

ISSN 2308-1120

Том 65, Номер 4

Июль - Август 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А

Физика полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 4, серия А, 2023

РАСТВОРЫ

Молекулярные свойства протонированных диаллиламмониевых полимеров, синтезированных полимеризацией с обратимой передачей цепи

*Н. П. Евлампиева, О. С. Везо, М. А. Слюсаренко, А. С. Губарев, Ю. А. Симонова,
И. В. Еременко, М. А. Топчий, Л. М. Тимофеева*

239

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полимерные электролиты на основе полибензимидазола, поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена) и ионных жидкостей

Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер

249

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Влияние деформации металлической матрицы на механические свойства полиэтилентерефталата, помещенного внутри нее

А. С. Кечекьян, С. Л. Баженов, К. Э. Монахова, Т. С. Куркин

275

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Модифицирующее действие фракций полиэтилена различной молекулярной массы на морфологию и свойства реакторных полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

*С. С. Гостев, Е. Е. Старчак, Т. М. Ушакова, В. Г. Гринев, В. Г. Крашенинников,
А. Я. Горенберг, Д. Н. Втюрина, Т. А. Ладыгина, Л. А. Новокшонова*

285

КОМПОЗИТЫ

Влияние температуры окисления на кристаллическую фазу полипропилена в композициях с одностенными углеродными нанотрубками

О. М. Палазник, П. М. Недорезова, В. Г. Крашенинников

296

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Морфологические переходы в растворах макромолекул с сольвофильной основной цепью и ориентационно-подвижными сольвофобными боковыми группами

Г. А. Шульдяков, А. И. Буглаков, Д. Е. Ларин

306

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОНИРОВАННЫХ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

© 2023 г. Н. П. Евлампиева^{а,*}, О. С. Везо^а, М. А. Слюсаренко^а, А. С. Губарев^а, Ю. А. Симонова^б, И. В. Еременко^б, М. А. Топчий^б, Л. М. Тимофеева^{б,**}

^аСанкт-Петербургский государственный университет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

**e-mail: timofeeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Протонированные диаллиламмониевые полимеры занимают особое место среди катионных электролитов благодаря ряду свойств, в том числе таких, как высокая антимикробная активность, включающая активность против микобактерий туберкулеза. Для их практического применения требуются хорошо охарактеризованные образцы полимеров. В данной работе протонированные вторичные полидиаллиламины на основе диаллиламмоний трифторацетата синтезированы радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации в присутствии 2-[(этоксикарбонотиоил)сульфанил]уксусной кислоты. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что макромолекулы содержат дитиокарбонильную концевую группу, которая улучшает растворимость полимера в неводных средах, в частности в метаноле. Полученные полимеры исследованы методами гидродинамики и динамического светорассеяния, определены молекулярная масса и гидродинамические параметры макромолекул. Их сравнение с полимерами того же ряда, синтезированными классической радикальной полимеризацией и несущими винильную концевую группу, показало независимость их гидродинамических свойств в 1.0 моль/л NaCl от метода синтеза и структуры концевых групп при $M > 8 \times 10^3$, позволяя тем самым применить скейлинговые соотношения для диаллиламмониевых полимеров для определения молекулярной массы независимо от способа их получения.

DOI: 10.31857/S2308112023700554, EDN: PYRPZN

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к протонированным диаллиламмониевым полимерам (ПДАА), полученным полимеризацией соответствующих мономеров, вызван рядом факторов, обусловленных протонированной формой их звеньев [1–3] (см. схему 1).

Обнаружено, что ПДАА проявляют высокую неспецифическую антимикробную активность, включающую редкую форму против микобактерий *M. Tuberculosis* [4, 5]. Использование радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации [6–10] позволило получить полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{D} = 1.2–1.3$) и невысокой ММ [11]. Последнее имеет существенное значение для токсических свойств антимикробных полимеров.

В результате ОПЦ-полимеризации возможно варьировать функциональность полимера, задавая ее в структуре концевых групп R и $SC(=S)Z$ исходного ОПЦ-агента $R-S-C(=S)-Z$ [9, 12]. При этом группу $SC(=S)Z$ обычно задействуют для дальнейшей направленной модификации в реакции постполимеризации [9, 10, 13].

Присутствие концевой группы $SC(=S)Z$ может оказать непосредственное влияние, например, на биологическую активность полимера. Недавно, это было продемонстрировано для протонированного поли(диаллиламмоний трифторацетата), полученного ОПЦ-полимеризацией в присутствии ксантата ($Z = OCH_2CH_3$ и $R = CH_2COOH$) [14]. Методом ИК-фурье-спектроскопии показано, что для такого полимера характерно более сильное взаимодействие с молекулами фенил- β -D-глюкуронида, моделирующего наружный слой

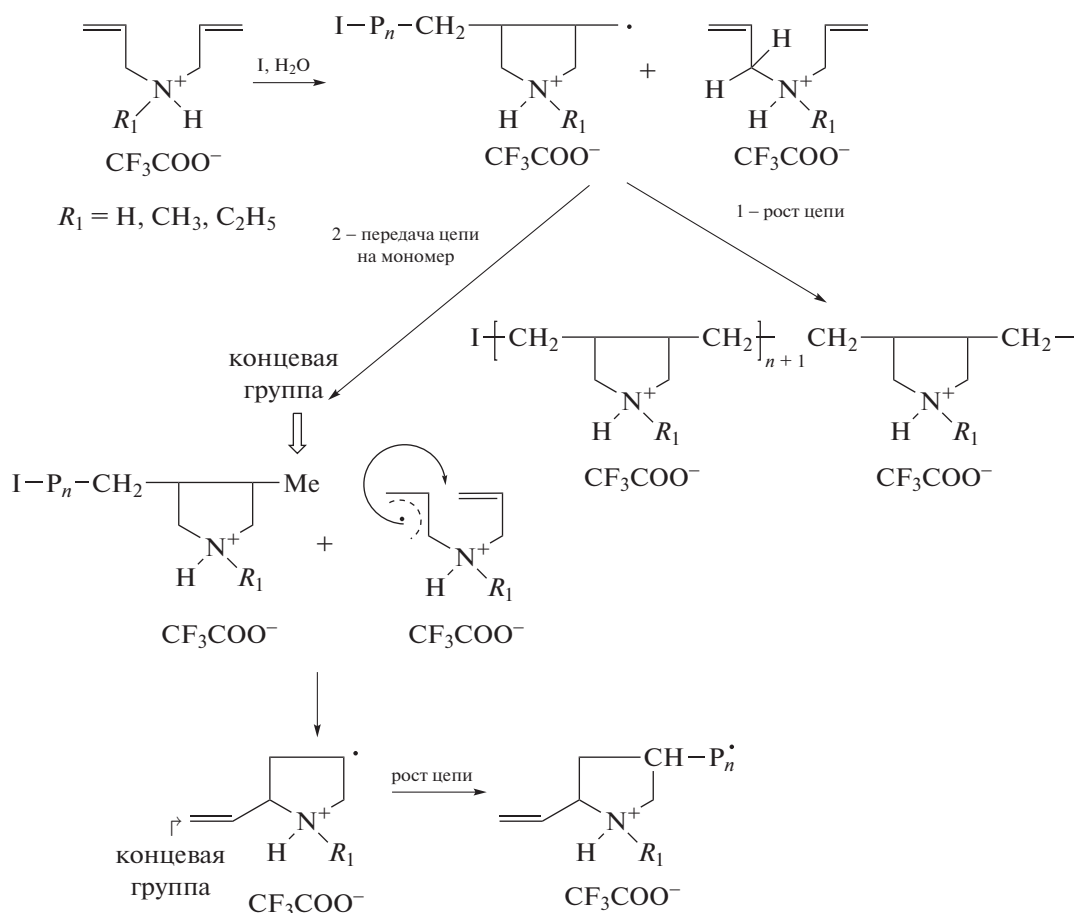


Схема 1.

клеточной стенки микобактерий *M. Tuberculosis* и *M. Smegmatis* по сравнению с аналогичным полимером, полученным радикальной полимеризацией [14].

Известно, что концевые группы могут играть роль в поведении полимеров в растворе при их относительно невысокой ММ, влиять на их молекулярные характеристики и физико-химические свойства [15–17]. Из анализа приведенных в обзоре [17] гидродинамических данных для кватернизованного поли(*N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) следует, что значения экспонента α в зависимости Марка–Куна–Хаувинка для вязкости $[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha}$ чувствительны к диапазону молекулярных масс исследованных образцов. С уменьшением молекулярной массы ПДАДМАХ значение экспоненты α понижается от 0.80 для высокомолекулярных образцов [17, 18] до 0.68 в области $M = (5.4\text{--}1.8) \times 10^4$ и до 0.51 в области $M = (2.3\text{--}1.3) \times 10^4$, хотя последнее значение полагают аномально низким для ПДАДМАХ [17]. Влияние протонирования на молекулярные свойства полидиаллиламинов было исследовано для полимеров ряда ПДАА с концевыми виниль-

ными группами в интервале $M = (11.8\text{--}4.0) \times 10^4$ [19]. Результаты этой работы продемонстрировали отличие молекулярных характеристик протонированного вторичного ПДАА от ПДАДМАХ, обусловленное изменением термодинамических условий для протонированных полимеров в растворе 1.0 моль/л NaCl.

В ходе изучения биоцидных свойств ПДАА [5, 6, 14] появился запрос на хорошо охарактеризованные образцы этих полимеров, т.е. образцы с известными молекулярными массами и структурой концевых групп. В связи с этим, цель настоящей работы — исследовать влияние концевых полимерных дитиокарбонильных групп полимеров невысокой ММ на их молекулярные свойства и поведение в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Трифторуксусную кислоту (ТФК, $\geq 99.0\%$; “Merck”, Германия) и 4,4'-азобис-(4-цианопентановая кислота) (АЦПК, 98.0%; “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Диаллил-

амин (ДАА, 97%; “Acros”, Бельгия), гексан и диэтиловый эфир квалификации ч.д.а (“Химмед”, Россия) перегоняли перед применением. Для хроматографически чистого ДАА: $T_k = 111–112^\circ\text{C}$; спектр ЯМР ^1H ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$; δ , м.д.): 3.20 (d, 4 H, $2\alpha\text{-CH}_2$, $J = 5.89$ Гц), 5.12 (м, 4H, $2\gamma\text{-CH}_2$), 5.87 (м, 2H, $2\beta\text{-CH}$).

Мономерную соль диаллиламмоний трифторацетат (ДАТФА) получали из ДАА и ТФК [2, 3]. Осадок, выпавший после синтеза в гексане, промывали гексаном несколько раз для удаления непрореагировавших амина и ТФК. Растворитель удаляли на ротонном испарителе. Выход соли составил 85–89%. Структуру подтверждали элементным анализом и спектром ЯМР ^1H ; характерные спектры приведены в работах [2, 4]. О степени протонирования вторичного амина ДАА в растворе соли ДАТФА судили по характерному сдвигу сигналов атомов H группы $\alpha\text{-CH}_2$ в слабом поле [1–4]. Для ДАТФА: спектр ЯМР ^1H (1.13 моль/л; $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$; δ , м.д.): 3.71 (d, 4 H, $2\alpha\text{-CH}_2$, $J = 6.43$ Гц), 5.47 (м, 4H, $2\gamma\text{-CH}_2$), 6.0 (м, 2H, $2\beta\text{-CH}$), $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2} = 0.51$ м.д.

2-[(Этоксикарбонотиоил)сульфанил]уксусную кислоту (далее ксантат) синтезировали по методике [20]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ м.д.): 4.66 (q, 2H), 3.98 (s, 2H), 1.43 (t, 3H); спектр ЯМР ^1H (D_2O ; δ м.д.): 4.62 (q, 2H), 3.90 (s, 2H), 1.33 (t, 3H).

Методика полимеризации

Полимеризацию 2 моль/л ДАТФА осуществляли по методике [11] в водном растворе с инициатором АЦПК (5×10^{-3} моль/л) и при молярных соотношениях [ксантат] : [АЦПК] = 3 (серия 1) и 2 (серия 2). Например, в небольшом количестве бидистиллята растворяли 10.6 г ДАТФА и 0.068 г ксантата (соответствующие соотношению [ксантат] : [АЦПК] = 3). Затем добавляли 0.035 г АЦПК и бидистиллят до 25 мл (рН раствора 2.5). Ампулу с раствором дегазировали повторением циклов замораживание–размораживание до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт.ст., запаивали и термостатировали при 70°C . Полимер выделяли в диэтиловый эфир, после чего трижды очищали переосаждением из раствора в метаноле в эфир, сушили над P_2O под вакуумом. Время полимеризации варьировали следующим образом: серия 1–15, 20, 25, 35 и 40 ч для образцов 1–5 соответственно; серия 2–15, 20, 25 и 30 ч для образцов 6–9 соответственно.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C полимеров получали на спектрометре “Bruker AVANCE III HD” (400 МГц ЯМР ^1H). Молекулярную массу поли-

меров определяли методом диффузионно-седиментационного анализа с использованием соотношения Сведберга [21]:

$$M_{\text{SD}} = R[s]/[D] \quad (1)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; $[s] = s_0\eta_0/(1 - \nu\rho_0)$ – седиментационный параметр, где $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$ – коэффициент седиментации при предельно малой концентрации c ; η_0 и ρ_0 – вязкость и плотность растворителя; ν – удельный парциальный объем полимера в растворе; $[D] = D_0\eta_0/T$ – диффузионный параметр, где $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ соответствует коэффициенту поступательной диффузии при $c \rightarrow 0$; T – абсолютная температура.

Величины $[s]$ и $[D]$ находили независимыми методами. Для определения коэффициентов седиментации s применяли метод скоростной седиментации. Измерения проводили на ультрацентрифуге “ProteomeLab XL-I Protein Characterization System” (“Beckman”) при скорости ротора $(40–55) \times 10^3$ об/мин, использовали четырехсекторный титановый ротор “AN-60Ti”. Седиментационные сканы, полученные с использованием интерференционной оптической системы, обрабатывали с помощью программы “Sedfit” [22]. Концентрационные зависимости коэффициента седиментации изучали в интервале концентрации $(0.15–0.02)$ г/см³ для установления предельного значения $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$.

Седиментационный фактор плавучести $(1 - \nu\rho_0)$, входящий в формулу (1), определяли из наклона концентрационной зависимости разности плотности раствора и растворителя $\Delta\rho$, т.е. как $\Delta\rho/\Delta c$. Измерения плотности проводили на денситометре “DM40” (“Mettler Toledo”) при 298 К с точностью до 0.0001 г/см³. Для полимеров в 1.0 моль/л NaCl установили значение удельного парциального объема $\nu = (0.68 \pm 0.03)$ г/см³.

