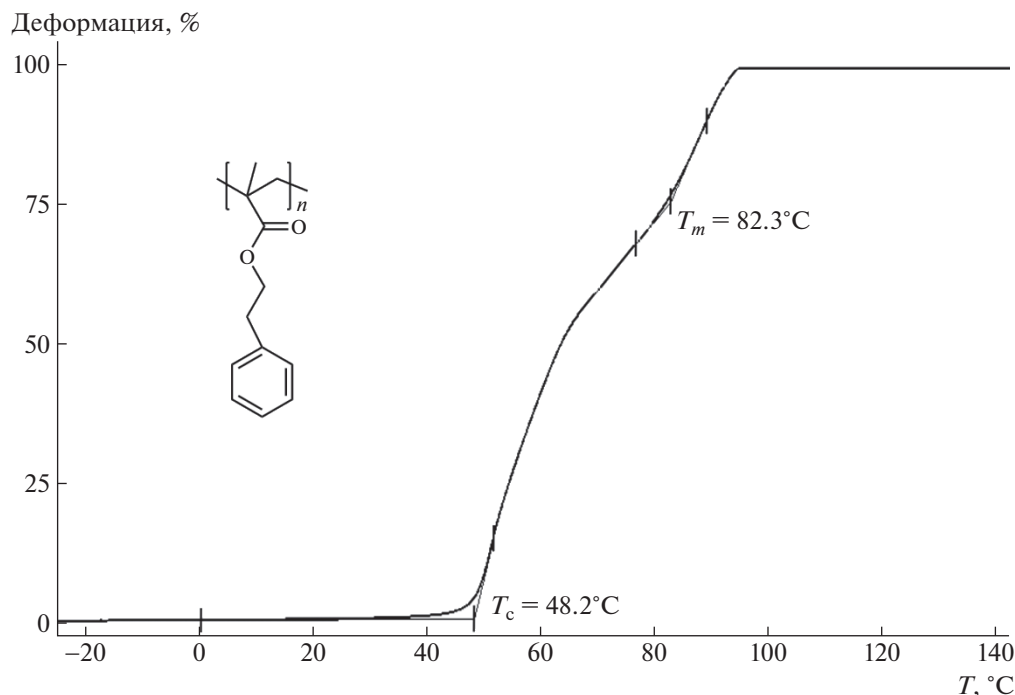


Рис. 3. Термограмма гомополимера ПФЭМ.

Синтез блок-сополимеров

Блок-сополимеры с подвижными зарядами одного типа получали сополимеризацией ПЭГМ

и LiM в присутствии одного из предварительно синтезированных макро-ОПЦ:

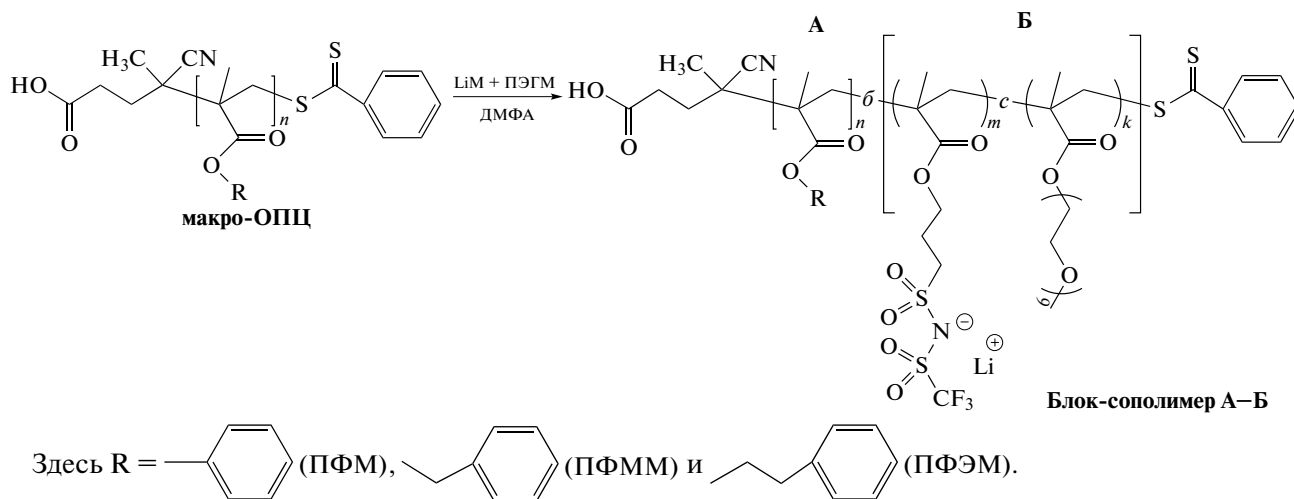


Схема 3.

В настоящем исследовании впервые оценена эффективность ПФМ, ПФММ и ПФЭМ в роли макро-ОПЦ. Кинетические зависимости, которые наблюдали в ходе сополимеризации LiM и ПЭГМ в присутствии этих макро-ОПЦ, однозначно указывали на реализацию механизма присоединения–фрагментации и формирование со-

ответствующих блок-сополимеров А–Б в качестве основного направления реакции.

На рис. 4 приведены кинетические характеристики синтеза поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] при мольном соотношении мономеров ПЭГМ и LiM в исходном реакционном растворе 5 : 1 ([ЭО] : [Li] = 45). Суммарную конверсию мономеров в

