

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

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^{а,*}, Д. О. Понкратов^а, А. С. Шаплов^б, И. А. Малышкина^с,
Д. Р. Стрельцов^д, А. В. Бакиров^д

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

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

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

^дИнститут 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 $t_{\text{Li}^+} = 0.86–0.95$. 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:

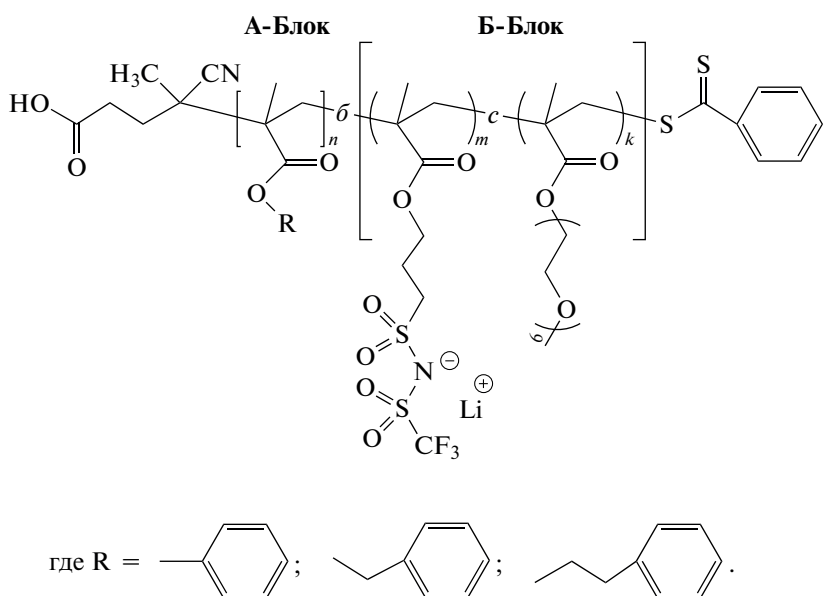


Схема 1.

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 ($\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$) 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 (поли LiM) характеризуется высокой температурой стеклования ($T_g = 105^\circ\text{C}$), 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 полиэлектролитов ($T_c < 0^\circ\text{C}$), 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 , см^{-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 , см^{-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 , см^{-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_{SO_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 молярное соотношение растворителя и мономеров в исходной реакционной смеси [ДМФА] : ([LiM]₀ + [ПЭГМ]₀). Молекулярную массу блок-сополимера $M_{n(\text{ЯМР})}$ рассчитывали по уравнению

$$M_{n(\text{ЯМР})} = M_{n(\text{ЯМР})\text{А}} + M_{n(\text{ЯМР})\text{Б}} \quad (2)$$

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

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

где [LiM]₀, [ПЭГМ]₀ и [макро-ОПЦ]₀ – концентрация мономеров и макро-ОПЦ в исходном реакционном растворе, q – конверсия (определяется из ЯМР ^1H); M_{LiM} , $M_{\text{ПЭГМ}}$, $M_{n(\text{ЯМР})\text{А}}$ – молекулярные массы LiM, ПЭГМ и макро-ОПЦ соответственно.

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

$$n = M_{n(\text{ЯМР})\text{А}} : M_M \quad (4)$$

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

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

Синтез статистических сополимеров

На примере поли(LiM–стат–ПЭГМ) с [ЭО] :
: [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 $50\text{--}10^7$ 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 ^{19}F и ЯМР ^7Li регистрировали на приборе “Bruker AMX-400” в растворе CDCl_3 , принимая сигнал остаточных протонов дейтерированного растворителя за внутренний эталон в спектрах ЯМР ^1H , CHCl_2F и LiNO_3 в качестве внешних стандартов для спектров ЯМР ^{19}F 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 Биомур. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Тл , с энергией 8 кэВ (1.433 Å) с разрешением $dE/E\ 10^{-3}$ и потоком фотонов $10^9\text{ фот}/(\text{с мм}^2)$. Размер пучка на образце составлял $0.5 \times 0.3\text{ мм}^2$, 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 $q = 0.02\text{--}0.5\text{ Å}^{-1}$. 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 $-100\text{ ... }+150^\circ\text{C}$. 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 фенилом и метакрилатной группой: фенил- (ФМ), фенилметил- (ФММ) и 2-фенилэтил- (ФЭМ) метакрилаты.

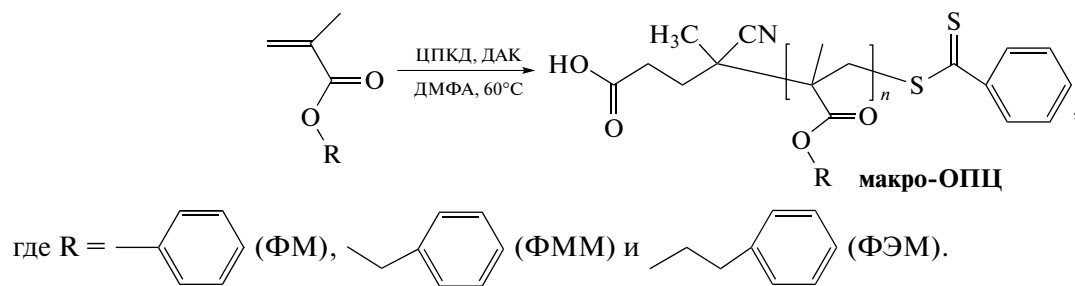


Схема 2.