Значения коэффициентов поступательной диффузии D получали методом динамического рассеяния света [23] на установке “PhotoCorComlex” (Россия). Источником света служил лазер с длиной волны $\lambda_0 = 445$ нм. Автокорреляционные функции рассеянного света обрабатывали, применяя программу “DynaLS” [24]. Данная программа позволяет анализировать распределения частиц по размерам, исходя из характерного для их раствора времени релаксации τ флуктуаций числа частиц в единице объема. Коэффициенты поступательной диффузии макромолекул D определяли из зависимости обратного времени релаксации от угла рассеяния θ , согласно соотношению

$$1/\tau = Dq^2, \quad (2)$$

где $q = (4\pi n_0/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ – вектор рассеяния, n_0 – показатель преломления растворителя.

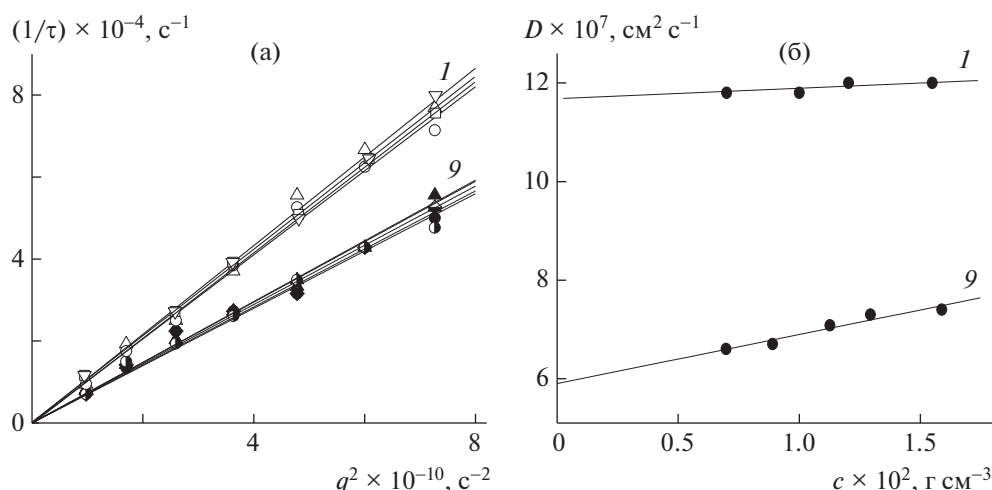


Рис. 1. Зависимости обратных времен релаксации флуктуаций концентрации $1/\tau$ от квадрата амплитуды вектора рассеяния q^2 для образцов ПДАА 1 и 9 в 1.0 моль/л водном растворе NaCl в интервале концентрации $(1.6\text{--}0.7) \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (а) и соответствующие им концентрационные зависимости коэффициентов поступательной диффузии D (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Как следует из соотношения (2), D соответствует наклону зависимости $1/\tau = f(q^2)$. Значения $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ рассчитывали по четырем–пяти значениям концентрации раствора каждого образца (рис. 1).

Гидродинамический радиус R_h макромолекул в растворе находили по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$R_h = k_B T / 6\pi\eta_0 D_0 \quad (3)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана.

Для определения вязкости растворов использовали автоматизированный вискозиметр “Lovis-2000 M/ME” (“Anton Paar”, Австрия), основанный на методе Гепплера. Измерения выполняли при наклоне капилляра вискозиметра 50° и 60° . Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$

определяли по Хаггинсу, согласно соотношению (4), экстраполируя приведенную вязкость η_{sp}/c к нулевой концентрации [25]:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots, \quad (4)$$

где $\eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c = (t - t_0)/t_0 c$, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя; t и t_0 – время движения шарика в капилляре вискозиметра в растворе и растворителе; k' – постоянная Хаггинса, соответствующая наклону линейной зависимости $\eta_{sp}/c = f(c)$. Концентрационные зависимости η_{sp}/c для растворов полимеров с добавками низкомолекулярных электролитов были линейны.

Экспериментально определенные s_0 , D_0 , $[\eta]$, k' и рассчитанные значения M_{sD} и R_h для образцов ОПЦ–ПДАА в 1.0 моль/л NaCl приведены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярная масса и гидродинамические характеристики образцов полимеров в 1.0 моль/л NaCl при 298 К

Образец	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$[\eta], \text{cm}^3 \text{г}^{-1}$	k'	$D_0 \times 10^7, \text{cm}^2 \text{c}^{-1}$	$s_0, \text{Cв}$	$A_0 \times 10^{10}, \text{г cm}^2 \text{c}^{-2} \text{K}^{-1} \text{моль}^{1/3}$
1	8.6	6.0	0.45	11.7 ± 0.7	1.2	3.1
2	10.2	6.4	0.58	10.7 ± 0.7	1.3	3.1
3	10.6	6.6	0.69	10.3 ± 0.5	1.3	3.0
4	13.1	7.8	0.62	9.0 ± 0.5	1.4	3.0
5	13.2	8.0	0.42	8.9 ± 0.2	1.4	3.0
6	17.5	9.8	0.37	7.2 ± 0.2	1.5	2.8
7	22.2	10.0	0.56	6.8 ± 0.2	1.8	2.9
8	23.8	11.0	0.48	6.7 ± 0.2	1.9	3.0
9	31.3	12.0	0.55	5.9 ± 0.5	2.2	3.0

Только образцы 1–5 содержали дитиокарбонильную концевую группу.

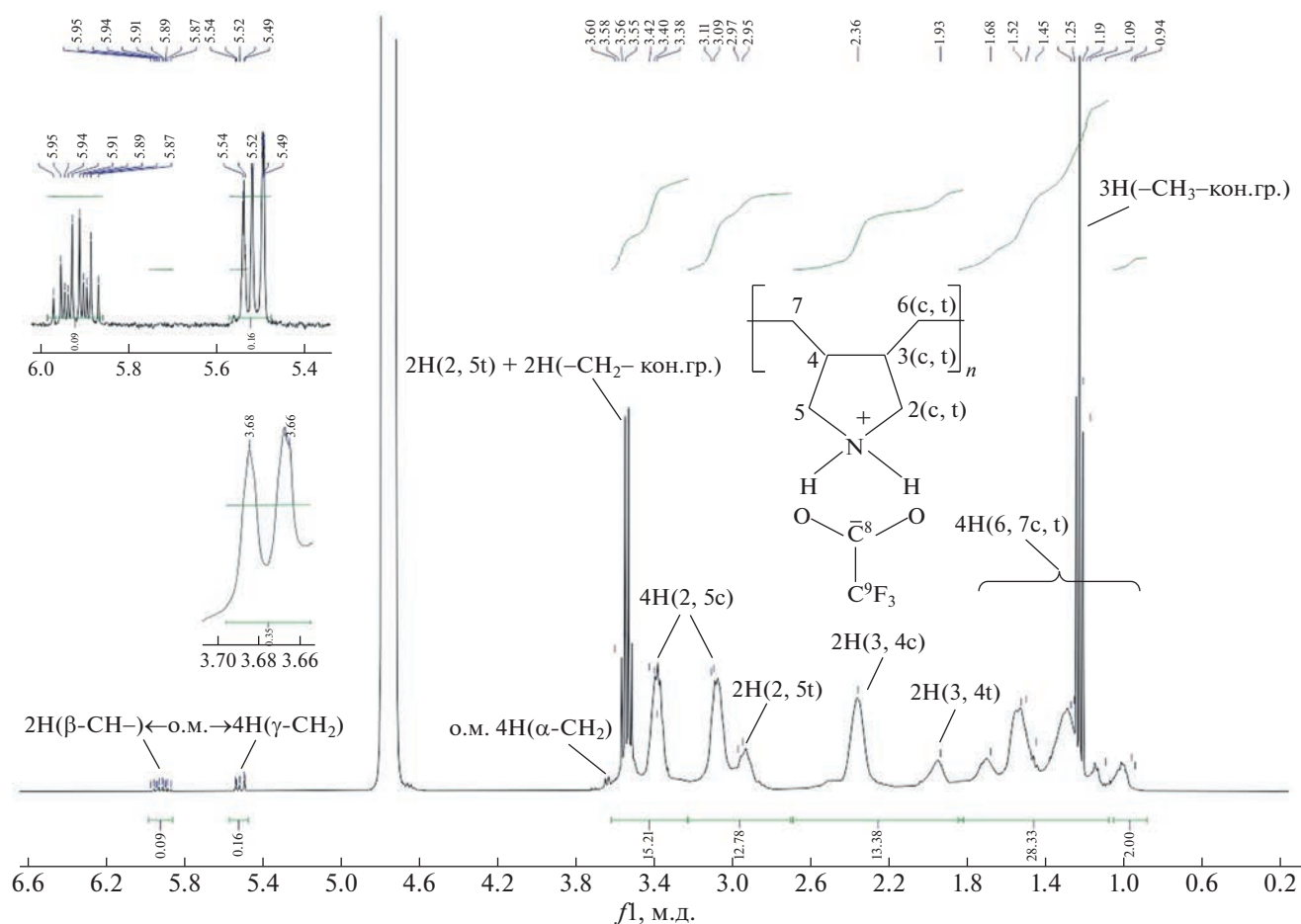


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H образца 1 ([ксантат] : [АЦПК] = 3) в D_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура концевых групп полимеров

В работе [11] было показано, что механизм полимеризации ДАТФА в присутствии ОПЦ-агента существенно зависит от соотношения концентрации [ксантат] : [АЦПК]. В случае [ксантат] : [АЦПК] = 3 преимущественно образуются полимеры с дитиокарбонильными концевыми группами, а при [ксантат] : [АЦПК] = 2 — полимеры с концевыми винильными группами. Действительно, из спектров ЯМР ^1H синтезированных и переосаженных образцов при [ксантат] : [АЦПК] = 3 и 2 (рис. 2 и 3 соответственно) видно, что они отличаются концевыми группами. В первом случае триплет в диапазоне 1.1–1.2 м.д. и квартет в диапазоне 3.5–3.7 м.д. можно отнести к концевой группе $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}$ [11]. Сигналы атомов водорода метиленовой группы в структуре концевой группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$ должны наблюдаться в области 2.0–2.7 м.д. На рис. 2 в этой области прослеживается несколько сигналов, отвечающих, в том числе, атомам водорода метиленовых групп основной цепи, а также метиленовой

группы инициатора АЦПК. Важно, что сигналы концевой винильной группы не регистрируются, т.е. реакция передачи цепи на мономер подавляется реакцией с ОПЦ-агентом. В спектре ЯМР ^1H полимера, полученного при [ксантат] : [АЦПК] = 2, замечены сигналы концевой винильной группы $\text{CH}=\text{CH}_2$ (5.4–6.1 м.д.), но не регистрируются сигналы концевых дитиокарбонильных групп (рис. 3). Сам спектр аналогичен спектрам полимеров, синтезированных радикальной полимеризацией ДАТФА [2, 3].

Гидродинамические свойства полимеров в метаноле в отсутствие и присутствии LiCl

Полимеры с дитиокарбонильными и винильными концевыми группами обладают разной растворимостью. Так, первые растворяются в воде и метаноле, вторые — только в воде. На рис. 4 показана зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера с концевыми дитиокарбонильными группами в трех растворителях — 1.0 моль/л водном растворе NaCl, CH_3OH и

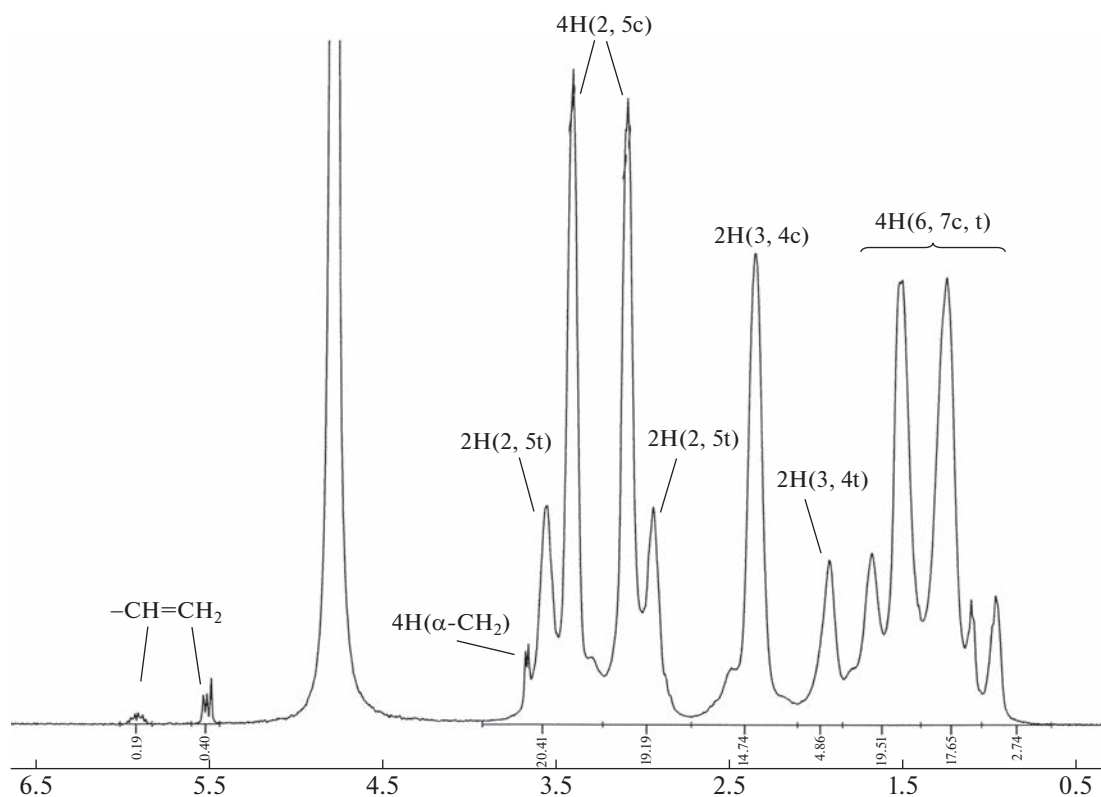


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H образца 7 ([ксантат] : [АЦПК] = 2) в D_2O .

CH_3OH в присутствии 0.5 моль/л LiCl . Видно, что в CH_3OH при концентрации полимера менее 2×10^{-2} г/см³ наблюдается эффект, подобный полиэлектролитному набуханию в воде, связанному

с разворачиванием макромолекулы за счет диссоциации и возрастания электростатических взаимодействий между заряженными группами основной цепи. В случае метанола диссоциация может быть вызвана наличием воды, всегда присутствующей в метаноле, и, как следствие, с частичной диссоциацией трифторуксусных групп. Добавка низкомолекулярной соли LiCl в метанол или NaCl в воду устраняет обнаруженный эффект. При этом гидродинамический радиус R_h макромолекул в воде и метаноле, содержащих низкомолекулярный электролит, имеет близкие значения (рис. 5). В дальнейшем растворы полимеров изучались только при высокой ионной силе раствора в 1.0 моль/л NaCl в условиях полного подавления эффекта полиэлектролитного набухания.