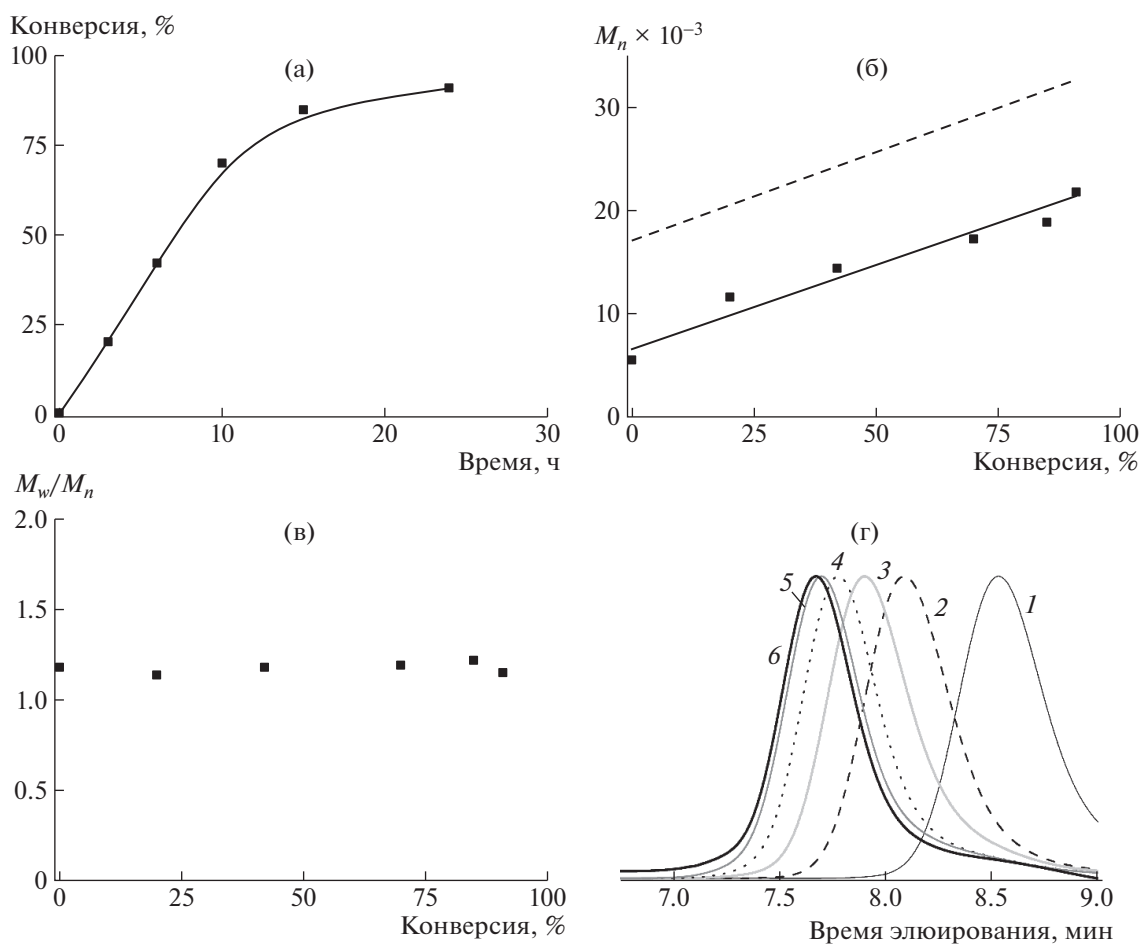


Рис. 4. Временная зависимость суммарной конверсии LiM и ПЭГМ (а), зависимость M_n поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] от суммарной конверсии мономеров (сплошная линия – данные ГПХ, штриховая линия – расчетные значения) (б), изменение M_w/M_n (в); г – ГПХ-кривые макро-ОПЦ – 5.5×10^{-3} (1) и поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (2–5): $[ЭО] : [Li] = 45$, продолжительность реакции (ч)/ $M_n \times 10^{-3}$ составляет 3/11.6 (2), 6/14.5 (3), 10/17.4 (4), 15/18.9 (5) и 24/21.8 (6).

заданные моменты времени определяли, анализируя спектр ЯМР 1H реакционного раствора. В качестве внутреннего стандарта использовали ДМФА. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов 7.84 м.д. от ДМФА (H–C(O)–) и 5.82 м.д. от протона при двойной связи обоих мономеров (CH₂=C(CH₃)–) сравнивали с соотношением соответствующих интенсивностей в исходной реакционной смеси.

Рис. 4б и 4в отражают основные черты контролируемого процесса: линейный рост M_n с увеличением конверсии и узкое ММР ($M_w/M_n = 1.15–1.37$) блок-сополимеров. Форма ГПХ-кривых (рис. 4г), а именно отсутствие плеча в высокомолекулярной области при высоких значениях конверсии, указывает на то, что образования “мертвых” цепей в результате бимолекулярного обрыва макро-радикалов не происходит.

Синтезирован ряд блок-сополимеров, отличающихся строением нейтрального блока (табл. 2,

образцы 2, 6, 7) и значением $[ЭО] : [Li]$ в ионном блоке (табл. 2, образцы 1, 2, 5). При изменении соотношения суммарной концентрации мономеров и концентрации макро-ОПЦ ($[LiM]_0 + [ПЭГМ]_0$) : $[макро-ОПЦ]_0$) получены блок-сополимеры А–Б с различным соотношением ММ блоков А и Б (табл. 2, образцы 2–4). Строение всех блок-сополимеров подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии.

Результаты анализов продемонстрированы на примере образца поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (табл. 2, образец 3) (рис. 5 и 6).

Основываясь на литературных данных [22, 42] и результатах наших предыдущих исследований [25], мы полагаем, что мономеры ПЭГМ и LiM практически не отличаются по активности и с одинаковой вероятностью включаются в цепь макро-радикала. Исходя из такого допущения, по уравнениям (4)–(6) было определено количество звеньев $[ФЭМ]_n$, $[LiM]_m$ и $[ПЭГМ]_k$ в образце, по-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и некоторые свойства сополимеров блочного строения

Образец, №	$M_{n(\text{ЯМР})\text{А}}$ $\times 10^{-3}$ (по уравнению (1))	$[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$	$M_{n(\text{ЯМР})\text{Б}}$ $\times 10^{-3}$ (по уравнению (2))	$M_{\text{Б}}/M_{\text{А}}$	$M_{n(\text{ГПХ})}^*$ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n^*	$T_{\text{с1}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{с2}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{тек}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{ДС}}$, См/см (25°C)
	блок А	блок Б		блок-сополимер А–Б							
поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]											
1	17.1	9	32.5	2.0	30.2	1.36	–2.7	38.0	116.0	–	4.8×10^{-10}
2	17.1	45	32.9	2.0	35.8	1.16	–37.7	38.6	129.4	195	4.2×10^{-7}
3	17.1	45	16.4	1.0	19.2	1.18	–**	23.3	62.8	–	9.0×10^{-9}
4	17.1	45	8.0	0.5	12.5	1.26	–**	33.8	66.8	–	7.5×10^{-10}
5	17.1	90	32.8	2.0	26.9	1.33	–42.0	23.0	44.0	–	3.0×10^{-8}
поли[ФММ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]											
6	18.3	45	35.6	2.0	46.1	1.12	–26.5	32.9	57.0	200	2.8×10^{-7}
поли[ФМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]											
7	18.6	45	37.2	2.0	45.5	1.22	–33.1	36.1	63.4	215	5.0×10^{-8}

Примечание. $T_{\text{с1}}$ – температура стеклования ионного блока, $T_{\text{с2}}$ – температура стеклования нейтрального блока и $T_{\text{тек}}$ – температура текучести блок-сополимера, определенные методом ТМА. $T_{\text{разл}}$ – температура начала потери массы (ТГА, воздух).