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

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

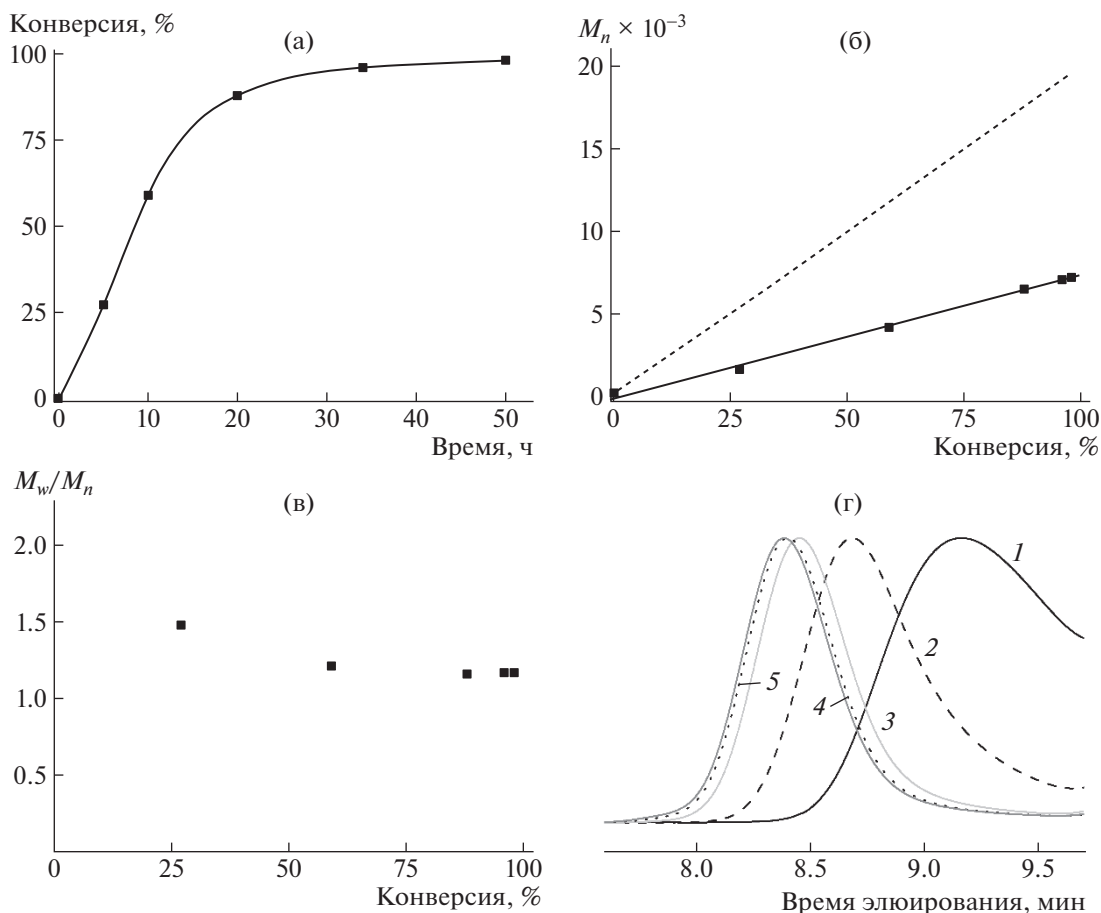


Рис. 1. Временная зависимость конверсии ФЭМ (а), зависимость M_n ПФЭМ от конверсии ФЭМ (сплошная линия – данные ГПХ, пунктирная линия – расчетные значения) (б), изменение M_w/M_n в ходе ОПЦ-полимеризации ФЭМ (в); (г) – ГПХ-кривые ПФЭМ: продолжительность реакции (ч)/ $M_n \times 10^{-3}$ составляет 5/1.7 (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., $\times 10^{-3}$	$q, \%$	$M_n(\text{ЯМР}) \times 10^{-3}$ (по формуле (1))	$M_n(\text{ГПХ}) \times 10^{-3}$ [*]	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 $^\circ\text{C}$.