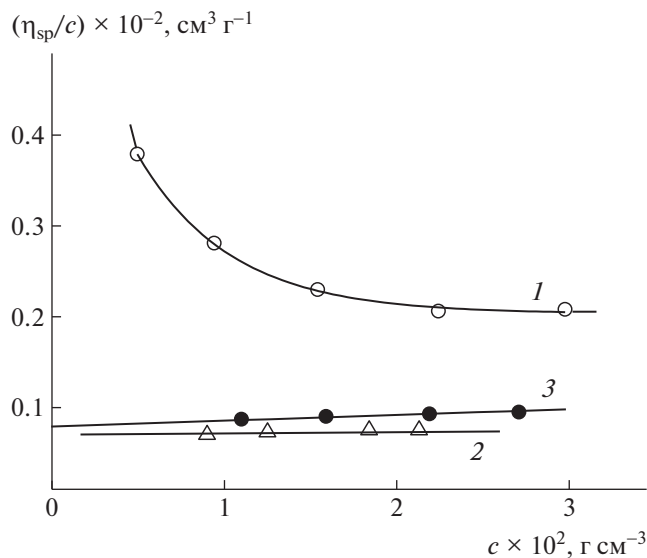


Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c для образца 4 в CH_3OH (1) в отсутствие и присутствии 0.5 моль/л LiCl при 303 К (2) и водном растворе 1.0 моль/л NaCl при 298 К (3).

Гидродинамические свойства в 1 моль/л водном растворе NaCl

В предыдущих работах [11, 19], посвященных трифторацетатам ПДДА, молекулярная масса полимеров была определена методом статического светорассеяния. Этот метод, как известно, при величине инкремента показателя преломления системы полимер–растворитель $(dn/dc) \sim 0.1$ см³/г в области низких ММ существенно снижает свою

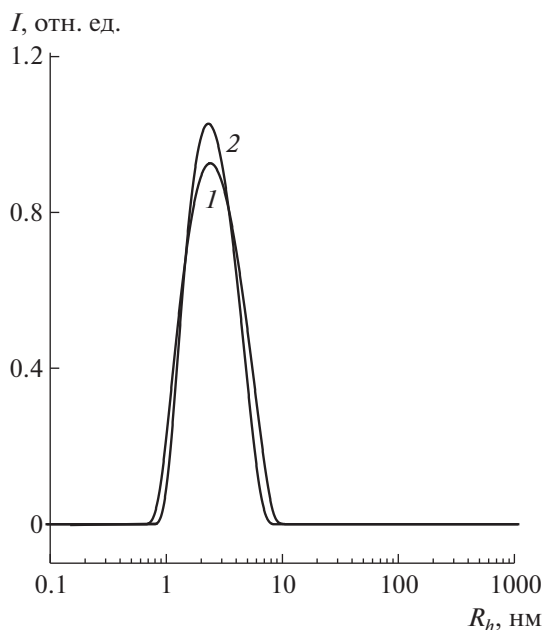


Рис. 5. Нормализованное распределение интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса R_h частиц в растворе для образца 8 в водном растворе 1.0 моль/л NaCl (1) и в 0.5 моль/л растворе LiCl в CH_3OH (2). Угол рассеяния 90° , концентрация раствора $0.9 \times 10^{-2} \text{ г см}^{-3}$.

точность за счет погрешности, вклад которой пропорционален $1/(dn/dc)^2$ [26]. Учитывая, что ММ полимера, синтезированного методом ОПЦ, невысокая и $dn/dc = 0.11 \pm 0.01 \text{ см}^3/\text{г}$ для системы ПДАА–1 моль/л водный раствор NaCl [19], в настоящей работе был выбран метод седиментационно-диффузионного анализа, который более

пригоден для изучения полимеров невысокой степени полимеризации [21].

Оценка ММ полимеров по двум независимо определенным гидродинамическим параметрам (в данном случае это s_0 и D_0) относится к абсолютным методам; степень усреднения M_{sD} близка к средневесовой молекулярной массе M_w [21]. Седиментационно-диффузионный анализ использовался в работе не только для определения ММ образцов, но и для решения одной из основных задач – проверки влияния структуры концевых групп ПДАА на гидродинамические параметры макромолекул в растворе.

Как следует из табл. 1, молекулярная масса синтезированных полимеров изменяется от 8.6×10^3 до 31.2×10^3 . Соответственно, в небольшом интервале меняются и другие характеристики макромолекул. Такой интервал изменения ММ слишком мал для полноценного анализа гидродинамических и конформационных свойств полимера на основе данных диффузии и седиментации. Тем не менее можно обратиться к молекулярно-массовым зависимостям, поскольку они наиболее чувствительны к отличиям в гидродинамических свойствах полимеров, близких по своей структуре [21]. Для этого были сопоставлены зависимости от ММ гидродинамических параметров для ПДАА, синтезированного как ОПЦ, так и классической радикальной полимеризацией. Установлено, что любые построения с использованием гидродинамических характеристик молекул сводятся к единым зависимостям для полимеров, несущих разные концевые группы (рис. 6 и 7). Таким образом, при $M > 8.6 \times 10^3$

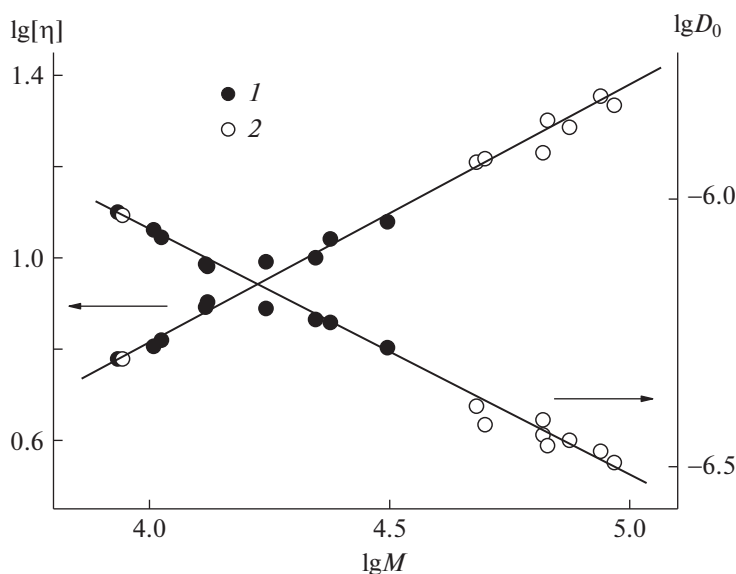


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D_0 от молекулярной массы полимера для образцов ПДАА серий 1 (1) и 2 (2) [19]. Здесь серия 1 – образцы, полученные ОПЦ-полимеризацией в данной работе.

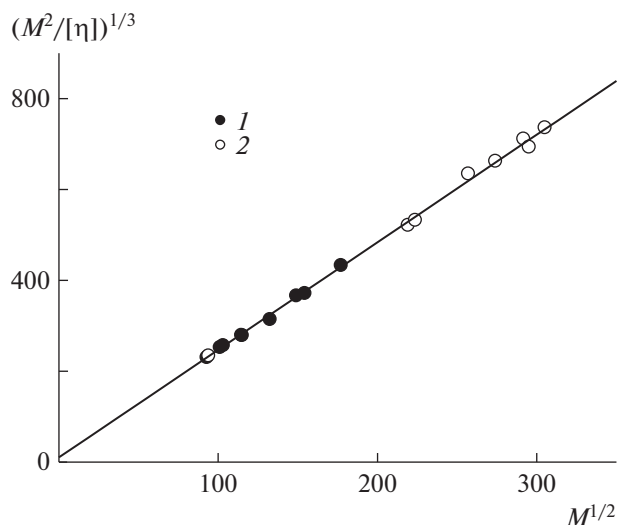


Рис. 7. Построение для оценки равновесной жесткости цепи ПДААТФА согласно гидродинамической теории [28]: 1 – синтезированные образцы ПДАА, 2 – данные работы [19].

в условиях высокой ионной силы раствора, гидродинамические методы не дают повода свидетельствовать о влиянии концевых групп на гидродинамические и конформационные свойства ПДАА.

Из данных на рис. 6 были получены следующие соотношения Марка–Куна–Хаувинка, хорошо соответствующие определенным ранее для гомологического ряда ПДАА в 1.0 моль/л NaCl [19]:

$$\begin{aligned} [\eta] &= (0.041 \pm 0.003) M^{0.54 \pm 0.04} \\ D_0 &= (1.41 \pm 0.03) \times 10^{-4} M^{-0.53 \pm 0.02} \end{aligned} \quad (5)$$

Скейлинговое соотношение для коэффициентов седиментации не приводится, так как для исследуемых полимеров погрешность определения параметров такого соотношения велика ввиду малого интервала ММ. Расширить ряд за счет объединения с образцами ПДАА, синтезированными классическим методом, не представляется возможным, поскольку методом скоростной седиментации они не исследовались.

В рамках экспериментальной погрешности между скейлинговыми индексами в уравнениях (5) выполняется равенство $(a_{[\eta]} + 1)/3 = |a_D|$, справедливое для всех типов цепных полимеров [21]. Проверка подобных соотношений для скейлинговых индексов важна для полиэлектролитов в солевой форме, к которым относятся и ПДАА. Тот факт, что данное соотношение выполняется для ПДАА в 1.0 моль/л растворе NaCl, позволяет применять для анализа его конформационных свойств гидродинамические теории, разработанные для нейтральных линейных полимерных це-

пей в растворе, подчиняющиеся гауссовой статистике.

Близость скейлинговых показателей степени в соотношениях (5) к величине 0.5 означает, что объемные эффекты в рассматриваемой системе полимер–растворитель относительно невелики, и поэтому их можно не учитывать. Зависимость $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$, приведенная на рис. 7, соответствует гидродинамической теории Ямакава–Фуджи [27], где полимерная цепь моделируется персистентным цилиндром, конформация которого в растворе не возмущена. Из общей зависимости для двух серий образцов, синтезированных по разным методикам (темные и светлые точки соответственно), были получены следующие конформационные параметры цепи ПДАА в 1.0 моль/л NaCl: длина сегмента Куна $A = (4.2 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ см и гидродинамический диаметр цепи $d = (0.8 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ см. Это было сделано с использованием теоретической зависимости, представленной формулой (6) [21, 27]. При расчетах масса единицы длины цепи $M_l = M_0/l$ принималась равной 75.14×10^8 см⁻¹, так как молекулярная масса мономерного звена полимера $M_0 = 211$, а его проекция на направление роста цепи $l = 2.808 \times 10^{-8}$ см:

$$\begin{aligned} (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} &= [s]P_0N_A = \\ &= (M_l/A)^{1/2} M^{1/2} + \left(\frac{P_0M_l}{3\pi}\right) \left[\ln\left(\frac{A}{d}\right) - \phi(o) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23}$ моль⁻¹ и $P_0 = 5.11$ – гидродинамические постоянные Флори, $\phi(o)$ – функция, табулированная в работе [28].

Величина сегмента Куна ПДАА, характеризующая длину корреляционных взаимодействий в цепи, свидетельствует о том, что его следует отнести к классу гибкоцепных полимеров. Ранее в работе [19] было показано, что протонированный полидиаллиламин имеет в равных условиях более компактные размеры, чем его кватернизованный аналог ПДАДМАХ с близкой ММ. Это означает, что состояние амина (протонированный вторичный или кватернизованный) в этих полимерах оказывает влияние и на физические свойства макромолекул.

В последней колонке таблицы приведены значения гидродинамического инварианта A_0 , рассчитанные для каждого из исследованных образцов по формуле

$$A_0 = (R[s][D]^2[\eta])^{1/3} \quad (7)$$

Как известно, величина A_0 зависит от того, к какому классу относится полимер [21, 28]. Полученные значения A_0 типичны для гибкоцепных полимеров линейного строения [21, 29]. Среднее значение гидродинамического инварианта для

всего исследованного ряда соответствует $A_0 = (3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ г см}^2 \text{ с}^{-2} \text{ К}^{-1} \text{ моль}^{1/3}$.

Кроме того, на основе данных о коэффициентах поступательной диффузии и седиментации по формуле (8) был рассчитан седиментационный гидродинамический инвариант βs [28]:

$$\beta s = k_B^{-2/3} (N_A [s] [D]^2 k_s)^{1/3}, \quad (8)$$

где N_A — число Авогадро, k_B — константа Больцмана, k_s — коэффициент Грелена, соответствующий наклону концентрационной зависимости коэффициента седиментации $s^{-1} = s_0^{-1} (1 + k_s c)$ [29].

Средняя для полимеров величина $\beta s = (1.3 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ моль}^{-1/3}$ также хорошо соответствует литературным данным для гибких линейных цепей, например, опубликованных в одном из последних обзоров, посвященных инвариантам в гидродинамике полимеров [30].

Таким образом, гидродинамические свойства протонированной полисоли ПДАА, несмотря на специфические особенности строения, в условиях высокой ионной силы вполне типичны для гибкоцепного полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение полимеров ПДАА, синтезированных методами ОПЦ и классической радикальной полимеризацией, показало, что гидродинамические свойства макромолекул подчиняются общим закономерностям при $M > 8 \times 10^3$. Несмотря на различие в концевых группах макромолекул и дисперсности полимеров, они характеризуются одними и теми же скейлинговыми соотношениями для таких гидродинамических параметров, как характеристическая вязкость $[\eta]$ и коэффициент трансляционной диффузии D_0 в 1.0 моль/л водном растворе NaCl при 298 К. Можно утверждать, что гидродинамические свойства молекул ПДАА в условиях полного подавления эффекта полиэлектролитного набухания не зависят от метода их синтеза, что позволяет считать соотношения (5) универсальными и использовать их в дальнейшем для определения молекулярных характеристик ПДАА, полученных с применением иных ОПЦ-агентов. Величина равновесной жесткости цепи, определенная в 1.0 моль/л растворе NaCl и равная $(4.2 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ см}$, а также полученные в работе значения гидродинамических инвариантов обуславливают принадлежность ПДАА к классу гибкоцепных полимеров.

Особенность ПДАА, синтезированного с применением ОПЦ-агента, проявляется в их хорошей растворимости не только в водной среде, но и в метаноле. Обнаруженное в метаноле конформационное изменение макромолекул, а именно переход в развернутое состояние в области низ-

ких значений концентрации полимера, свидетельствует о проявлении специфического поведения протонированной полисоли в спиртовой среде.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Использовано оборудование Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН”. Исследования седиментации и динамического светорассеяния проведены в ресурсном центре СПбГУ “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timofeeva L.M., Vasilieva Yu.A., Klescheva N.A., Gromova G.L., Timofeeva G.I., Rebrov A.I., Topchiev D.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. P. 2296.
2. Timofeeva L.M., Klescheva N.A., Vasilieva Yu.A., Gromova G.L., Timofeeva G.I., Filatova M.P. // *Polymer Science A.* 2005. V. 47. № 6. P. 551.
3. Simonova Y.A., Filatova M.P., Timofeeva L.M. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 4. P. 445.
4. Timofeeva L.M., Klescheva N.A., Moroz A.F., Didenko L.V. // *Biomacromolecules.* 2009. V. 10. P. 2976.
5. Timofeeva L.M., Klescheva N.A., Shleeva M.O., Filatova M.P., Simonova Yu.A., Ermakov Yu.A., Kaprelyants A.S. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015. V. 99. P. 2557.
6. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzard E., Thang S.H. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 5559.
7. *Handbook of RAFT Polymerization* / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley, 2008.
8. Destarac M., Bzducha W., Taton D., Gauthier-Gillaizeau I., Zard S.Z. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2002. V. 23. P. 1049.
9. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 8458.
10. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 2. P. 117.
11. Simonova Yu.A., Topchiy M.A., Filatova M.P., Yevlampieva N.P., Slyusarenko M.A., Bondarenko G.N., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Timofeeva L.M. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. P. 109363.
12. Michl T.D., Locock K.E.S., Stevens N.E., Hayball J.D., Vasilev K., Postma A., Qu Y., Traven A., Haeussler M., Meagher L., Griesser H.J. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 5813.
13. Willcock H., O'Reilly R.K. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 149.
14. Timofeeva L., Bondarenko G., Nikitushkin V., Simonova Yu., Topchiy M., Eremenko I., Shleeva M., Mulyukin A., Kaprelyants A. // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 171C. P. 111214.
15. Ito H., England W.P., Lundmark S.B. // *Proc. SPIE.* 1992. P. 1672.