*Данные ГПХ растворов полимеров в 0.1 М Li (CF₃SO₂)₂N в ДМФА при 50°C с использованием ПММА-стандартов.

** $T_{\text{с1}}$ не определялась из-за низких значений M_n ионного блока.

лученном при мольном соотношении мономеров [ПЭГМ]₀ : [LiM]₀ = 5 (табл. 2, образец 3): $n = 89.9$, $m = 5.8$ и $k = 28.8$. Рассчитанный состав поли[ФЭМ_{89.9}–блок–(LiM_{5.8}–стат–ПЭГМ_{28.8})] хорошо согласуется с результатами спектроскопии ЯМР ¹H для $n : m : k = 89.9 : 5.8 : 28.8 \sim 1.00 : 0.065 : 0.320$ (рис. 5). Помимо этого качественным доказательством присутствия в блок-сополимере звеньев LiM являются сигналы от атомов фтора и лития в спектрах ЯМР ¹⁹F и ЯМР ⁷Li. Таким образом, в спектрах ЯМР присутствуют полосы, положение и интегральная интенсивность которых соответствуют предполагаемой структуре и составу исследованного образца.

В ИК-спектре поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (рис. 6) наряду с общими полосами для трех типов звеньев, а именно 1722 см^{–1} (C=O) и 1143 см^{–1} (–C(O)–O–), имеются полосы, являющиеся для них характеристическими. Наличие в сополимере блока ПФЭМ подтверждается полосой 3028 см^{–1} и узкими полосами 748, 698 см^{–1}, которые обусловлены валентными и деформационными колебаниями СН в ароматическом кольце. Кроме того, при 1454 см^{–1} наблюдается узкая полоса, отвечающая за валентные колебания С=C в фенильной группе. Присутствие ПЭГМ обнаруживается по очень интенсивной полосе 1114 см^{–1}, соответствующей валентным колебаниям простой эфирной группы (C–O–C). Полоса при 1351 см^{–1}, относящаяся к асиммет-

ричным колебаниям SO₂, указывает на присутствие в блок-сополимере звеньев типа LiM.

Свойства блок-сополимеров

В табл. 2 представлены молекулярно-массовые характеристики, термические свойства и ионная проводимость блок-сополимеров А–Б, в табл. 3 – статистических сополимеров поли(LiM–стат–ПЭГМ) для сравнения.

Термические свойства. Для оценки температуры стеклования блок-сополимеров был использован метод термического механического анализа. Согласно данным ТМА (рис. 7), на термограмме поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (табл. 2, образец 1) присутствуют несколько “подъемов” и “плосадов”, которые свидетельствуют о существовании в полимере разных микрофаз. Первый температурный переход ($T_{\text{с1}} = -2.7^\circ\text{C}$) связан с размягчением ионного домена (блока Б), а температура второго перехода ($T_{\text{с2}} = 38.0^\circ\text{C}$) указывает на теплостойкость нейтрального А-блока, которая близка к $T_{\text{с}}$ гомополимера ПФЭМ (рис. 3).

С увеличением содержания ПЭГМ в поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] или с повышением [ЭО] : [Li] с 9 до 90, температура $T_{\text{с1}}$ смещается в область низких температур (–2.7, –37.7 и –42.0°C) и приближается к значению $T_{\text{с}}$ второго блока, а именно ионного статистического сополимера поли(LiM–стат–ПЭГМ) (табл. 3, образец 3). При этом температура второго перехо-

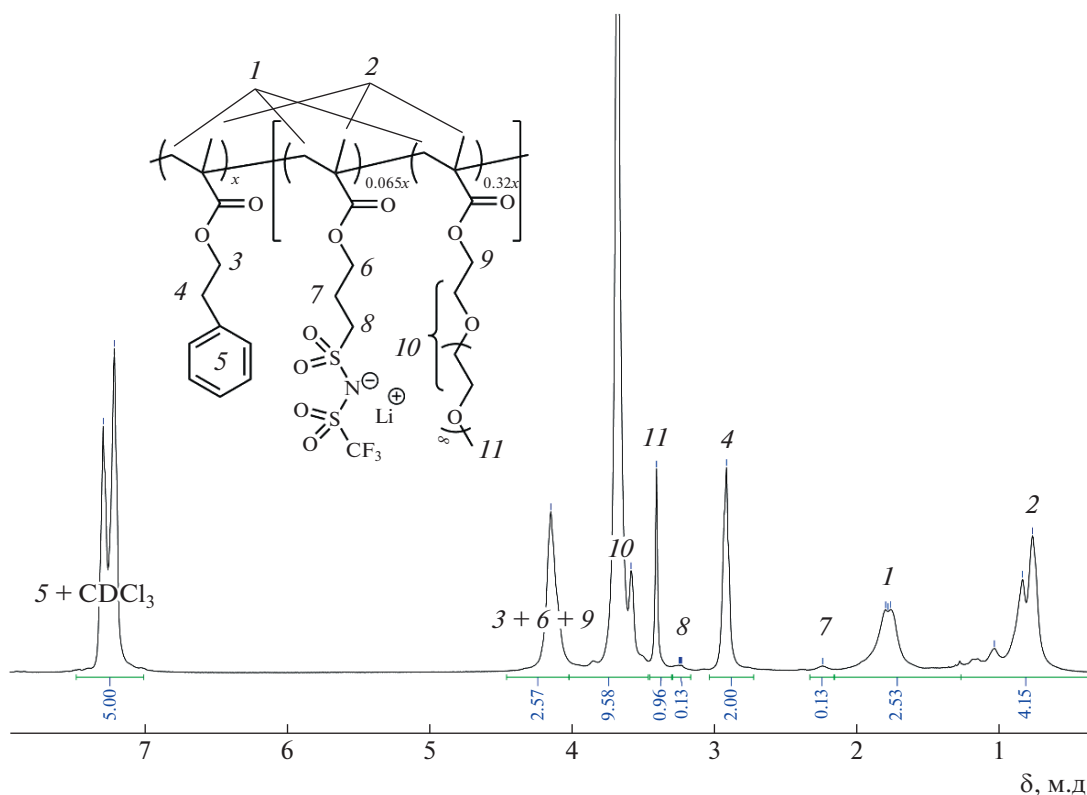


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 поли[ФЭМ $_{89.9}$ -блок-(LiM $_{5.8}$ -стат-ПЭГМ $_{28.8}$)], где [ЭО] : [Li] = 45, $M_B/M_A = 1$.