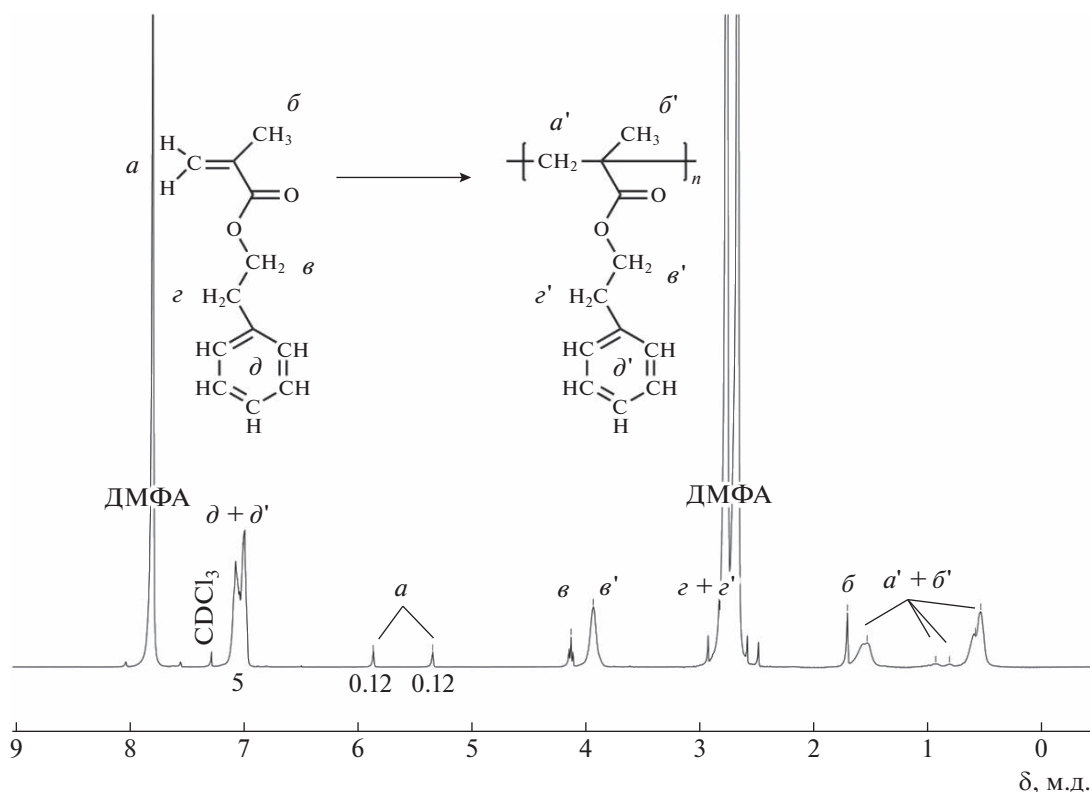
По-видимому, специфическое взаимодействие ПФМ, ПФММ или ПФЭМ с хроматографическим сорбентом колонки изменяет время элюирования соответствующих растворов относительно растворов ПММА-стандартов. Ввиду этого в расчетах нами учитывались лишь данные по $M_n(\text{ЯМР})$ как наиболее точные значения для макро-ОПЦ.

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 $^\circ\text{C}$) (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 ($q = 88\%$).

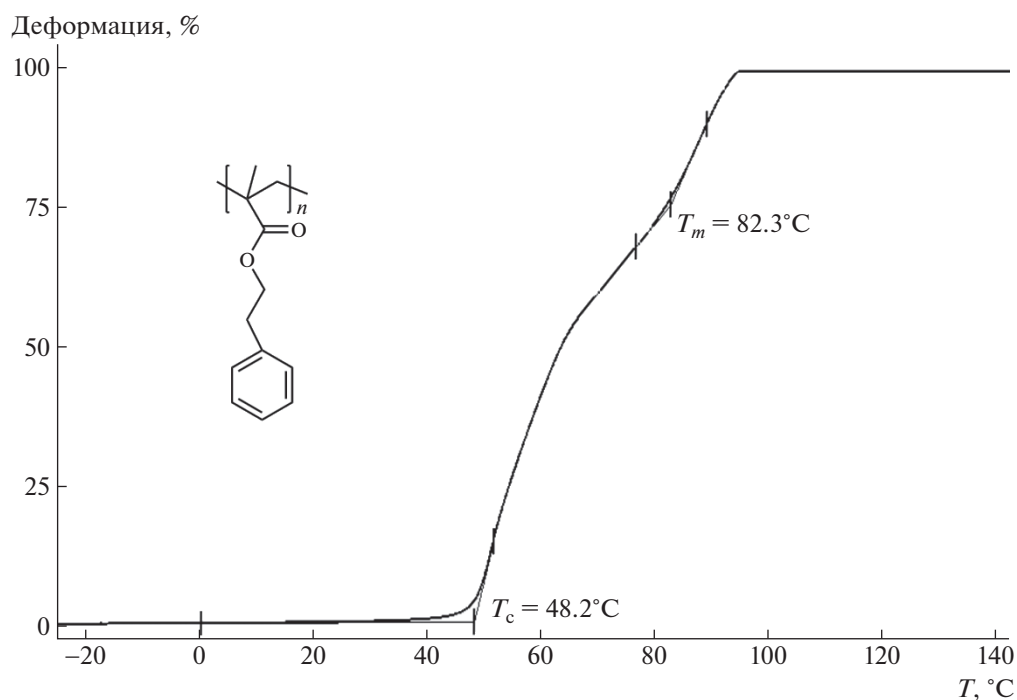


Рис. 3. Термограмма гомополимера ПФЭМ.