16. *Bencherif S.A., Srinivasan A., Sheehan J.A., Walker L.M., Gayathri Ch., Gil R., Hollinger J.O., Matyjaszewski K., Washburn N.R.* // *Acta Biomater.* 2009. V. 5. P. 1872.
17. *Wandrey C., Hernández-Barajas J., Hunkeler D.* // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 145. P. 123.
18. *Lezov A.V., Polushina G.E., Lezov A.A., Vlasov P.S., Domnina N.S.* // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 11. P. 93.
19. *Yevlampieva N., Vezo O., Simonova Yu., Timofeeva L.* // *Int. J. Polym. Analysis Character.* 2018. V. 23. P. 403.
20. *Powell C.R., Foster J.C., Okyere B., Theus M.H., Matson J.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 13477.
21. *Tsvetkov V.N.* *Rigid-Chain Polymers.* New York: Plenum Press, 1989.
22. *Schuck P., Gillis R.B., Besong T.M.D.* // *Analyst.* 2014. V. 139. P. 79.
23. *Berne B.J., Pecora R.* *Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics.* New York: Dover Publ., 2000.
24. Dynals Software: <https://www.photocor.ru/dynals>
25. *Kulicke W.-M., Clasen C.* *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes.* Berlin; Heidelberg: Springer, 2004.
26. *Chu B.* *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice.* New York: Acad. Press, 1991.
27. *Yamakawa H., Fujii M.* // *Macromolecules.* 1973. V. 6. P. 407.
28. *Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1984. V. 22. P. 3447.
29. *Pavlov G., Frenkel S.* // *Analytical Ultracentrifugation.* Dresden: Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1995. V. 90. P. 101.
30. *Grube M., Cinar G., Schubert U.S., Nischang I.* // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. P. 277.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

УДК 541(13+64)

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА, ПОЛИ(ВИНИЛИДЕНФТОРИД-*co*-ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА) И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2023 г. Л. П. Сафонова^а, Л. Э. Шмуклер^{а,*}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, Россия

*e-mail: les@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Продолжительное время внимание исследователей привлекают ионные жидкости — соли с температурой плавления ниже 100°C. Введение ионных жидкостей в полимерную матрицу позволяет получить полимерные электролиты с высокой электропроводностью и электрохимической стабильностью, а мембраны на их основе характеризуются хорошими механическими свойствами. Многообразие полимеров/сополимеров, используемых в качестве матрицы, и практически безграничное количество ионных жидкостей, получаемых варьированием катион-анионного состава и дополнительной модификацией химической структуры ионов, позволяет получать полимерные электролиты с широким спектром физико-химических свойств. В данной работе основное внимание сосредоточено на результатах, опубликованных за последние 10 лет и посвященных исследованию электролитов для электрохимических устройств, в которых используются мембраны на основе полибензимидазола (meta-PBI), сополимера поливинилиденфторид-*co*-гексофторпропилена (PVdF-HFP) и аммониевых и имидазольных ионных жидкостей. В работе рассмотрены различные типы полимерных электролитов, различающихся составом и областями применения: полимер + ионная жидкость, полимер + ионная жидкость + кислота, полимер + ионная жидкость + соль лития/натрия. Кроме того, обсуждено влияние наполнителей, которые вводятся в приведенные выше полимерные электролиты для улучшения их свойств и решения проблемы удержания ионной жидкости внутри мембраны. В данной работе представлен обширный фактический материал (в виде таблиц) по электропроводности и термической стабильности более 100 полимерных электролитов, который будет востребован широкой аудиторией читателей журнала.

DOI: 10.31857/S2308112023700566, EDN: VDZUKH

ВВЕДЕНИЕ

Продолжительное время внимание исследователей привлекают ионные жидкости — соли с температурой плавления ниже 100°C. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкое давление паров, высокая термическая и электрохимическая стабильность, низкая воспламеняемость, высокая ионная проводимость, они находят применение в различных областях: в органическом синтезе, в качестве материалов для электрохимических накопителей и преобразователей энергии, для разделения и выделения веществ, в качестве катализаторов и теплоносителей [1–6]. В настоящее время стремительно растет количество обзоров, публикаций и патентов, посвященных пригововлению, свойствам и использованию ионных жидкостей [7–16]. С их помощью синтезируют новые материалы [5, 17–21], их исследуют как потенциальные растворители в

процессах экстракции и разделения веществ [22–26], а также в качестве электролитов для различных электрохимических устройств [27–34]. Широкое применение ионные жидкости нашли в биотехнологии и фармацевтике [35–38]. К сегодняшнему дню синтезировано и охарактеризовано достаточно большое количество ионных жидкостей, обзор по свойствам, структуре и применению которых дан в ряде работ [16, 39–48].

Ионные жидкости, используемые в различных электронных устройствах, могут выступать в качестве электролитов как в чистом виде, так и в составе полимерного электролита. Можно выделить два основных класса полимерных электролитов на основе ионных жидкостей: полимер + ионная жидкость и полимеризованная ионная жидкость. Полимеризованные ионные жидкости получают либо полимеризацией мономерной ионной жидкости, либо модификацией полиме-

ра. В данном обзоре рассмотрены полимерные электролиты типа полимер + ионная жидкость, а также композитные системы на их основе. В таких системах перенос заряда осуществляется преимущественно по жидкой фазе, при этом роль полимерной матрицы заключается в способности удерживать жидкий электролит в своих порах. В работе [49] рассмотрен механизм ионного транспорта в таких полимерных электролитах (liquid-like mechanism) и показано, что ионная проводимость коррелирует с сегментарной релаксацией полимерной цепи в отличие от суперионных стекол и кристаллов, в которых диффузия ионов происходит в практически замороженной структуре по механизму, реализуемому в твердых телах (solid-like mechanism). Поскольку ионная жидкость, введенная в полимерную матрицу, выполняет роль пластификатора, такие полимерные электролиты называют также гелевыми. Кроме того, введение ионной жидкости в полимерную матрицу позволяет получить полимерные электролиты с высокой электропроводностью и электрохимической стабильностью, а мембраны на их основе характеризуются гибкостью и хорошими механическими свойствами. Многообразие полимеров/сополимеров, используемых в качестве матрицы, и практически безграничное количество ионных жидкостей, получаемых путем варьирования катион-анионного состава или дополнительной модификацией химической структуры ионов, позволяет получать полимерные электролиты с широким спектром физико-химических свойств. По данным Scopus практически все 100% публикаций по полимерным электролитам на основе ионных жидкостей (выборка по ключевым словам Ionic Liquid Polymer Electrolytes) связана с их использованием в батареях, суперконденсаторах, топливных и солнечных ячейках. Если для суперконденсаторов не имеет значения, за счет каких ионов осуществляется транспорт заряженных частиц, то в топливном элементе важно обеспечить высокую проводимость протона. В связи с этим в суперконденсаторах чаще всего используются апротонные ионные жидкости, в то время как в топливных ячейках — протонные ионные жидкости. В протонпроводящих мембранах состава полимер + ионная жидкость + кислота ионная жидкость может выступать как в качестве пластификатора, так и участвовать в протонном переносе.

Благодаря своим свойствам ионные жидкости являются хорошей альтернативой органическим растворителям, используемым в полимерных электролитах для литиевых батарей (полимер + ионная жидкость + соль лития/натрия), поскольку эффективность использования органических растворителей ограничивается их летучестью, высокой воспламеняемостью и механической нестабильностью при высоких температурах. Кроме

того, одним из факторов, ограничивающих срок службы литий-металлических батарей, является рост дендритов лития. В работах [50–52] было показано, что полимерные электролиты на основе ионных жидкостей могут подавлять их рост.

Улучшение механических, термических и химических свойств полимерных электролитов возможно путем введения в их состав наполнителей, в качестве которых используются, например, диоксиды кремния, титана, циркония, оксид графена, углеродные нанотрубки, слоистые силикаты [53–59]. Наполнитель может быть как ковалентно связан с полимерной матрицей или ионной жидкостью, так и не связан с ними. Для увеличения электропроводности в состав полимерных электролитов могут вводиться пластификаторы, в качестве которых выступают такие органические растворители как РС, ЕС, ДМС.

В последнее время появился ряд обзоров, посвященных полимерным электролитам на основе ионных жидкостей (полимер—ионная жидкость) [60–64]. Так, в работе [64] приведена историческая справка по методам приготовления и исследования свойств таких полимерных электролитов, описаны способы их модификации и области практического применения. Отмечается, что ключевыми барьерами для широкого применения полимерных электролитов на основе ионных жидкостей все еще являются высокая стоимость и относительно низкая механическая прочность.

Среди основных направлений исследований в области создания надежных и высокоэффективных полимерных электролитов (полимер—ионная жидкость) рассматривается возможность использования природных макромолекул с целью снижения стоимости, композитных полимерных систем для усиления и повышения механической прочности, получение полимерных (полимеризованных) ионных жидкостей с улучшенными электрохимическими свойствами, внедрение наноматериалов для улучшения поверхностных контактов и ионного транспорта. В работах [65, 66] описана роль различных добавок (пластификаторов, наполнителей) для разработки полимерных электролитов с заданными свойствами.

В работе [61] обсуждаются последние достижения в области создания инновационных полимерных электролитов на основе ионных жидкостей (полимер—ионная жидкость) для их применения в производстве и хранении энергии. Особое внимание уделено влиянию ионной жидкости на изменение термической стабильности, температур плавления и стеклования, на степень кристалличности полимерной матрицы, а также на электропроводность полимерных электролитов. Было установлено, что при повышении содержания ионной жидкости в полимере происходит рост ионной проводимости как за счет увели-

чения количества свободных носителей заряда, так и за счет пластифицирующего эффекта ионной жидкости на кристаллические сегменты полимерной матрицы. Пластифицирующий эффект ионной жидкости также приводит к снижению температур плавления и стеклования, уменьшению степени кристалличности и механической стабильности полимерного электролита. Полимерные мембраны на основе ионной жидкости термически стабильны в широком температурном диапазоне ~200–400°C. Общий вывод данного обзора [61] заключается в том, что полимерные электролиты на основе ионной жидкости являются превосходной альтернативой полимерных электролитов, получаемым иммобилизацией жидких электролитов (растворов соли в апротонных полярных органических растворителях, таких как ЕС, РС, DMF и т.д.) в полимерную матрицу.

В работах [67–72] представлен обзор литературы по протоннообменным мембранам на основе протонных ионных жидкостей, иммобилизованных в полимер, для применения их в топливных ячейках. Авторами проанализированы текущие проблемы, стоящие перед развитием этой многообещающей категории мембран, а также рекомендованы направления для дальнейших исследований. Основное внимание в работах [67, 68, 70] уделено электролитным мембранам, изготовленным из ионных жидкостей в сочетании с полибензимидазолом. Показано, что увеличение электропроводности полимерных электролитных мембран может быть достигнуто как введением наполнителей, таких как материалы на основе углерода, неорганические наполнители, металлоорганические каркасы, так и модификацией структуры полибензимидазола [68]. В работах [69, 71] обсуждается роль протонных ионных жидкостей в полимерных мембранах разного типа: Нафийон, сульфированный полиэфирэфиркетон, поливиниловый спирт, полибензимидазол, сульфированный полиимид, поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропилен). Поскольку наиболее распространенным и коммерчески доступным материалом полимерной электролитной мембраны является полимер перфторсульфоновой кислоты (Нафийон), то часто свойства любого нового мембранного материала сравниваются с его характеристиками [73–78]. Однако при температурах выше 100°C у мембраны Нафийон проявляются недостатки, связанные с ее дегидратацией, приводящей к снижению проводимости. Использование ионных жидкостей позволяет создать полимерные электролиты, работающие при температурах выше 100°C в безводных условиях. В работе [69] рассмотрены и пути решения основных проблем, возникающих при использовании протонных ионных жидкостей в полимерной мембране, которые вызваны выщелачиванием и

плохой механической стабильностью при повышенных температурах, показана перспективность использования гибридных (композиционных) мембран полимер–ионная жидкость–неорганический наполнитель для применения их в высокотемпературных топливных элементах.

В работах [28, 79–82] рассмотрены электрохимические и физико-химические свойства как самих ионных жидкостей, так и полимерных электролитов на их основе, которые имеют решающее значение для использования их в литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах. В работе [81] обобщены последние достижения в области создания электролитов на основе ионных жидкостей для литий-ионных батарей. Показано, что физико-химические свойства таких электролитов, как правило, определяются химическим составом и катион-анионными взаимодействиями, а их термическая стабильность (температура начала разложения выше 200°C) обеспечивает превосходные электрохимические характеристики литий-ионных батарей в диапазоне высоких температур. Кроме того, показано, что многие электролиты на основе полимерных электролитов обладают более широким электрохимическим окном, чем коммерческие электролиты на органической основе, что позволяет использовать их в качестве высоковольтных катодных материалов. Более того, рациональный дизайн гибридных электролитов на основе ионных жидкостей, включая гибридный электролит ионная жидкость–органический растворитель, смешанный катион/анион электролит и гибридный электролит ионная жидкость–вода, может значительно улучшить электрохимические характеристики, что открывает большие перспективы для модификации литий-ионных батарей.

В обзоре [83] проведен сравнительный анализ свойств гибридных электролитов для суперконденсаторов, состав которых определяется различной комбинацией следующих компонентов: вода, органический растворитель, ионная жидкость, полимер. В новых гибридных электролитах отмечен синергетический эффект при смешении компонентов, приводящий к улучшению электрохимических характеристик суперконденсаторов, а именно расширению рабочего окна напряжений, увеличению ионной проводимости и стабильности.

Методы получения и изучения полимерных электролитов на основе ионных жидкостей

Методы получения полимерных электролитов, состоящих из полимерной матрицы и ионной жидкости, можно разделить на две категории: допирование полимера ионной жидкостью (рис. 1, I) и полимеризация или сшивка мономеров в ионной жидкости (рис. 1, II).