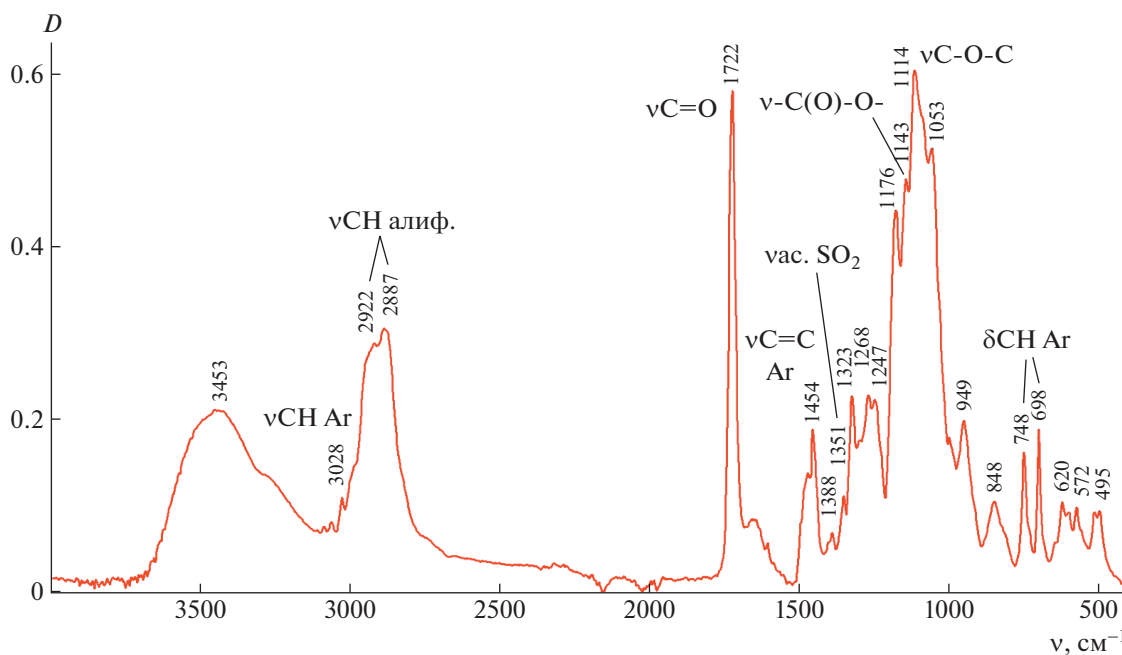


Рис. 6. ИК-спектр поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], где [ЭО] : [Li] = 45, $M_B/M_A = 1$.

да (T_{c2}) менее чувствительна к варьированию упомянутого выше фактора: она понижается с ~ 38 до 23°C только при очень большом содержании эти-

леноксидных звеньев в ионном блоке (табл. 2, образцы 1, 2, 5). Уменьшение M_B/M_A с 2 до 0.5 при фиксированном соотношении [ЭО] : [Li] = 45

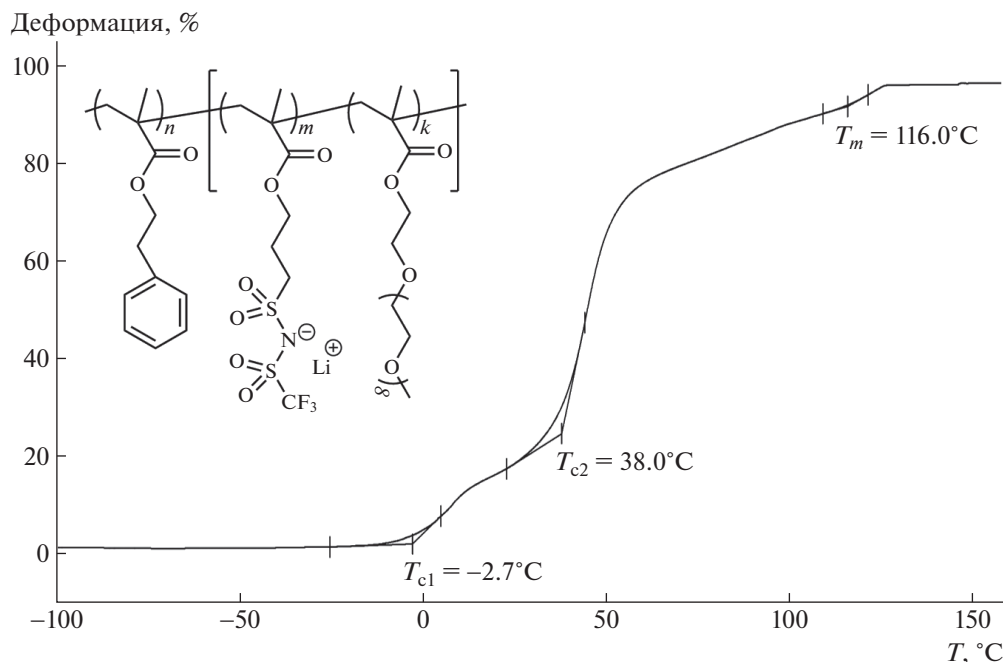


Рис. 7. Термограмма поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)], где [ЭО] : [Li] = 9, $M_B/M_A = 2$.

приводит к тому, что температура T_{c1} на термограммах образцов с низкими значениями M_n ионного блока 16.4×10^3 и 8×10^3 , не определяется (табл. 2, образцы 3 и 4 соответственно). Сравнение термограмм поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)], поли[ФММ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] и поли[ФМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] с одинаковыми параметрами (M_B/M_A , [ЭО] : [Li], M_n обоих блоков) показало, что более чувствительным к изменению структуры боковых заместителей в неионном блоке является температурный переход, связанный с размягчением ионного фрагмента. Он меняется в интервале $T_{c1} = -26.7 \dots -37.7^\circ\text{C}$ (табл. 2, образцы 2, 6 и 7). А значения температуры вторых переходов у трех исследуемых образцов близки: $T_{c2} = 33.1\text{--}38.6^\circ\text{C}$.

Согласно результатам ТГА, термостойкость блок-сополимеров с различными заместителями в неионном блоке меняется в интервале: от 195°C (2-фенилэтильный заместитель) и 200°C (фенил-

метильный заместитель) до 215°C (фенильный заместитель) (табл. 2, образцы 2, 6 и 7).