Синтез блок-сополимеров

Блок-сополимеры с подвижными зарядами одного типа получали сополимеризацией ПЭГМ

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

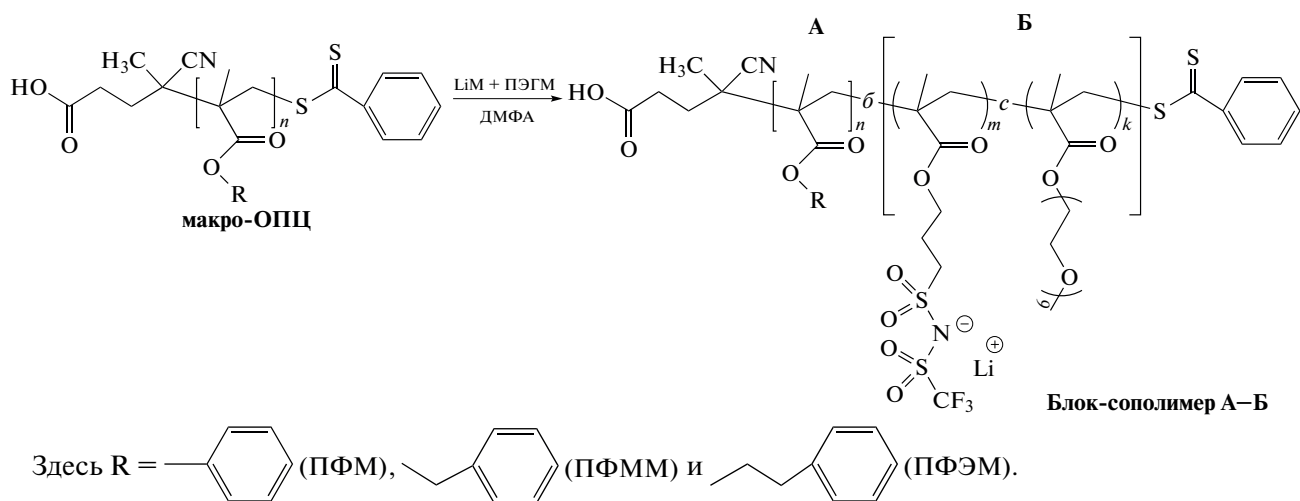


Схема 3.