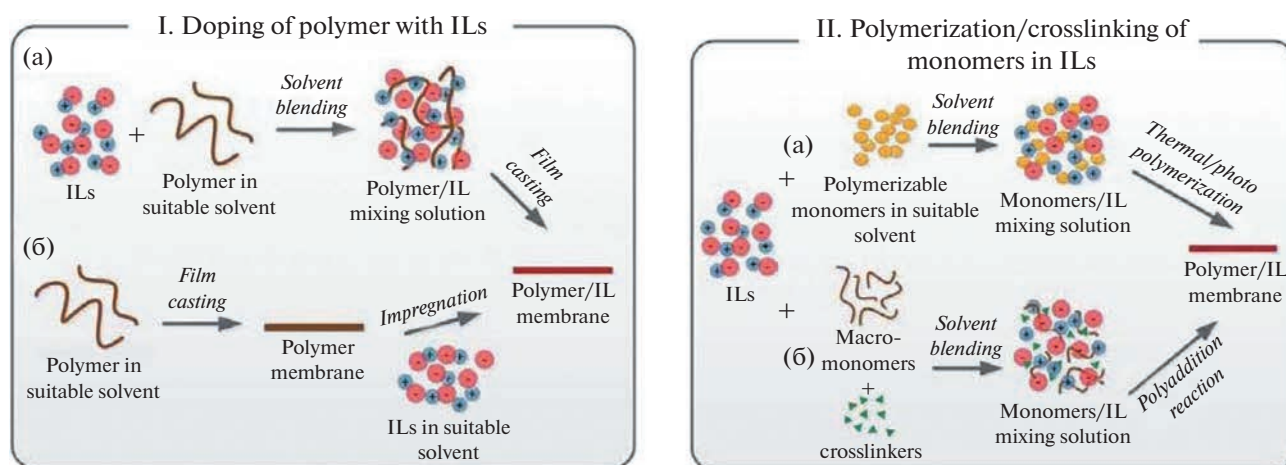


Рис. 1. Схематическое изображение процессов приготовления полимерных электролитов на основе ионной жидкости. Взято из работы [84]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Допирование полимеров ионной жидкостью проводят либо методом пропитки (swelling method) полимера ионной жидкостью, либо методом отливки из раствора (casting method), при котором полимер и ионную жидкость сначала растворяют в органическом растворителе, затем разливают и сушат полученный раствор на подложке. Метод отливки позволяет управлять концентрацией ионной жидкости в полимерном электролите, а также создавать композитные материалы путем введения в раствор неорганических наполнителей. При этом следует отметить, что использование органических растворителей делает данный метод экологически небезопасным. Пропитка подготовленной полимерной матрицы ионной жидкостью – простой метод получения полимерных электролитов. Однако диапазон состава такого полимерного электролита ограничен максимальной способностью к набуханию полимера в ионной жидкости, в то же время при таком способе получения полимерных электролитов есть возможность управлять морфологией полимерной матрицы.

Благодаря хорошей растворимости большинства обычных мономеров в ионных жидкостях проведение процесса полимеризации/сшивки непосредственно в ионной жидкости позволяет получить полимерные электролиты с высокой ионной проводимостью. При данном подходе важным фактором является совместимость между полимером и ионной жидкостью.

Поскольку основными областями использования полимерных электролитов являются электрохимические устройства, наиболее важные характеристики для них – электропроводность, электрохимическое окно, числа ионного переноса. Для определения электрохимического окна применяют метод вольтамперометрии с линей-

ной разверткой, электропроводность оценивают методом импедансной спектроскопии. Чтобы найти числа переноса, можно использовать такие методы, как метод поляризации Максвелла–Варнера, поляризационный тест постоянного тока, комбинированный метод Брюса–Винсента.

Наряду с важными электрохимическими свойствами полимерные электролиты должны обладать также высокой термической стабильностью, для анализа которой применяется метод термogravиметрии, и механической прочностью. Кроме того, метод дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет определять температуру фазовых переходов, происходящих в полимерных электролитах при нагревании. Для оценки стабильности мембран в окислительной среде, имеющей важное значение при использовании их в топливных ячейках, применяется реактив Фентона.

Особое внимание при изучении полимерных электролитов уделяется выявлению зависимости их свойств от структуры и характера взаимодействий ионной жидкости с функциональными группами полимера. Так, метод рентгеновской дифракции дает возможность установить одновременное присутствие кристаллических и аморфных областей в полимерах, сканирующая электронная и просвечивающая микроскопия позволяют судить о морфологии поверхности и поперечного сечения мембран, с использованием спектральных методов (ИК, КР, ЯМР) исследуются возможные взаимодействия между компонентами полимерного электролита.

В данном обзоре основное внимание сосредоточено на работах, опубликованных за последние 10 лет и посвященных исследованию электролитов для электрохимических устройств, в которых используются мембраны на основе полибензими-

дазола (PBI), сополимера поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропилена) (PVdF-HFP) с алкил-аммониевыми и алкилимидазолиевыми ионными жидкостями, которые являются наиболее широко изученными электролитами среди других ионных жидкостей. В качестве матриц в электролитных мембранах широко применяются полимеры PVdF-HFP и PBI благодаря своей высокой химической, термической и механической стабильности. Более 30% публикаций в приведенной выше выборке в Scopus посвящено изучению мембран на основе именно этих полимеров. Выбор алкил-аммониевых и алкилимидазолиевых ионных жидкостей обусловлен тем, что их свойства являются наиболее широко изученными среди других ионных жидкостей.

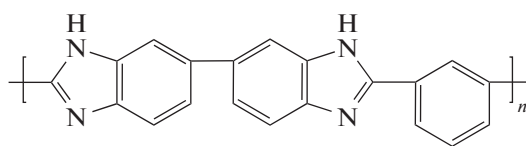
В настоящей работе рассмотрены различные типы полимерных электролитов на основе ионных жидкостей, различающихся составом и областями применения: полимер + ионная жидкость, полимер + ионная жидкость + кислота, полимер + ионная жидкость + соль лития/натрия, а также рассмотрено влияние различных наполнителей на свойства указанных выше полимерных электролитов.

Полимерные электролиты на основе полибензимидазола

Основной областью применения полимерных электролитов, в которых в качестве полимерной матрицы используются полибензимидазолы ([поли(2,2'-(1,3-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)] — *meta*-PBI, [поли(2,2'-(1,4-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)] — *para*-PBI, [поли(2, 5-бензимидазол)] — *AB*-PBI, [PBI на основе пиридина] PPBI, [поли-(2,2'-(2,5-дигидрокси-1,4-фенилен)-5,5'-бибензимидазол)] — 2ОН-PBI и другие), является топливный элемент (топливная ячейка).

Наиболее широко исследованными полибензимидазолами являются *meta*-PBI и *AB*-PBI, первому из которых посвящен данный обзор.

Поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол) представляет собой ароматический гетероциклический полимер



Полибензимидазол имеет жесткую стержнеподобную молекулярную структуру с обширными Н-связями между молекулярными цепями и π - π -укладкой, что ограничивает его растворение во многих органических растворителях. Он отличается высокой химической и термической (до 310°C) стабильностью, обладает отличными механическими свойствами, хорошей влагоотдачей

и термоокислительной стабильностью (выше 80°C). В табл. 1 приведены состав и некоторые характеристики полимерных электролитов на основе полибензимидазола и ионной жидкости.

В работах [68–71, 104–106] обобщены последние достижения в области применения композиционных мембран на основе полибензимидазола в высокотемпературных топливных элементах.

Полимерный электролит (полибензимидазол–ионная жидкость)–кислота

Чистый полибензимидазол имеет низкую протонную проводимость (10^{-9} мСм/см), поэтому для достижения высокой электропроводности его допируют кислотой. В полибензимидазоле, допированном кислотами, перенос протона происходит в основном по механизму Гротгуса через протяженную сеть водородных связей. Этот механизм обеспечивает протонную проводимость в отсутствие увлажнения. Полибензимидазол может быть допирован множеством различных неорганических кислот, однако наиболее часто используется фосфорная кислота из-за ее хорошей термической стабильности и низкого давления паров [105, 107–114]. Электропроводность PBI-мембраны, допированной фосфорной кислотой, зависит от температуры, уровня допирования и может достигать 140 мСм/см при 160°C [115]. Однако пиролиз фосфорной кислоты при температурах выше 90°C, коррозия катализатора, вымывание кислоты и ухудшение механических свойств в процессе эксплуатации приводит к снижению электропроводности мембран. Для улучшения механических свойств и повышения электропроводности мембраны PBI–H₃PO₄ полимерную матрицу допируют ионной жидкостью. Если ионная жидкость является протонной, она может также участвовать в процессе переноса протона. Так, в работе [88] была получена полимерная композиционная мембрана PBI–DEMA/TFSI с мольным соотношением ионная жидкость : полибензимидазол, равным 1 и 2, в которую в дальнейшем была инкорпорирована H₃PO₄. Ионная жидкость в полученных мембранах действует как пластификатор, делая их более гибкими, а также препятствует процессу вымывания кислоты из мембраны. Для проверки эффективности работы полученных мембран в топливной ячейке проведено их тестирование в собранном мембранном электродном ансамбле. Максимальная удельная мощность была получена при 200°C и достигала 0.32 Вт/см² при 900 мА/см².

В работе [100] аналогичным образом были получены мембраны (PBI–ионная жидкость)–H₃PO₄, где в качестве ионной жидкости выступали соли с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm) и анионами различных кислот, а содержание ион-

Таблица 1. Состав мембран на основе PBI, относительная влажность RH , удельная электропроводность κ и температура декомпозиции T_{dec}

Мембрана	RH , %	T , °C	κ , мСм/см	T_{dec} , °C	Применение	Литература
Полимер + ионная жидкость (мас. %)						
PBI–DEMA/TfO (1, 2, 3, 4) ^a	10–40	60–90	0.1 (80°C)	435	Топливная ячейка	[85]
PBI–DEMA/TfO (37.5–60%)	АН	100–250	108.9(250°C)	310	То же	[86]
PBI–DEMA/TfO (33–83%)	АН	40–160	20.73 (160°C)	230	«	[87]
PBI–DEMA/TFSI (1, 2) ^a	АН	80–180	0.3 (180°C)	250	«	[88]
PBI–DEA/HSO ₄ (3–12) ^a	0–16	25–200	30 (160°C)*	200	«	[89]
PBI–SEMA/TfO (1.5) ^a	30	100	2.68	380	«	[90]
PBI–MIm/TFSI (37.5–60%)	АН	100–250	45 (250°C)*	335	«	[86]
PBI–EMIm/TfO (37.5–60%)	АН	100–250	46 (250°C)*	336	«	[86]
PBI–BIm/TfO (1.35, 2.2, 3.2) ^a	АН	30–145	1.55 (145°C)	180	«	[91]
PBI–OHMIm/TFSI (37.5–60%)	АН	100–250	50 (250°C)*	383	«	[86]
PBI–BMIm/Cl (5%)	9**	20–200	0.1 (160°C)	300	Электропроводящая мембрана	[92]
PBI–BMIm/BF ₄ (5%)	7**	20–200	2×10^{-3} (200°C)	300		[92]
PBI–BMIm/TFSI (5%)	9**	20–200	0.65 (160°C)	300		[92]
PBI–BMIm/NCS (5%)	8**	20–200	3×10^{-4} (200°C)	300	«	[92]
PBI–HMIm/TfO (2, 3, 4) ^a	АН	80–250	16 (250°C)	348	Топливная ячейка	[93]
PBI–MIm/TFSI (N)	АН	130–190	1.86 (190°C)	300	То же	[94]
(PBI/ETS)–MIm/TFSI (73%)	АН	20–200	0.15 (180°C)		«	[95]
(PBI+SPEEK)–TESPA/HSO ₄ (2.5, 5%)	60–100	25, 80	101 (80°C)	290	«	[96]
(PBI+SPEEK)–BIm/HSO ₄ (2.5, 5%)	60–100	25, 80	94 (80°C)	355	«	[96]
(PBI–O–Ph)–EIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	5 (160°C)*		«	[97]
(PBI–O–Ph)–BMIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	2.35 (140°C)*		«	[97]
Полимер + ионная жидкость + кислота						
[PBI–DEMA/TFSI (1, 2)] ^a –H ₃ PO ₄ (1–9) ^a	5	80–180	60 (180°C)	200	Топливная ячейка	[88]
[PBI–MDA (0–2%)]–Pr(MIm) ₂ Br ₂ (4.5%)–H ₃ PO ₄ (11–15%)	АН	25–180	224 (180°C)	180	То же	[98]
[pPBI–MsMIm/Cl (5–20%)]–H ₃ PO ₄ (N)	АН	110–170	103 (170°C)	250	«	[99]
[PBI–BMIm/Cl (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	26 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI–BMIm/Br (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	58 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI–BMIm/I (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	68 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI–BMIm/BF ₄ (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	94 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI–BMIm/PF ₆ (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	23 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI–BMIm/NCS (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	26 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI–BMIm/TFSI (5%)]–H ₃ PO ₄ (60%)	АН	0–200	65 (200°C)	180–210	«	[100]
[PBI/IPTS–BMIm/H ₂ PO ₄ (3–10%)]–H ₃ PO ₄ (8–10) ^a	АН	100–170	133 (160°C)	160–250	«	[101]
PBI–ApMIm/Br–GO (5)–H ₃ PO ₄ (2, 3.5) ^a	АН	100–180	35 (175°C)	N	«	[102]

Таблица 1. Продолжение

Мембрана	RH , %	T , °C	κ , мСм/см	T_{dec} , °C	Применение	Литература
PBI-[NH ₄ BEA+MtOHTMA/(CH ₃) ₂ PO ₄ (29%)](3, 10, 20%)—H ₃ PO ₄ (3.1, 3.4, 5.9) ^a	100, 0.05**	RT–200	65 (100°C) 5 (100°C)	20–200	«	[103]
PBI-[NH ₄ BEA+DMEtOHA/TFSI (5%)](3, 10, 20%)—H ₃ PO ₄ (1.6, 3.4, 5.9) ^a	100, 0.05**	RT–200	61 (100°C) 0.15 (100°C)	20–200	«	[103]
PBI-[NaY+DMEtOHA/TFSI (17%)] (3, 10, 20%)—H ₃ PO ₄ (8.5, 8.9, 12.1) ^a	100, 0.05**	RT–200	34 (100°C) 6(100°C)	20–200	«	[103]
PBI-[NaY+MIm/TFSI (19%)] (3, 10, 20%)—H ₃ PO ₄ (4.6, 8.7, 12.0) ^a	0.05**	RT–200	32 (150°C)	20–200	«	[103]
(PBI/ETS)—MIm/TFSI (35%)—H ₃ PO ₄ (40%)	АН	20–200	10 (170°C)	20–200	«	[95]

Примечание. RT — комнатная температура, АН — безводные условия, ГН — полностью увлажненные условия.

^a Число молей ионная жидкость—кислота на 1 моль повторяющихся звеньев PBI.

N — не указано.

* Значение взято из графика.