Таким образом, при комнатной температуре эти блок-сополимеры находятся в высокоэластическом состоянии, но в то же время представляют собой термически стойкие, полутвердые массы со способностью к образованию устойчивых покрытий.

Ионная проводимость. Анализ данных, полученных методом импедансной спектроскопии (табл. 2), позволяет сделать некоторые заключения о влиянии структуры и состава анионных блок-сополимеров на их проводимость. Так, в частности, наблюдаются следующие закономерности.

1. С увеличением массы ионного блока M_B от 8.0×10^3 до 32.9×10^3 при фиксированном соотношении [ЭО] : [Li] проводимость повышается на несколько порядков (образцы 2–4).

2. Изменение соотношения [ЭО] : [Li] от 9 до 45 при постоянном значении M_B/M_A приводит к

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики и некоторые свойства сополимеров статистического строения поли(LiM–стат–ПЭГМ)

Образец, №	$M_n(\text{ЯМРА}) \times 10^{-3}$ (по уравнению (1))	[ЭО] : [Li]	$M_n(\text{ГПХ})^* \times 10^{-3}$	M_w/M_n^*	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$ (ТМА)	$\sigma_{\text{DC}}, \text{Cm/cm}$ (25°C)
1	29.6	9	33.3	1.32	–5	1.3×10^{-8}
2	30.8	45	35.5	1.13	–29	4.1×10^{-7}
3	32.4	90	32.0	1.27	–47	2.7×10^{-7}

*Данные ГПХ растворов полимеров в 0.1 М $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ в ДМФА при 50°C с использованием ПММА-стандартов.

росту ионной проводимости блок-сополимеров, несмотря на значительное уменьшение концентрации Li^+ в системе (образцы 1 и 2).

3. Дальнейшее увеличение количества звеньев ПЭГМ в сополимере, т.е. повышение значения $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$ до 90, ухудшает ионную проводимость (образцы 2 и 5).

4. В ряду блок-сополимеров поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], поли[ФММ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] и поли[ФМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] с близкими параметрами M_A , $M_B/M_A \sim 2$ и $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$ (образцы 2, 6 и 7) образец на основе ПФЭМ имеет самую высокую ионную проводимость $\sigma = 4.2 \times 10^{-7}$ См/см при 25°C.

Представляет интерес сравнение свойств блочного поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2) и статистических сополимеров поли(LiM-стат-ПЭГМ) (табл. 3, образец 2) и поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)] (статистический аналог поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)]). Статистический поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)] уступает по проводимости соответствующему сополимеру поли(LiM-стат-ПЭГМ), тогда как ионная проводимость σ_{DC} блочного образца поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] практически совпадает с проводимостью последнего (табл. 3, образец 2; табл. 2, образец 2).

σ_{DC} (См/см, 25°C): поли(LiM-стат-ПЭГМ) (4.1×10^{-7}) \approx поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (4.2×10^{-7}) \gg поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)] (4.7×10^{-8}).

Однако при этом образцы поли(LiM-стат-ПЭГМ) и соответствующие им образцы поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] существенно различаются по своим механическим или вязкоэластичным свойствам (табл. 3, образцы 1–3; табл. 2 образцы 1, 2, 5). Так, поли(LiM-стат-ПЭГМ) с $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$ при комнатной температуре представляет собой холоднотекущую резину (cold flowing rubber), в отличие от блок-сополимера поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] с $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$, способного к формированию устойчивых покрытий (табл. 3, образец 2; табл. 2, образец 2).

Обобщение полученных результатов показывает, что в ряду синтезированных электролитов только в блок-сополимере поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], с $M_B/M_A \sim 2$ и $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$ (табл. 2, образец 2), механическая стабильность сочетается с наибольшей ионной проводимостью.

Морфология сополимеров. Известно [50], что химическое связывание двух несовместимых полимеров в одной макромолекуле создает благоприятные условия для образования областей,

обогащенных сегментами либо первого, либо второго блока. Вероятность самопроизвольного формирования упорядоченных структур зависит как от ММ блок-сополимера, так и от относительных размеров несовместимых сегментов. Особенность самоорганизации ионсодержащих блок-сополимеров состоит в том, что она может вызвать образование наноразмерных доменов, маловероятных в случае незаряженных аналогов, например, в виде перколяционных фаз [51]. Последние обеспечивают материалу и механическую стабильность, и трехмерные пути с повышенной концентрацией ионов для их эффективного переноса в системе.

В данной работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы два блок-сополимера с одинаковыми молекулярно-массовыми характеристиками, один из которых незаряженный, а другой ион-проводящий: поли[ФЭМ-блок-ПЭГМ] и поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2). Нейтральный блок-сополимер является неупорядоченным в интервале от комнатной температуры до 80°C (рис. 8а). Введение в систему относительно небольшого количества литийсодержащих звеньев (~7 мол. %) резко меняет картину: виден брэгговский рефлекс (рис. 8б), который указывает на микрофазное расслоение и формирование ламелярных доменов (как будет показано ниже методом АСМ). Межплоскостное расстояние d в блок-сополимере составляет ~28 нм, причем оно слабо зависит от температуры эксперимента. В то же время рост температуры до 80°C, т.е. выше температур стеклований обоих блоков, приводит к заметному увеличению корреляционной длины по Шерреру (L_{CL}), что свидетельствует о структурировании материала при нагревании (отжиге).

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	40	60	80	Охлажденный до 25
$d, \text{нм}$	28.2	28.7	28.5	28.6	27.5	27.5
$L_{\text{CL}}, \text{нм}$	>60	>57	>60	>91	>116	>149

Также наблюдается плечо в области 0.63 нм^{-1} , положение которого соответствует гексагональной упаковке, однако слабая интенсивность не позволяет однозначно зафиксировать проявление высокосимметричных мезофаз. Происходящие структурные изменения являются необратимыми и сохраняются при охлаждении до комнатной температуры.