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

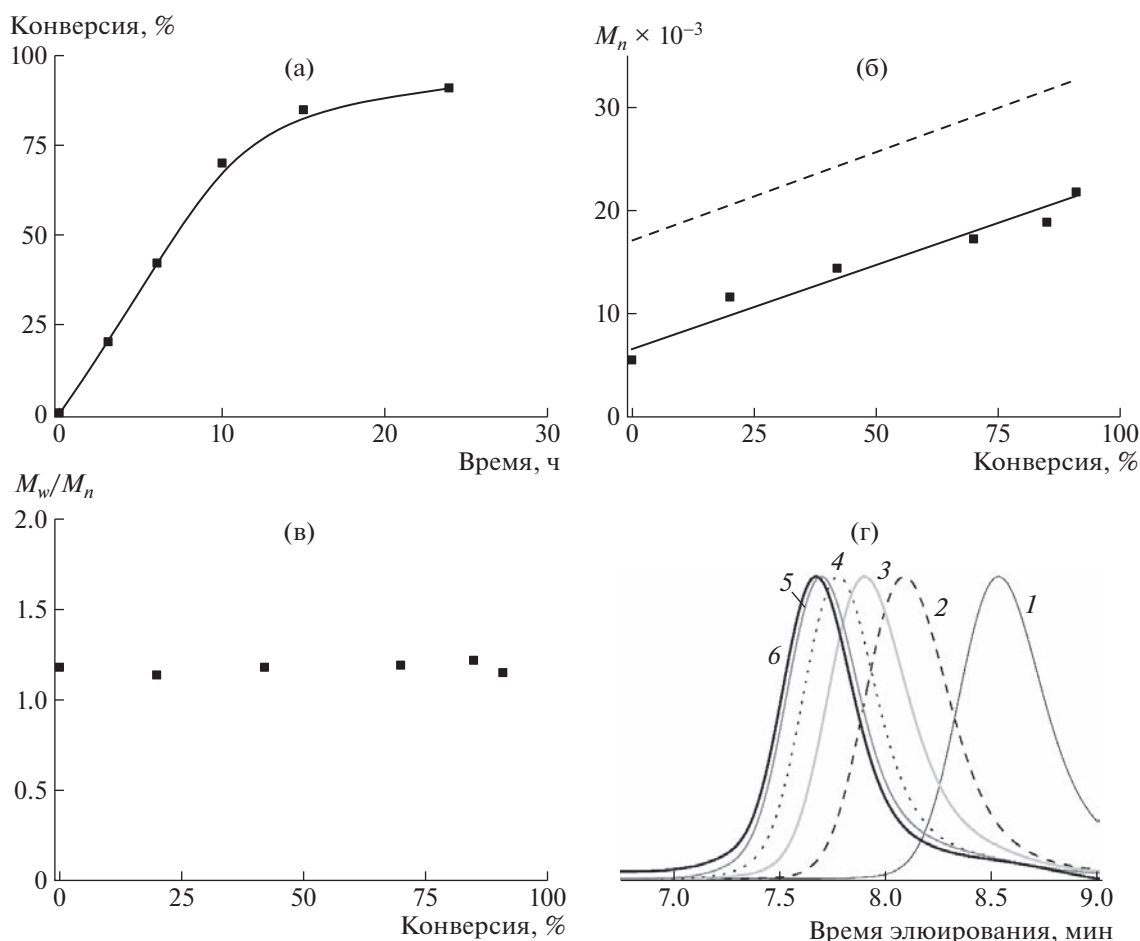


Рис. 4. Временная зависимость суммарной конверсии LiM и ПЭГМ (а), зависимость M_n поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] от суммарной конверсии мономеров (сплошная линия – данные ГПХ, штриховая линия – расчетные значения) (б), изменение M_w/M_n (в); г – ГПХ-кривые макро-ОПЦ – 5.5×10^{-3} (1) и поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (2–5): $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$, 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 ($\text{H}-\text{C}(\text{O})-$) и 5.82 м.д. от протона при двойной связи обоих мономеров ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$) 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 $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$ в ионном блоке (табл. 2, образцы 1, 2, 5). При изменении соотношения суммарной концентрации мономеров и концентрации макро-ОПЦ ($[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0$) : $[\text{макро-ОПЦ}]_0$) 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 полагали, 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 $[\text{ФЭМ}]_n$, $[\text{LiM}]_m$ и $[\text{ПЭГМ}]_k$ в образце, по-

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

Образец, №	$M_{n(\text{ЯМР})\text{А}}$ × 10 ^{−3} (по уравнению (1))	[η] : [η] [дл] : [дл]	$M_{n(\text{ЯМР})\text{Б}}$ × 10 ^{−3} (по уравнению (2))	$M_{\text{Б}}/M_{\text{А}}$	$M_{n(\text{ГПХ})}^*$ × 10 ^{−3}	M_w/M_n^*	$T_{\text{с1}}$, °C	$T_{\text{с2}}$, °C	$T_{\text{тек}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	$\sigma_{\text{ДС}}$, См/см (25°C)
	блок А	блок Б		блок-сополимер А–Б							
поли[ФЭМ–блок–(LiМ–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–(LiМ–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–(LiМ–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°С 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 C=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 “площадок”, 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 $[\eta] : [\text{дл}]$ с 9 до 90, температура $T_{\text{с1}}$ смещается в область низких температур (–2.7, –37.7 и –42.0°С) 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-