**Поглощение, %.

ной жидкости в мембране составляло 5 мас. %. Проведен анализ влияния аниона (Cl, Br, I, NCS, TFSI, PF₆, BF₄) на структуру, морфологию, термическую, окислительную и механическую стабильность, протонную проводимость мембран. Все мембраны (PBI—ионная жидкость)—H₃PO₄ демонстрировали увеличение термической, окислительной и механической стабильности по сравнению с мембраной PBI—H₃PO₄. При этом электропроводность мембран, содержащих 5 мас. % BMIm/Cl и BMIm/I, была ниже электропроводности мембраны PBI—H₃PO₄, а электропроводность мембран, содержащих другие изученные соли, была выше электропроводности мембраны, допированной только фосфорной кислотой.

Сравнение мембран (PBI—ионная жидкость)—H₃PO₄, содержащих дикатионные (*бис*-(трифторметилсульфонил)имид 1,3-ди(3-метилимидазолий) пропан, *бис*-(гексафторфосфат) 1,6-ди(3-метилимидазолий) гексан) и монокатионные (*бис*-(трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия) ионные жидкости, проведено в работах [116, 117]. Все мембраны, содержащие как дикатионные, так и монокатионные ионные жидкости, являются термически более стабильными и имеют электропроводность выше, чем у мембраны PBI—H₃PO₄, при этом электропроводность мембран с дикатионными ионными жидкостями выше, чем с монокатионными ионными жидкостями. Проведенное тестирование мембран, содержащих ионную жидкость, в мембранном электродном ансамбле показало, что они превосходят по производительности мембраны PBI—H₃PO₄. Это главным образом связано с более высокой

электропроводностью мембран (PBI—ионная жидкость)—H₃PO₄, а также пластифицирующим эффектом ионных жидкостей, в результате которого улучшается контакт мембраны с катодом и анодом.

В ряде работ для улучшения свойств протонпроводящих мембран использовали модифицированный полибензимидазол или неорганический наполнитель, функционализированный ионной жидкостью. В работе [101] для предотвращения утечки дигидрофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/H₂PO₄) и H₃PO₄ из композитной мембраны (PBI—ионная жидкость)—H₃PO₄ и улучшения ее механических свойств была проведена модификация полибензимидазола. Для этого сначала был получен полибензимидазол, содержащий гидроксильные группы, который в дальнейшем взаимодействовал с изоцианатом 3-(триэтоксисилил) пропила (IPTS). Мембраны, полученные из такого модифицированного PBI (сPBI на рис. 2), имели клеточную поперечно-сшитую (cage-like cross-linked) структуру, образованную в результате реакции гидролиза за счет Si—O—Si сшивания. При одних и тех же условиях электропроводность мембран, содержащих BMIm/H₂PO₄ (5, 8, 10 мас. %), была выше электропроводности мембран PBI—H₃PO₄. В мембранах (PBI—ионная жидкость)—H₃PO₄ возможны два пути переноса протона: первый — это прыжки протонов между молекулами H₃PO₄ и имидазольными кольцами PBI (синий путь на рис. 2), второй — перенос протонов между молекулами H₃PO₄, BMIm/H₂PO₄ и имидазольными кольцами PBI (розовый путь на рис. 2). Захваченная в клетку ионная жидкость не только способствовала по-

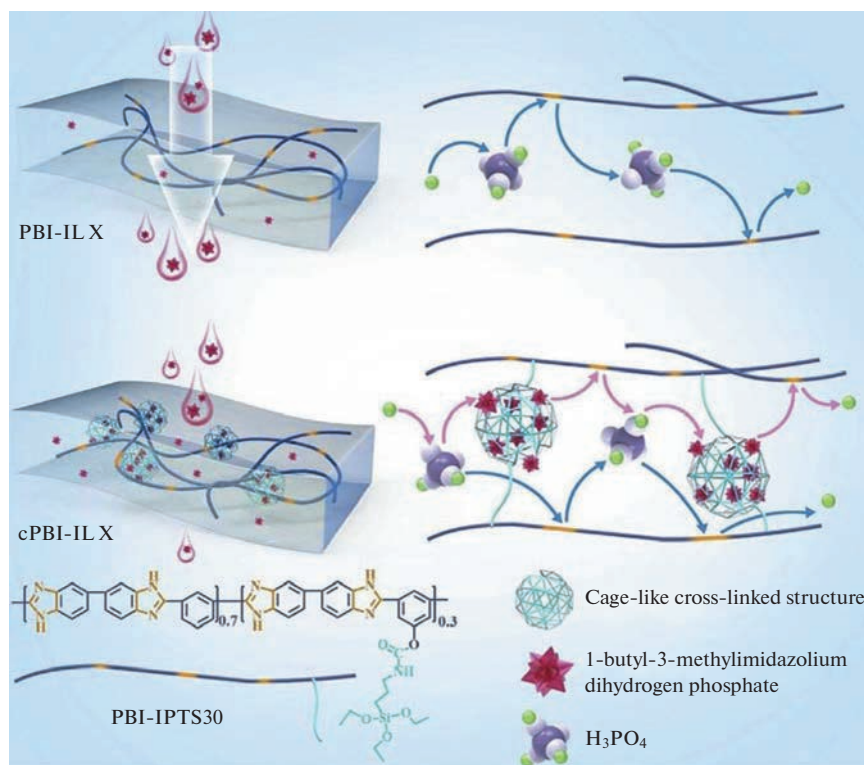


Рис. 2. Возможные пути переноса протона в мембранах. Взято из работы [101].

глощению H_3PO_4 , но и служила акцептором протонов, сокращая расстояние передачи протонов и тем самым ускоряя протонную проводимость.

В работе [95] при изготовлении мембраны также использовался модифицированный полибензимидазол. Сначала готовили пористую PBI-мембрану, затем путем связывания гидроксильных групп титаносиликатного микропористого материала ETS-10 и аминогрупп полибензимидазол “пришивали” ETS-10 к полибензимидазолу. При проведении этой реакции использовали функционализированный ETS-10, который был получен взаимодействием с 3-(2,3-эпоксипропоксипропил)триметоксисиланом. Большое внимание в работе уделено влиянию последовательности стадий функционализации полибензимидазола, а также допирования фосфорной кислотой и ионной жидкостью (MIm/TFSI) в полученную мембрану на ее электропроводящие свойства. Гидрофильный характер MIm/TFSI обеспечивает абсорбцию воды из газовой фазы, задерживает олигомеризацию фосфорной кислоты и изменяет профиль проводимости при температурах выше 160°C . ETS-10, ковалентно связанный с полибензимидазолом, предотвращает вытекание протонного проводника из мембраны и в то же время предотвращает перетекание топлива H_2 и метанола.

В работе [103] ионная жидкость (диметилфосфат 2-гидрометил триметиламмония, бис-(трифторметилсульфонил)имид N,N-диметил-N-(2-гидроксиэтил) аммония и 1-Н-3-метилимидазолия) были инкорпорированы в цеолиты (NH_4BEA и NaY) и изучено их влияние на степень допирования PBI-мембран фосфорной кислотой, их морфологические, физико-химические и электрохимические свойства. Среди испытанных мембран лучшими электролитами являются мембраны, содержащие MIm/TFSI- NaY . Проводимость и селективность транспорта H^+/H_2 мембран PBI-[NaY -MIm/TFSI]- H_3PO_4 превосходят аналогичные характеристики мембран PBI- H_3PO_4 и PBI- NaY - H_3PO_4 . Полученный результат авторы связывают с присутствием на поверхности NaY катионов MIm и анионов TFSI, которые способны к кислотно-основным взаимодействиям с компонентами системы PBI- H_3PO_4 и участвуют в процессе переноса протона по механизму Гротгуса. Полученная мембрана также показала хорошую работоспособность при тестировании в мембранном электродном ансамбле.

В работе [102] была получена композитная мембрана, в которой в качестве наполнителя использовался функционализированный ионной жидкостью оксид графена (ILGO). Мембрана (PBI-ILGO)- H_3PO_4 имеет высокие значения электропроводности при низком содержании

фосфорной кислоты, что предотвращает ее утечку и способствует использованию мембраны в топливных элементах. Топливный элемент с мембраной (PBI–ILGO)–H₃PO₄ имеет максимальную удельную мощность 320 мВт/см² при 175°C, что выше, чем удельная мощность топливного элемента с мембраной PBI–H₃PO₄.

В работе [99] была разработана мембрана (PBI–ионная жидкость)–H₃PO₄ для гибкого суперконденсатора, в которой использовался пористый полибензимидазол и хлорид (1–(3–триметоксисилилпропил)–3–метилимидазолия (MsMIm/Cl). Ионная жидкость в полимерной матрице (PBI–ионная жидкость) подвергалась гидролизу с образованием связей Si–O–Si. Электропроводность композитной мембраны достигает 103 мСм/см при 170°C, и она обладает хорошими механическими свойствами и термической стабильностью. Высокое значение электропроводности обусловлено пористой структурой полимерной матрицы, что позволяет поглощать больше H₃PO₄. Ионная жидкость также выступает как переносчик протонов, что приводит к эффективному увеличению протонной проводимости. Приготовленный суперконденсатор с такой мембраной сохраняет стабильные электрохимические характеристики в условиях изгиба, и его удельная емкость достигает 85.5 Ф/г при 120°C, что в 3 раза выше, чем при комнатной температуре.

Подводя итог сказанному выше, можно отметить, что введение ионной жидкости в полимерную мембрану PBI–кислота позволяет не только улучшить механические свойства мембран, но и повышает термическую стабильность и электропроводность, значение которой достигает 10^{–1} См/см.

Полимерный электролит (PBI–ионная жидкость)

Перспективы использования протонных ионных жидкостей в качестве донора протонов в протонпроводящих мембранах обсуждается в ряде работ [62, 69, 71, 85, 86, 91].

Наиболее изученной протонной ионной жидкостью, используемой для приготовления мембран на основе PBI, является коммерчески доступный трифлат диэтилметиламмония (DEMA/TfO). В работе [85] были получены мембраны PBI–DEMA/TfO, содержащие от 1 до 4 моль DEMA/TfO на повторяющееся звено PBI. На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии обнаружено слабое взаимодействие катионов и анионов DEMA/TfO с имидазольными фрагментами PBI. В публикации также достаточно подробно обсуждается термическая стабильность мембран. Потерю массы на кривых ТГА при 250°C авторы связывают с потерей избытка (свободного) DEMA/TfO и диэтил-

метиламина за счет протонирования PBI с образованием (PBI–H₂⁺)_x · (CF₃SO₃[–])_{2x}, при 380°C с потерей TfOH за счет разложения (PBI–H₂⁺)_x · (CF₃SO₃[–])_{2x} и, наконец, при 500°C с полным разложением PBI с образованием CO₂, N₂, углеводородов и остатков, богатых углеродом. В работе изучено влияние остаточной воды, которая может накапливаться в процессе работы топливной ячейки. Было показано, что при увеличении относительной влажности с 10 до 40% электропроводность мембраны PBI–DEMA/TfO увеличивается на порядок.

С использованием модельной системы, состоящей из смеси DEMA/TfO и мономера бензимидазола (BIm вместо полимера PBI), изучен механизм переноса протонов методами ЯМР ¹H и ЯМР с импульсным градиентом поля. При отсутствии воды наблюдается быстрый процесс протонного обмена между NH_{DEMA}⁺ и NH_{BIm}. В присутствии воды в модельной системе проводимость осуществляется по кооперативному механизму, в котором участвуют все виды частиц NH_{DEMA}⁺, NH_{BIm}, H₂O, что приводит к повышению скорости совместного переноса протона. На основании полученных данных предложена модель процессов переноса протонов в мембране PBI–DEMA/TfO (рис. 3).

Мембраны для H₂/Cl₂ топливных ячеек на основе PBI, допированные DEMA/TfO, были изучены также в работе [87]. Содержание ионной жидкости в мембране изменялось от 33 до 83%. На основании ИК-спектров сделан вывод, что при увеличении концентрации DEMA/TfO происходит взаимодействие между C=N PBI и N–H аммонийного катиона, в результате чего протонируется имидная группа имидазола. На термограммах ДСК мембран, содержащих менее 67% DEMA/TfO, эндотермических пиков, связанных с плавлением свободной DEMA/TfO, не наблюдается. Однако дальнейшее повышение содержания DEMA/TfO показывает, что небольшое количество свободной ионной жидкости присутствует в структуре PBI–мембраны. Мембраны с высоким содержанием DEMA/TfO имеют электропроводность, которая достигает >10^{–3} См см^{–1} при 40°C. Такие высокие значения электропроводности авторы связывают как с увеличением ионной подвижности, так и с образованием хорошо развитых ионных каналов. Низкие значения энергии активации электропроводности (ΔG_{ак}[‡]) 14–27 кДж/моль указывают на то, что в этих мембранах доминирует гротгусовский механизм протонного переноса. В то же время при высокой концентрации ионной жидкости в мембране, когда существует свободная DEMA/TfO, перенос протона может осуществляться также и

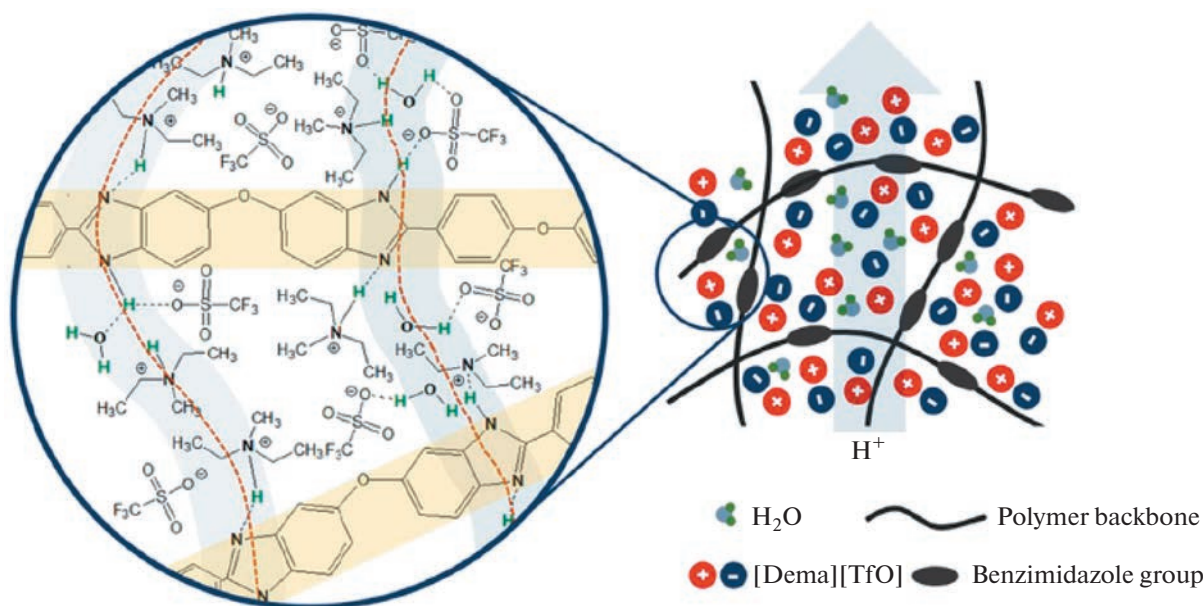


Рис. 3. Транспорт протона в мембране PBI–DEMA/TfO. Взято из работы [85].