Также сравнивали кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от сополимеров поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2) и поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)], близких по ММ и составу, но различающихся по типу структуры – блочной или статистической соответственно. Полученные резуль-

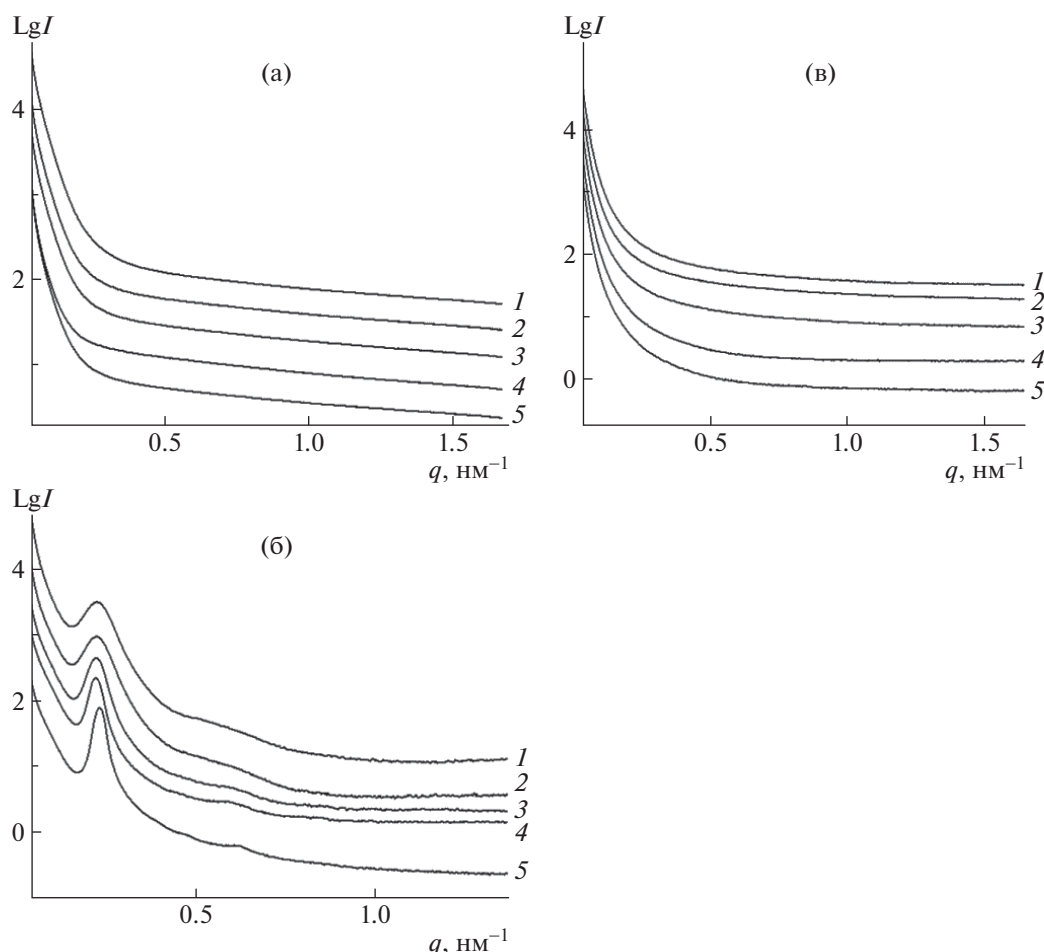


Рис. 8. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для незаряженного поли[ФЭМ–блок–ПЭГМ] (а) и ионсодержащего поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (б) блок-сополимеров ($M_B/M_A = 2$), а также статистического сополимера поли[ФЭМ–стат–LiM–стат–ПЭГМ] (в), снятые при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80°C (4); 5 – охлаждение до 25°C. Для ясности кривые сдвинуты по вертикали.

таты указывают на устойчивое микрофазное расслоение в сополимере блочного строения (рис. 8б) и полностью гомогенную морфологию в статистическом сополимере (рис. 8в). Выше отмечалось, что переход от статистического сополимера поли[ФЭМ–стат–LiM–стат–ПЭГМ] к блочному поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] сопровождается повышением ионной проводимости на порядок при том, что концентрация ионных центров в макромолекулах одинакова. Этот эффект можно объяснить на примере катионных блок-сополимеров, синтезированных и изученных ранее У.А. Elabd с сотрудниками [36, 37, 52, 53]. Высокая проводимость достигалась в доменах ламеллярной или биконтинуальной морфологии за счет образования системы ион-проводящих каналов с высокой локальной концентрацией переносчиков заряда, которая облегчает транспортировку ионов определенного типа.

На рис. 9а–9в показаны АСМ-изображения тонкой пленки блок-сополимера поли[ФЭМ–

блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2). Образец характеризуется ламеллярной морфологией. Контраст на картах эффективного модуля Юнга (рис. 9б) и адгезии (рис. 9в) указывает на существенное различие в механических свойствах двух фаз, образовавшихся в процессе микрофазного разделения, что можно объяснить их заметно различающимися температурами стеклования (табл. 2, образец 2). Для оценки периодичности и сравнения результатов АСМ с данными малоуглового рентгеновского рассеяния был проведен анализ зависимости радиальной функции спектральной плотности мощности (power spectral density, PSD). На рис. 9г приведена зависимость функции PSD от волнового числа k , построенная в полулогарифмическом масштабе на основании топографического изображения (рис. 9а). В предположении ламеллярной структуры межплоскостному расстоянию в блок-сополимере $d = 28$ нм, определенному из данных малоуглового рентгеновского рассеяния, соответ-