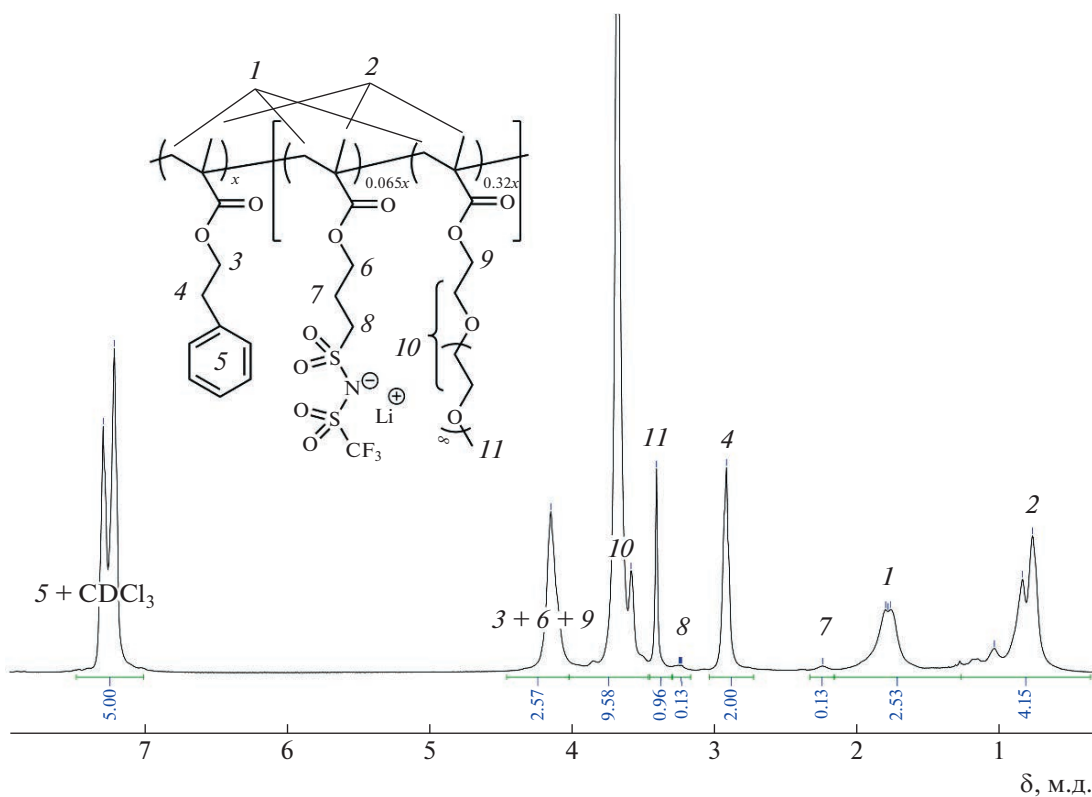


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 поли[ФЭМ $_{89.9}$ -блок-(LiM $_{5.8}$ -стат-ПЭГМ $_{28.8}$)], где $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$, $M_B/M_A = 1$.

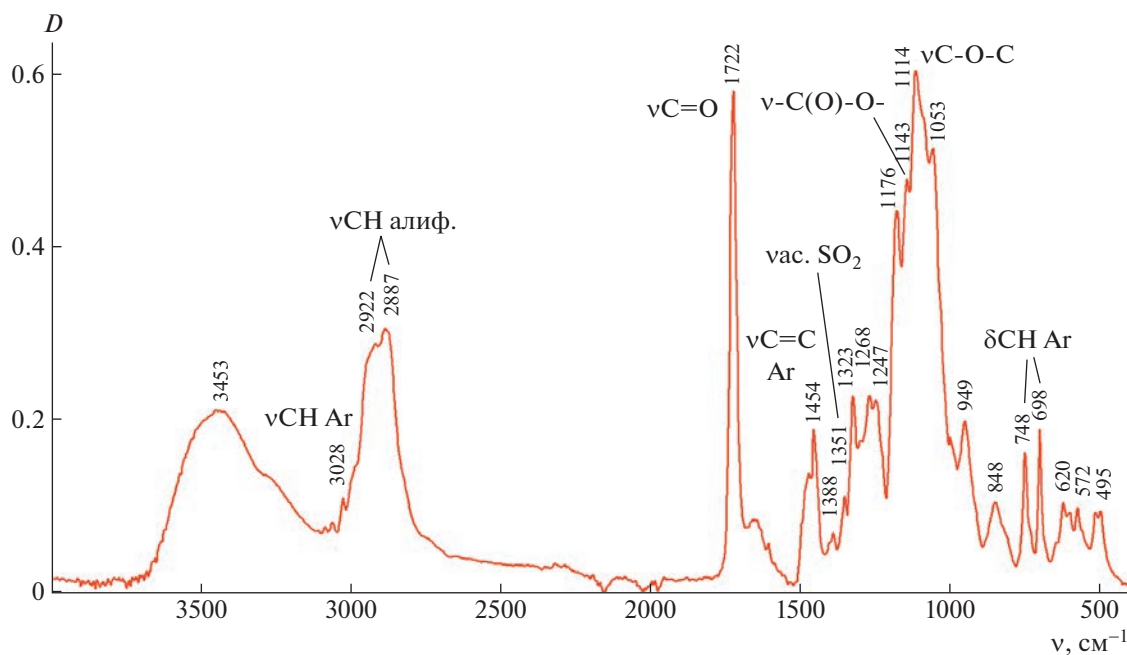


Рис. 6. ИК-спектр поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], где $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$, $M_B/M_A = 1$.

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 $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$