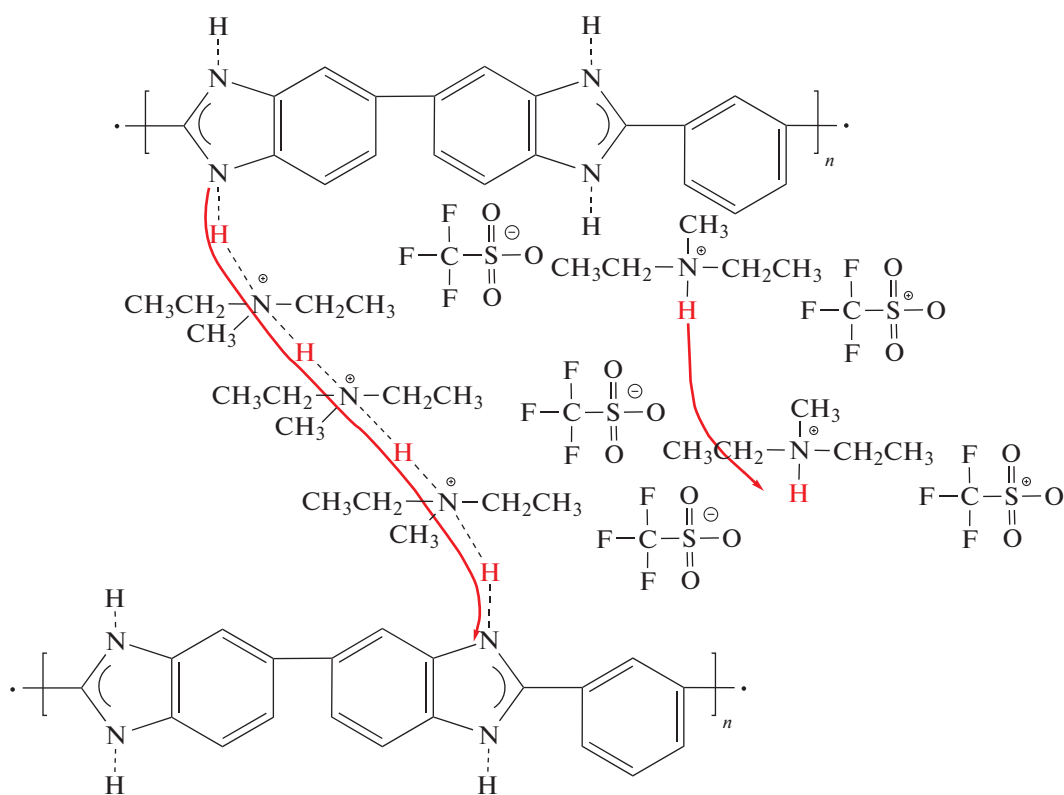


Рис. 4. Гипотеза ионной электропроводности в мембране PBI–DEMA/TfO. Взято из [87].

по транспортному механизму. На рис. 4 приведена предложенная гипотеза ионной электропроводности. H_2/Cl_2 топливная ячейка с мембраной PBI–DEMA/TfO, содержащей 83% DEMA/TfO, дает удельную мощность 26.50 и 29.64 мВт/см² при 120 и 140°C.

В работе [86] были изучены мембраны, полученные на основе PBI и нескольких ионных жидкостей: трифторметансульфоната диэтилметил-аммония (DEMA/TfO), трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/TfO), бис-(трифторметансульфонил)имида 1-метилимида-

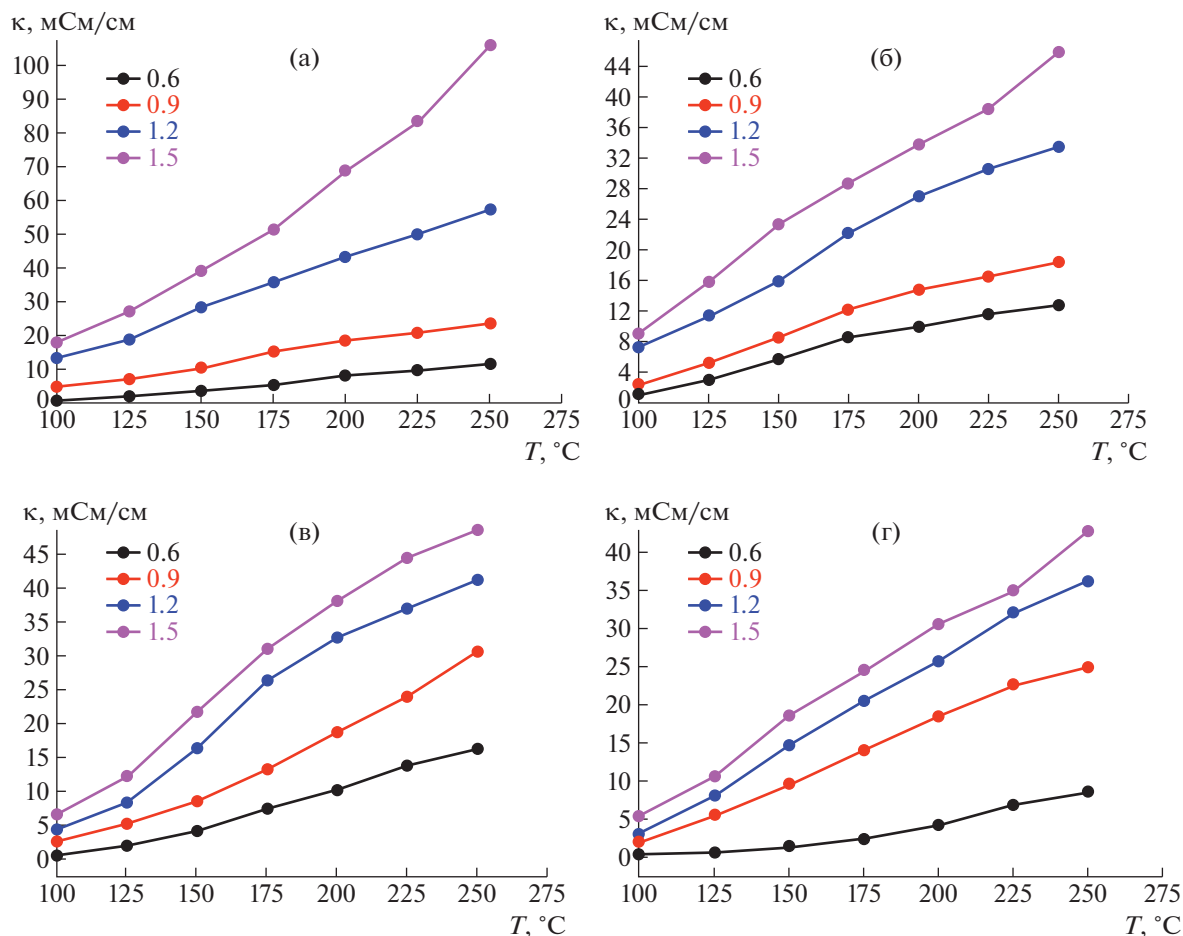


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности безводных мембран PBI—ионная жидкость с различным содержанием ионной жидкости: а — DEMA/TfO, б — EMIm/TfO, в — OHEMIm/TFSI, г — MIm/TFSI. Массовое соотношение PBI : ионная жидкость = 1.0 : 0.6, 1.0 : 0.9, 1.0 : 1.2, 1.0 : 1.5. Взято из работы [86].

золия (MIm/TFSI), бис-(трифторметансульфонил)имида 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия (OHEMIm/TFSI). Качественный анализ химической структуры мембран на основе ИК-спектров показал, что DEMA/TfO, MIm/TFSI и OHEMIm/TFSI образуют водородную связь с полимером, в то время как EMIm/TfO физически адсорбируется на PBI и не образует Н-связей. Зависимость электропроводности изученных в работе [86] мембран различного состава при 100–250°C приведена на рис. 5.

Рассчитанные значения энергии активации электропроводности лежат в пределах от 16.0 до 26.8 кДж/моль, на основании чего авторы сделали заключение, что перенос протона осуществляется по механизму Гроттуса, при котором $\Delta G_{\text{H}}^{\ddagger}$ находится в пределах 14–40 кДж/моль.

Мембраны на основе PBI, допированного методом набухания сильнокислотной протонной ионной жидкостью трифторметансульфонатом 2-сульфоэтилметиламмония (SEMA/TfO), изуче-

ны в работе [90]. В результате взаимодействия кислотного катиона ионной жидкости с основными группами полимера происходит их протонирование с образованием нейтральной молекулы N-метилтаурина. Кроме того, наблюдается быстрый протонный обмен между кислотным катионом SEMA и молекулами воды. В результате протонная проводимость осуществляется как по транспортному механизму катионом протонной ионной жидкости и H_3O^+ , так и по кооперативному механизму с участием обоих видов ионов. При этом электропроводность полученных мембран довольно слабая, что объясняется низким уровнем допирования полимера. Степень поглощения полимерной ионной жидкостью полибензимидазолом методом набухания зависит от кислотности катиона: чем ниже кислотность катиона, тем меньше степень набухания. Несмотря на некоторые особенности таких мембран авторы считают, что протонные ионные жидкости с высокой кислотностью по Бренстеду являются

многообещающими кандидатами для использования в качестве неводных электролитов.

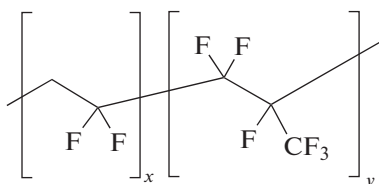
В работе [92] обсуждается влияние природы аниона (Cl, NCS, TFSI, BF₄) в ионной жидкости с катионом BMIm на электропроводность полимерной мембраны PBI—ионная жидкость. Величины энергии активации электропроводности в зависимости от аниона лежат в такой последовательности $\Delta G_k^\ddagger(\text{TFSI}) < \Delta G_k^\ddagger(\text{Cl}) < \Delta G_k^\ddagger(\text{BF}_4) < \Delta G_k^\ddagger(\text{NCS})$. Они находятся в диапазоне 65–84 кДж/моль, что позволяет сделать предположение о транспортном механизме ионного переноса.

Протонпроводящие мембраны PBI—BIm/TfO с различным молярным соотношением ИЖ и единичных звеньев полимера (1.35/1, 2.2/1, 3.2/1) были получены в [91]. Изучено их фазовое поведение, термическая и электрохимическая стабильность, измерена удельная электропроводность в широком температурном интервале. Проведенное ДСК-исследование в диапазоне –80...+150°C показало, что никаких фазовых переходов, которые характерны для чистой BIm/TfO, в мембране не наблюдается. Электропроводность мембран растет с увеличением содержания в них ионной жидкости, но остается ниже электропроводности чистого трифторметансульфоната N-бутилимидазолия.

Подводя итог сказанному выше, можно отметить следующее. Поскольку значения удельной электропроводности полимерных протонпроводящих мембран выше 10^{-2} См/см считается достаточной для использования в топливном элементе [118], анализ величин электропроводности мембран PBI—ионная жидкость (табл. 1) показывает, что такие мембраны могут составить серьезную конкуренцию мембранам Нафион. Использование протонной ионной жидкости в PBI-мембране как протонного проводника позволяет существенно расширить температурный интервал работы топливного элемента в высокотемпературную область по сравнению с мембранами PBI—кислота.

Полимерные электролиты на основе поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена)

Сополимер поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен)



является распространенным фторированным сополимером, который широко применяется в качестве полимерной матрицы благодаря своей вы-

сокой термической и химической стойкости, гидрофобности, способности хорошо удерживать жидкие электролиты в мембранах на его основе.

PVdF—HFP имеет полукристаллическую структуру, т.е. представляет смесь аморфных и кристаллических областей. Кристаллические звенья винилиденфторида обеспечивают структурную целостность, поддерживающую образование самостоятельной пленки, а звенья аморфного гексафторпропиленов помогают улавливать большое количество ионных частиц. Группа (–C–F), присутствующая в PVdF—HFP, действует как электроноакцепторная группа, обеспечивающая анодную стабильность. Сополимер PVdF—HFP также показывает высокую растворимость в органических растворителях, что имеет большое значение при изготовлении мембран методом отливки из раствора. В табл. 2 приведены литературные данные по составу и некоторым свойствам полимерных электролитов на основе PVdF—HFP и ионной жидкости.

Среди электрохимических устройств полимерный электролит (PVdF—HFP)—ионная жидкость наиболее широко применяется в конденсаторах, а также при изготовлении полимерных электролитных мембран для батареек/аккумуляторов, где ионная жидкость часто используется в качестве растворителя для солей лития/натрия.

В многочисленных работах [2, 119, 123, 129, 135, 139, 141, 142, 144, 145, 151, 170, 175] было показано, что в результате взаимодействия ионной жидкости с полярными –CF₃-группами PVdF—HFP происходят значительные конформационные изменения в полимере, приводящие к снижению степени его кристалличности и, как следствие, к росту электропроводности. Так, в работе [2] была выявлена корреляция между изменением проводимости и степенью кристалличности PVdF—HFP в зависимости от концентрации бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/Br) (рис. 6).

Полимерный электролит (PVdF—HFP)—ионная жидкость

Поскольку основной областью применения полимерного электролита (PVdF—HFP)—ионная жидкость являются суперконденсаторы, в таких электролитах чаще всего используется апротонная ионная жидкость.