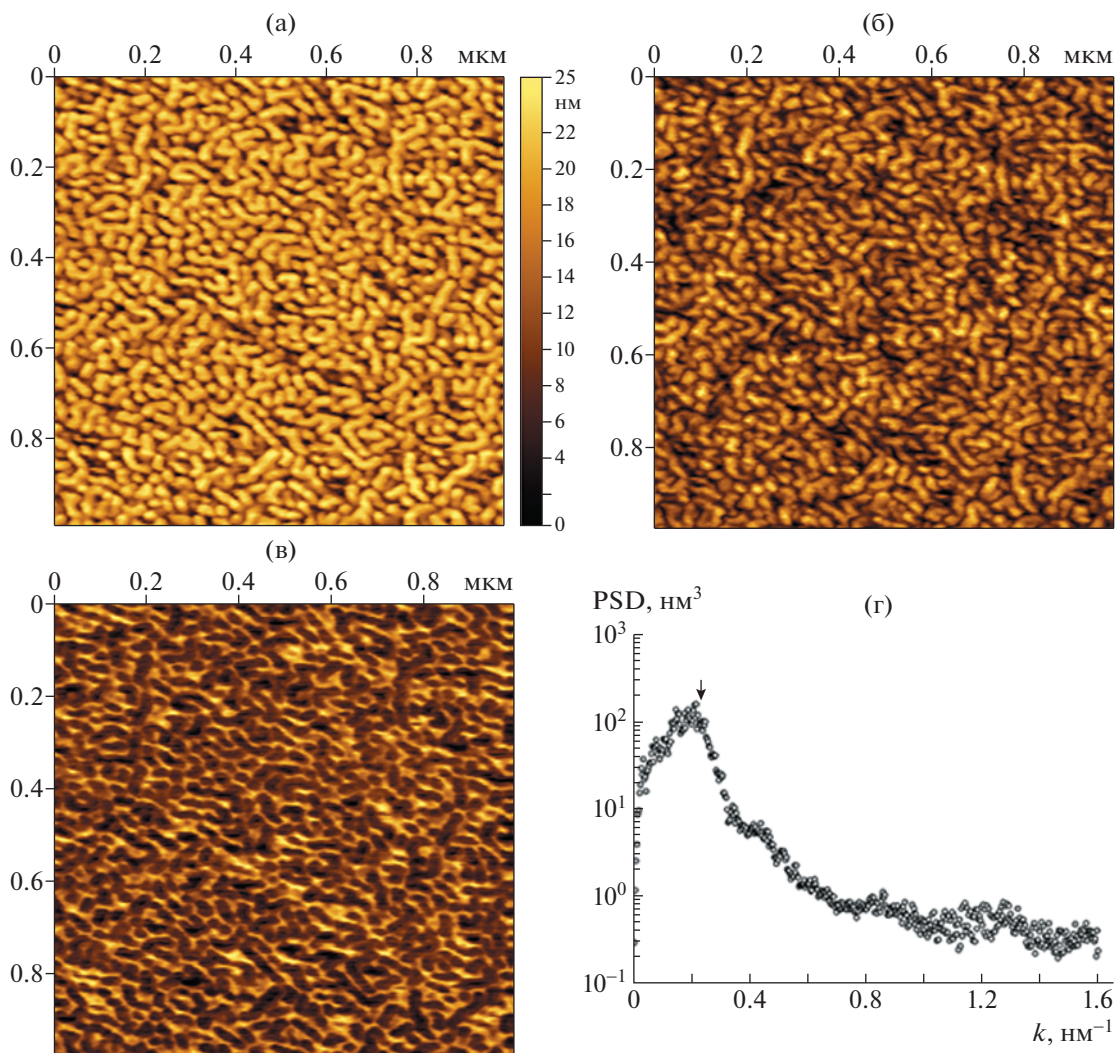


Рис. 9. АСМ-изображения пленки блок-сополимера поли[ФЭМ–блок–(LiM–*stat*–ПЭГМ)] с [ЭО] : [Li] = 45, $M_B/M_A = 2$. Топография (а), карта эффективного модуля Юнга (б) и карта адгезии (в). Размер изображений 1×1 мкм²; г – график зависимости радиальной функции спектральной плотности мощности (PSD) от волнового числа (k), построенный на основе данных топографического изображения. Стрелкой указано положение волнового вектора k , соответствующее межплоскостному расстоянию $d = 28$ нм, определенному по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.

ствует значение волнового вектора $k = 2\pi/d = 0.224 \text{ нм}^{-1}$, которое показано стрелкой на рис. 9г. Видно, что это значение близко к положению основного пика на графике функции PSD, что согласуется с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния и АСМ.

Таким образом, изучение ионных и нейтральных полимеров различного состава и структуры с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что введение литийсодержащих звеньев в незаряженный блок-сополимер приводит к микрофазному расслоению, а оно в свою очередь создает условия для более эффективного переноса катионов Li^+ . Результаты исследования морфологии пленки поли[ФЭМ–блок–(LiM–

stat–ПЭГМ)] ([ЭО] : [Li] = 45, $M_B/M_A = 2$) методом АСМ свидетельствуют об образовании ламеллярной морфологии с межплоскостным расстоянием $d \sim 28$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В синтезированных анионных блок-сополимерах А–Б ионный блок Б обеспечивает проводимость по катиону Li^+ , а незаряженный блок А отвечает за улучшение механических свойств системы. Исследовано влияние соотношения ММ блоков (M_B/M_A), строения боковых цепей незаряженного блока и соотношения [ЭО] : [Li] в ионном фрагменте на электрохимические и термиче-

ские свойства блок-сополимеров. Показана возможность повышения ионной проводимости полиэлектролитов на три порядка при изменении перечисленных выше параметров. Переход от статистического сополимера поли[ФЭМ-*стат*-(LiM-*стат*-ПЭГМ)] к блок-сополимеру поли[ФЭМ-*блок*-(LiM-*стат*-ПЭГМ)], аналогичному по величине M_n и составу, приводит к образованию упорядоченных структур, которые по данным АСМ имеют форму ламелей. Микрофазное расслоение способствует увеличению ионной проводимости полиэлектролита. Максимальная ионная проводимость, равная 4.2×10^{-7} См/см (25°C), получена для сополимера поли[ФЭМ-*блок*-(LiM-*стат*-ПЭГМ)], у которого соотношение масс ионного и незаряженного блоков $M_B/M_A = 2$, а значение $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$.

Установлены следующие новые зависимости между строением ионных блок-сополимеров и их свойствами. Увеличение соотношения между ионным и незаряженными блоками M_B/M_A с 0.5 до 2.0 приводит к повышению ионной проводимости блок-сополимера. С увеличением массы ионного блока M_B от 8.0×10^3 до 32.9×10^3 при фиксированном соотношении $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$ проводимость повышается на несколько порядков. Рост доли ПЭГМ в ионном блоке и изменение соотношения $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$ с 9 до 45 является предпочтительным для достижения более высокой ионной проводимости системы и снижения T_{c1} . Удлинение спейсера между основной полимерной цепью и ароматическим кольцом в незаряженном блоке способствует повышению ионной проводимости блок-сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00173). Физико-химические свойства полимеров исследованы при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования "Центра исследования строения молекул (ЦИСМ)" в ИНЭОС РАН. Авторы выражают благодарность Е.Г. Кононовой за ИК-спектроскопические исследования образцов гомо- и сополимеров, Е.С. Афанасьеву за определение термостойкости полимеров методом ТМА, Д.А. Ханину за определение термостойкости полимеров методом ТГА.

Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов спланировали эксперимент, Е.И. Лозинская и Д.О. Понкратов синтезировали гомополимеры и блок-сополимеры. И.А. Малышкина проводила измерения ионной проводимости Li-содержащих полимеров. Д.Р. Стрельцов и А.В. Бакиров изучали морфологию сополимеров методом АСМ и малоуглового рентгеновского рассеяния соответственно. Авторы Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, Д.О. Понкратов, И.А. Малышкина, Д.Р. Стрельцов и А.В. Ба-

киров участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg Ch., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Pe-tranikova M., Porche W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. // *J. Power Sources*. 2020. V. 479. P. 228708.
2. Manthiram A. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 1550.
3. Zhang H., Li Ch., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 3. P. 797
4. Ibrahim H., Ilinca A., Perron J. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008. V. 12. № 5. P. 1221.
5. Xu K. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 10. P. 4303.
6. Hammami A., Raymond N., Armand M. // *Nature*. 2003. V. 424. № 6949. P. 635.
7. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 10. P. 1132.
8. Jiang Y., Yan X., Ma Zh., Mei P., Xiao W., You Q., Zhang Y. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 11. P. 1237.
9. Forsyth M., Porcarelli L., Wang X., Goujon N., Mecerreyes D. // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. № 3. P. 686.
10. Fergus J.W. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 15. P. 4554.
11. Sua T.-T., Le J.-B., Ren W.-F., Zhang Sh.-J., Yuan J.-M., Wang K., Shao Ch.-Y., Li J.-T., Sun Sh.-G., Sun R.-C. // *J. Power Sources*. 2022. V. 521. P. 230949.
12. Mauger A., Julien C.M., Goodenough J.B., Zaghbi K. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 7. P. 070507.
13. Chen G., Niu Ch., Chen Y., Shang W., Qu Y., Du Zh., Zhao L., Liao X., Du J., Chen Y. // *Solid State Ionics*. 2019. V. 341. P. 115048.
14. Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T.N.T., Bertin D., Gigmès D., Devaux D., Denoyel R., Armand M. // *Nat. Mater.* 2013. V. 12. P. 452.
15. Zhang Y., Lim C.A., Cai W., Rohan R., Xu G., Sun Y., Cheng H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 83. P. 43857.
16. Jangu C., Savage A.M., Zhang Z., Schultz A.R., Mad-sen L.A., Beyer F.L., Long T.E. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 13. P. 4520.
17. Long L., Wang Sh., Xiao M., Meng Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 26. P. 10038.
18. Ma Q., Zhang H., Zhou C., Zheng L., Cheng P., Nie J., Feng W., Hu Y.-S., Li H., Huang X., Chen L., Armand M., Zhou Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 7. P. 2521.
19. Elmore C.T., Seidler M.E., Ford H.O., Merrill L.C., Upadhyay S.P., Schneider W.F., Schaefer J.L. // *Batteries*. 2018. V. 4. № 2. P. 28.
20. Zhang M., Yu S., Mai Y., Zhang Sh., Zhou Y. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 6715.
21. Zhang B., Zheng C., Sims M.B., Bates F.S., Lodge T.P. // *ACS Macro Lett.* 2021. V. 10. P. 1035.
22. Shim J., Bates F.S., Lodge T.P. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 2108.

23. *Pantazidis C., Andreou S., Nikolakakou G., Glynos E., Sakellariou G.* // Polym. Chem. 2022. V. 13. № 14. P. 1997.
24. *Lingua G., Grysan P., Vlasov P.S., Verge P., Shaplov A.S., Gerbaldi C.* // Macromolecules. 2021. V. 54. P. 6911.
25. *Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malyshkina I.A., Grysan P., Lingua G., Gerbaldi C., Shaplov A.S., Vygodskii Y.S.* // Electrochim. Acta. 2022. V. 413. P. 140126.
26. *Porcarelli L., Shaplov A.S., Bella F., Nair J.R., Mecerreyes D., Gerbaldi C.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 4. P. 678.
27. *Porcarelli L., Shaplov A.S., Salsamendi M., Nair J.R., Vygodskii Y.S., Mecerreyes D., Gerbaldi C.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 16. P. 10350.
28. *Porcarelli L., Abouzadeh M.A., Rubatat L., Nair J.R., Shaplov A.S., Gerbaldi C., Mecerreyes D.* // J. Power Sources. 2017. V. 364. P. 191.
29. *Sadoway D.R.* // J. Power Sources. 2004. V. 129. P. 1.
30. *Chen T.-L., Sun R., Willis C., Morgan B.F., Beyer F.L., Elabd Y.A.* // Polymer. 2019. V. 161. P. 128.
31. *Bouchet R., Phan T.N.T., Beaudoin E., Devaux D., Davidson P., Bertin D., Denoyel R.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 8. P. 2659.
32. *Singh M., Odusanya O., Wilmes G.M., Eitouni H.B., Gomez E.D., Patel A.J., Chen V.L., Park M.J., Fragouli P., Iatrou H., Hadjichristidis N., Cookson D., Balsara N.P.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 13. P. 4578.
33. *Chen T.-L., Lathrop P.M., Sun R., Elabd Y.A.* // Macromolecules. 2021. V. 54. № 18. P. 8780.
34. *Abetz V., Goldacker T.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 1. P. 16.
35. *Matsen M.W., Thompson R.B.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 15. P. 7139.
36. *Ye Y., Choi J.-H., Winey K.I., Elabd Y.A.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 17. P. 7027.
37. *Weber R.L., Ye Y., Schmitt A.L., Banik S.M., Elabd Y.A., Mahanthappa M.K.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 14. P. 5727.
38. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. № 8. P. 985.
39. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Mater. Matters. 2010. V. 5. № 1. P. 2.
40. *Perrier S.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 19. P. 7433.
41. *Keddie D.J.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 2. P. 496.
42. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
43. *Osada I., deVries H., Scrosati B., Passerini S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 2. P. 500.
44. *Sinha K., Wang W., Winey K.I., Maranas J.K.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 10. P. 4354.
45. *Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г.* // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 3. № 83. С. 59.
46. *Nečas D., Klapetek P.* // Cent. Eur. J. Phys. 2012. V. 10. № 1. P. 181.
47. *Lowe A.B.* // Polymer. 2016. V. 106. P. 161.
48. *Pei Y., Lowe A.B.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 7. P. 2342.
49. *Lee H., Tae G., Kim Y.H.* // Macromol. Res. 2008. V. 16. № 7. P. 614.
50. *Bates F.S.* // Science. 1991. V. 251. № 4996. P. 898.
51. *Sing C., Zwanikken J., Olvera de la Cruz M.* // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 694.
52. *Meek K.M., Elabd Y.A.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 48. P. 24187.
53. *Meek K.M., Sharick S., Ye Y., Winey K.I., Elabd Y.A.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 14. P. 4850.