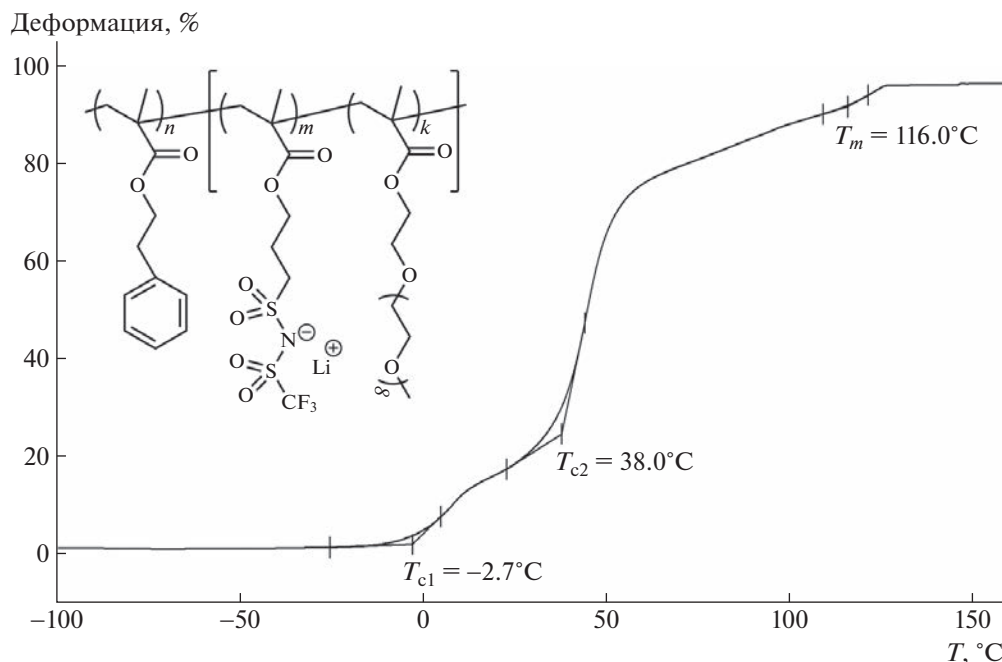


Рис. 7. Термограмма поли[ФЭМ–блок–(LiМ–стат–ПЭГМ)], где [ЭО] : [Li] = 9, $M_B/M_A = 2$.

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–(LiМ–стат–ПЭГМ)], поли[ФММ–блок–(LiМ–стат–ПЭГМ)] и поли[ФМ–блок–(LiМ–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(LiМ–стат–ПЭГМ)

Образец, №	$M_{n(\text{ЯМР})A} \times 10^{-3}$ (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 Li (CF₃SO₂)₂N 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 полиэлектролитов 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-

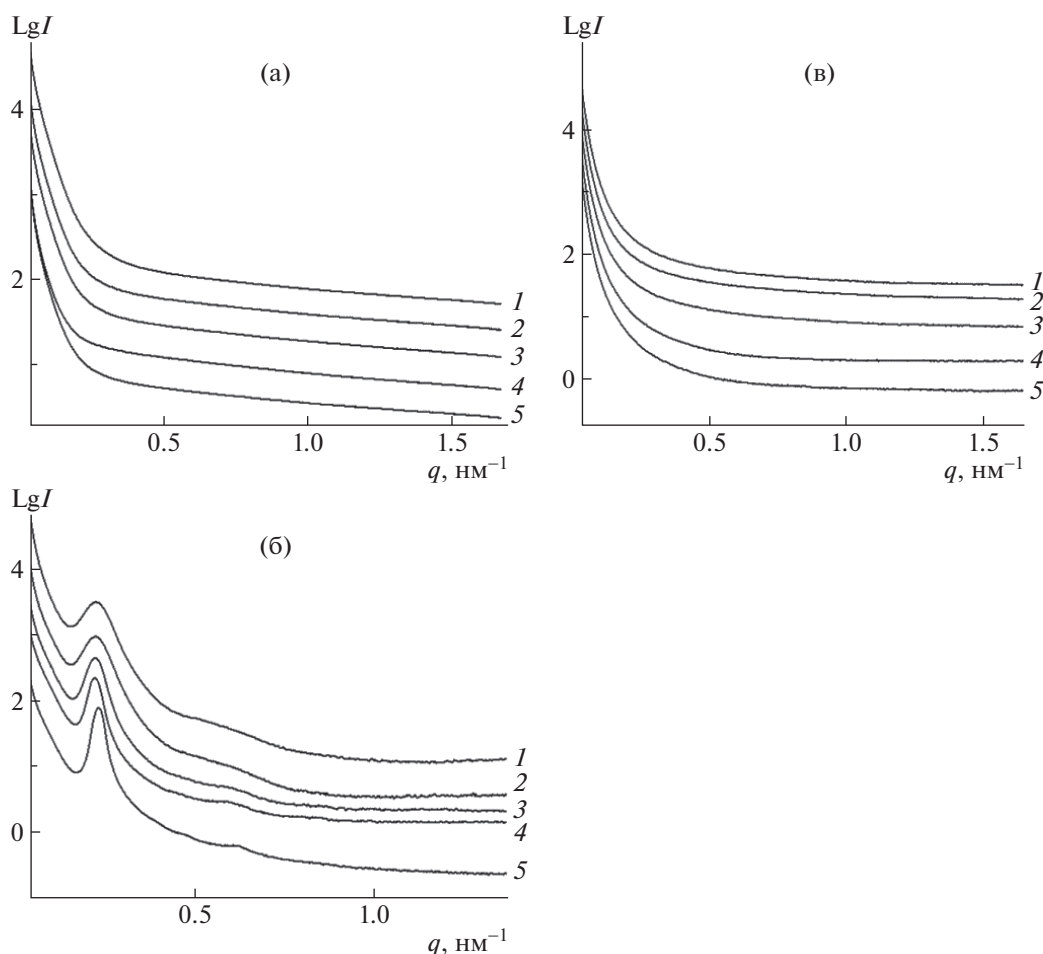


Рис. 8. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для незаряженного поли[ФЭМ–блок–ПЭГМ] (а) и ионсодержащего поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (б) блок-сополимеров ($M_B/M_A = 2$), а также статистического сополимера поли[ФЭМ–стат–LiM–стат–ПЭГМ] (в), снятые при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80°C (4); 5 – охлаждение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

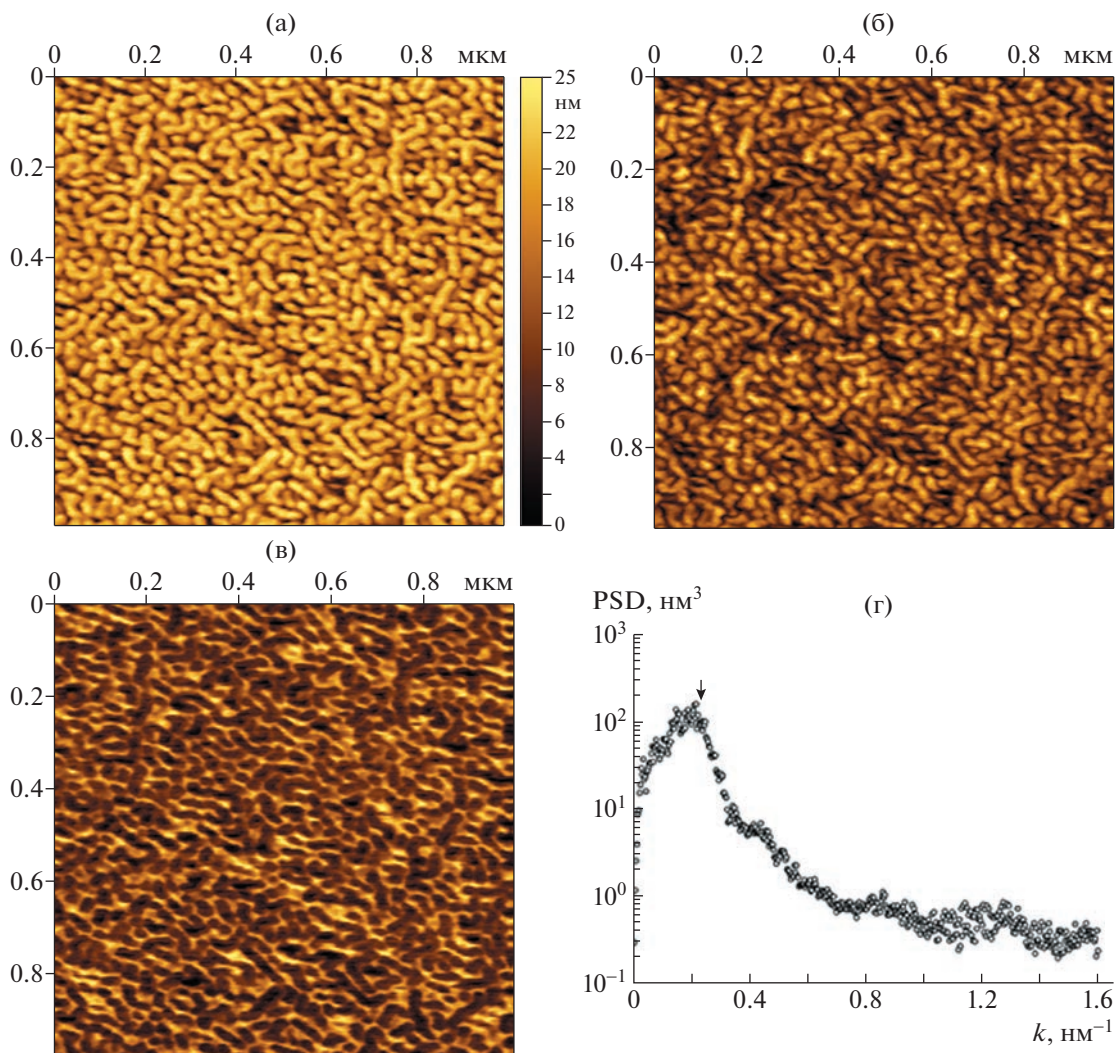


Рис. 9. АСМ-изображения пленки блок-сополимера поли[ФЭМ–блок–(LiM–*stat*–ПЭГМ)] с [ЭО] : [Li] = 45, $M_B/M_A = 2$. Топография (а), карта эффективного модуля Юнга (б) и карта адгезии (в). Размер изображений 1×1 мкм²; г – график зависимости радиальной функции спектральной плотности мощности (PSD) от волнового 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 $k = 2\pi/d = 0.224 \text{ nm}^{-1}$, 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 теплостойкости 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., Petráňková 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., Yaroslavl'tsev 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., Gigmes 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., Madsen 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., Aboudzadeh 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.