Во многих работах было показано, что с увеличением концентрации ионной жидкости электропроводность полимерного электролита (PVdF—HFP)—ионная жидкость растет, достигая определенного предела, а при дальнейшем повышении концентрации ионной жидкости может уменьшаться. В работе [134] было показано, что с увеличением содержания BMIm/I проводимость полимерного электролита (PVdF—HFP)—ионная

Таблица 2. Состав мембран на основе PVdF–HFP, относительная влажность RH , удельная электропроводность κ и температура декомпозиции T_{dec}

Мембрана	RH , %	T , °C	κ , мСм/см	T_{dec} , °C	Применение	Литература
Полимер + ионная жидкость (мас. %)						
(PVdF-HFP)–EMIIm/BF ₄ (75%)	N	–60–40	16.8 (30°C)		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[119]
[(PVdF-HFP)–EMIIm/BF ₄ (75%)] + ZnO (5%)	N	–60–40	2.57 (30°C)		То же	[119]
[(PVdF-HFP)–EMIIm/BF ₄ (75%)] + TiO ₂ (5%)	N	–60–40	3.75 (30°C)		«	[119]
(PVdF-HFP)–EMIIm/BF ₄ (75%)	N	25–65	8.6 (RT)		Суперконденсатор	[120]
(PVdF-HFP)–EMIIm/BF ₄ (90%)	N	RT	25		Микросуперконденса- тор	[121]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/BF ₄ (80%)	AH	–30–80	1.79 (20°C)	250–350	Суперконденсатор	[122]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/BF ₄ (25–75%)– SN (25–75%)	AH	–30–80	6.4 (20°C)	250–350	«	[122]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (85%)	AH	RT	3.3	350	«	[123]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (96%)	>50 ppm	25–100	8.6 (25°C)		«	[124]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (75%)	N	25	0.95	333	«	[125]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (75%)– LASGP (9%)	N	25	5.22	346	«	[125]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (83%)	AH	RT	11	300	«	[126]
[(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (83%)]– GO (1%)	AH	RT	25	300	«	[126]
[(PVdF-HFP)/TAIC (5%)]– EMIIm/TFSI (75%)	N	RT	1.4	420	Электрохимическое устройство	[127]
(PVdF-HFP)/P(MMA-co-BMA)– EMIIm/TFSI (70%)	N	–40–80	1.02 (RT)	300	То же	[3]
[(PVdF-HFP)–GNSs (0.03–0.3%)]– EMIIm/TFSI (80%)	N	RT	6.7	400	Суперконденсатор	[128]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TCM (9–82%)	N	RT	37.6	261	Электрохимическое устройство	[129]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TfO (80%)	N	20–100	5.2 (RT)		Натрий-серная бата- рея	[130]
(PVdF-HFP)–EIIm/TfO (60%)	0–22	20–160	85 (90°C, RH)* 5 (140°C, AH)*		Топливная ячейка	[131]
(PVdF-HFP)–EMIIm/TCB (80%)	AH	20–90	9 (RT)	310	Суперконденсатор	[132]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	19 (160°C)		Топливная ячейка	[90]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/TfO (60%)	0–22	20–160	18 (140°C, RH)* 17 (160°C, AH)*		То же	[131]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/TFSI (20–80%)	AH	30–160	0.66 (RT)	300–350	Перезаряжаемая батарея	[133]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/I (2–5) ^a	N	RT	4		Суперконденсатор	[134]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/Br (10–50%)	N	25–90	6.3 (RT)	235–325	Электрохимическое устройство	[2]
(PVdF-HFP)–BIMIIm/NCS (40%)	N	25–100	0.15 (RT)		Литий-ионная батарея	[135]

Таблица 2. Продолжение

Мембрана	RH , %	T , °C	κ , мСм/см	T_{dec} , °C	Применение	Литература
(PVdF-HFP)–BmIm/Cl (50–80%)	N	30–90	4.1 (30°C) 15 (90°C)	300–400	Электрохимический двуслойный конденса- тор	[136]
[(PVdF-HFP)+PVP]–BmIm/HSO ₄ (50–70%)	60	30–130	3.9 (30°C)		Топливная ячейка	[137]
(PVdF-HFP)–BmIm/Cl (60%)–(1M TetEA/BF ₄ в EC/PC(1:1)) (20%)	N	30–100	8.9 (30°C)		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[138]
(PVdF-HFP)–BmIm/BF ₄ (10–90%)	N	30–90	5.9 (30°C)		Электрохимическое устройство	[139]
[(PVdF-HFP)–BmIm/I (4) ^a] + CNTs (1×10^{-3} – 4×10^{-3}) ^a	N	RT	17.6		Суперконденсатор	[134]
(PVdF-HFP)–EIm/TfO (40, 50, 70%)	N	25–160	9.5 (100°C)		Топливная ячейка	[97]
(PVdF-HFP)–EIm/Br (10–80%)	N	RT	4.82		Суперконденсатор	[140]
(PVdF-HFP)–AEIm/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.052		Электрохимический двухслойный конденса- сатор	[141]
(PVdF-HFP)–AMIm/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.029		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[141]
(PVdF-HFP)–AMEtIm/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.039		То же	[141]
(PVdF-HFP)–DMEA/TFA (0.005) ^b	АН	50, 100	2.1 (50°C)	190	Электрохимическое устройство	[142]
(PVdF-HFP)–DEA/TFA (0.005) ^b	АН	50, 100	2.97 (50°C)	212	То же	[142]
(PVdF-HFP)–TEA/TFA (0.005) ^b	АН	50, 100	1.76 (50°C)	186	«	[142]
(PVdF-HFP)–TEOA/TFA (0.005) ^b	АН	50, 100	1.02 (50°C)	203	«	[142]
(PVdF-HFP)–DIPEA/TFA (0.005) ^b	АН	50, 100	1.68 (100°C)	194	«	[142]
(PVdF-HFP)–TBA/TFA (0.005) ^b	АН	50, 100	0.36 (50°C)		«	[142]
(PVdF-HFP)–AMEtA/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.13		Электрохимический двуслойный конденса- тор	[141]
(PVdF-HFP)–MMEtA/TFSI (33.3– 85.7%)	N	RT	0.145		То же	[141]
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/BF ₄ (48%)	N	RT	0.17		Устройства преобразо- вания энергии	[1, 143]
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/CF ₃ BF ₃ (48%)	N	RT	0.16		То же	[1, 143]
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/C ₂ F ₅ BF ₃ (48%)	N	RT	0.07		«	[1, 143]
((PVdF-HFP)+Nafion) (32%)+SWCNT (20%)–DEMMsA/TFSI (48%)	N	RT	0.11		«	[1, 143]
Полимер + ионная жидкость + кислота						
(PVdF-HFP)–DEMA/TfO (0–80%)– H ₃ PO ₄ (40%)	АН	RT	0.63	100–200	Топливная ячейка	[144]

Таблица 2. Продолжение

Мембрана	$RH, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{мСм/см}$	$T_{dec}, ^\circ\text{C}$	Применение	Литература
(PVdF-HFP)–DEMA/TfO(10–80%)– $\text{HClO}_4 \cdot \text{SiO}_2(\text{N})$	АН	RT, 100	0.6 (100 $^\circ\text{C}$)		Топливная ячейка суперконденсатор	[145]
Полимер + ионная жидкость + Li(Na) соль						
[(PVdF-HFP)–EMIm/TfO (80%)]–(0.5M Na/TfO в EMIm/TfO)	N	20–100	5.7 (RT)		Натрий-серная батарея	[130]
((PVdF-HFP)+TiO ₂)–(0.5M Na/TfO в BMIm/TfO)	АН	35–80	0.4 (RT)		«	[146]
(PVdF-HFP)–(0.5M Na/TfO в BMIm/TfO)	N	25–50	0.21 (30 $^\circ\text{C}$)	400	Натрий-ионная батарея	[147]
(PVdF-HFP)–(0.5M Na/TfO в EMIm/TfO)	N	25–50	0.25 (30 $^\circ\text{C}$)	400	«	[147]
(PVdF-HFP)–(1M Na/TFSI в BMIm/TFSI) (20–70%)	N	30–100	1.9 (30 $^\circ\text{C}$)	368–394	«	[148]
(PVdF-HFP)–[1M Na/TFSI в (EC-DEC/TEGDME/EMIm/BF ₄)] (75%)	N	30–70	4.7 (70 $^\circ\text{C}$)		«	[149]
(PVdF-HFP)–Na/NCS (30%)–EMIm/TCM (0–10%)	N	RT	0.78		Электрохимический двуслойный конденсатор	[150]
[(PVdF-HFP)+rGO-PEG-NH ₂ (0–5%)]–EMIm/TFSI (30–50%)–Li/TFSI (20%)	АН	30–100	2.1 (30 $^\circ\text{C}$)	315–342	Литий-ионная батарея	[151]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI(0–50%)–(1M Li/TFSI в DME/DOL(1:1))(40–60%)	N	25–75	0.88 (RT)	400	Перезаряжаемая литий-металлическая батарея	[152]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (33%)–Li/TFSI (23.5%)–SiO ₂ (20%)	N	25–100	0.74 (25 $^\circ\text{C}$)	300	Литий-ионная батарея	[153]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI (20%)]–EMIm/TFSI (80%)	АН	30–50	0.64 (30 $^\circ\text{C}$)	200	То же	[154]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI (20%)]–BMIm/BF ₄ (0–60%)	0.5 ppm	RT	1.7	300–400	Перезаряжаемая литий-ионная батарея	[155]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI (20%)]–BMIm/BF ₄ (0–70%)	0.5 ppm	RT	3.2	300–400	Литий-металлическая батарея	[156]
(PVdF-HFP)–(0.5M Li/TFSA в EMIm/TFSA) (90%)	0.5 ppm	10–50	1.7 (20 $^\circ\text{C}$)		Литий-ионная батарея	[157]
(PVdF-HFP)–EMIm/TFSI (20–60%)–Li/TFSI (20%)	АН	25	4.3		То же	[158]
[(PVdF-HFP)–Li/TFSI(20%)]–BMIm/TFSI(0–70%)	АН	30–160	2.07 (30 $^\circ\text{C}$)	300–350	«	[133]
(PVdF-HFP)–Li/TFSI (25.33%)–EMIm/TFSI (33–50%)	N	20–80	4.6 (30 $^\circ\text{C}$)		«	[159]
(PVdF-HFP)–BMIm/TFSI (60%)–Li/TFSI (20%)	АН	30–90	1.8 (30 $^\circ\text{C}$)		«	[160]
[(PVdF-HFP)+SiO ₂ (2%)]–BMIm/TFSI(60%)–Li/TFSI(20%)	АН	30–90	5.23 (30 $^\circ\text{C}$)		«	[160]
[(PVdF-HFP)+SiO ₂ (2.8%)]–EMIm/TFSI(55.6%)–Li/TFSI(13.9%)	АН	20–60	1.53 (20 $^\circ\text{C}$)		Суперконденсатор	[161]

Таблица 2. Продолжение

Мембрана	$RH, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{мСм/см}$	$T_{dec}, ^\circ\text{C}$	Применение	Литература
[(PVdF-HFP)+Poly(VPIM/TFSI)]–EMIIm/TFSI–Li/TFSI	N	25–85	0.92 (RT)	352	Литий-ионная батарея	[162]
[(PVdF-HFP) + SiO ₂ + Poly(VPIM/TFSI)]–EMIIm/TFSI–Li/TFSI	N	25–85	1.69 (RT)	368	То же	[162]
[(PVdF-HFP)+Poly(VPIM/TFSI)]–BIMIIm/TFSI–Li/TFSI	N	25–85	0.7 (RT)	362	«	[163]
[(PVdF-HFP)+TiO ₂](–0.1–0.5M Li/TFSI в C ₃ CNMIm/TFSI)	AH	20–70	0.3 (20°C)	200	«	[164]
[(PVdF-HFP)+Al ₂ O ₃ (1.5–1.8%)]–BIMIIm/BF ₄ (11–27%)–Li/TFSI (12–14.5%)–(PC+EC)(1:1) (30–36%)	N	25–75	5.26 (25°C)	150	«	[165]
(PVdF-HFP)–PDEIm/TFSI (60%)–(1M Li/TFSI в EC/DMC(1:1))	N	25–80	1.78 (25°C)	350	«	[166]
[(PVdF-HFP)+SiO ₂ (30%)]–[1M Li/TFSI в [EMIIm/TFSI (25–100%)+EC/DEC]	0.1	25–100	4.0 (RT)*	145–198	Литий-металлическая батарея	[167]
[(PVdF-HFP)–EMIIm/TFSI (75%)]–[1M Li/PF ₆ в EC:DEC(1:1)]	N	25	14.8		Суперконденсатор	[125]
[(PVdF-HFP)–LASGP (9%)]–EMIIm/TFSI (75%)]–[1M Li/PF ₆ в EC:DEC(1:1)]	N	25	78		«	[125]
[(PVdF-HFP)–Li/BF ₄ (15%)]–BIMIIm/BF ₄ (5–20%)	N	30–90	0.02 (RT)		Литий-ионная батарея	[168]
(PVdF-HFP)–(0.3M Li/BF ₄ в BIMIIm/BF ₄) (20–80%)	AH	30–160	5 (30°C)*	300–380	Электрохимическое устройство	[169]
[(PVdF-HFP)+SiO ₂](–0.3M Li/TfO в EMIIm/TfO)(50–65%)	AH	–30–80	3 (30°C)	320–330	Литий-ионная батарея	[170]
(PVdF-HFP)–(0.3M Li/TfO в EMIIm/TfO) (80%)	N	25–85	4.5 (RT)		Суперконденсатор	[171]
(PVdF-HFP)–(0.3M Li/TfO в EMIIm/TfO) (65%)–EC/PC(1:1) (15%)	N	25–85	8 (RT)		«	[171]
(PVdF-HFP)–(1M Li/NfO в EMIIm/NfO) (60–80%)	AH	–50–100	3.09 (30°C)	330	Литий-ионная батарея	[172]
(PVdF-HFP)–(1M Li/NfO в BIMIIm/NfO) (60–80%)	AH	–50–100	26.1 (100°C)	336	Перезаряжаемая литий-ионная батарея	[173]
(PVdF-HFP)–EMIIm/DCA (60%)–LiClO ₄ (10%)	N	RT	0.6	300	Литий-ионная батарея	[174]

Примечание. RT – комнатная температура, AH – безводные условия, FH – полностью увлажненные условия.

^a Число молей ионная жидкость–кислота на 1 моль повторяющихся звеньев PVI.

^b Число молей ионной жидкости на 1 грамм полимера/сополимера.

N – не указано.

*Значение взято из графика.

**Поглощение, %.

жидкость возрастает за счет увеличения числа ионных частиц, достигая значения 3.9 мСм/см при массовом соотношении BIMIIm/I : (PVdF-HFP),

равном 4 : 1. Однако дальнейший рост ионной жидкости приводит к уменьшению ионной проводимости из-за ионной агрегации (рис. 7а).

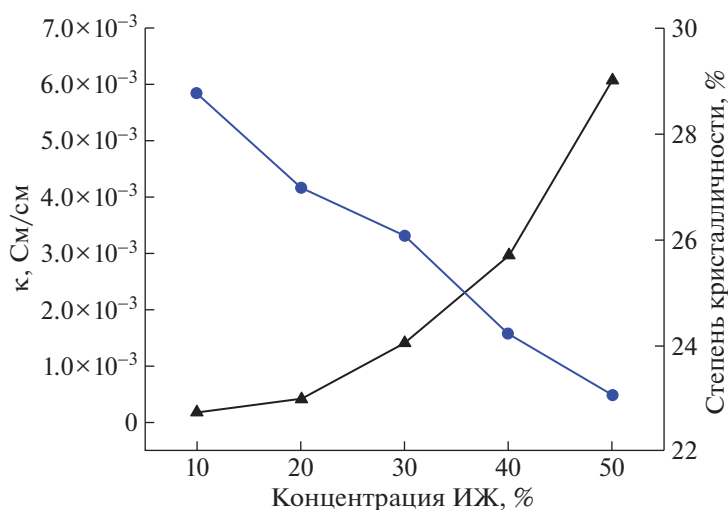


Рис. 6. Изменение электропроводности и степени кристалличности полимерного электролита (PVdF–HFP)–BMIm/Br в зависимости от концентрации ионной жидкости (ИЖ). Взято из работы [2].

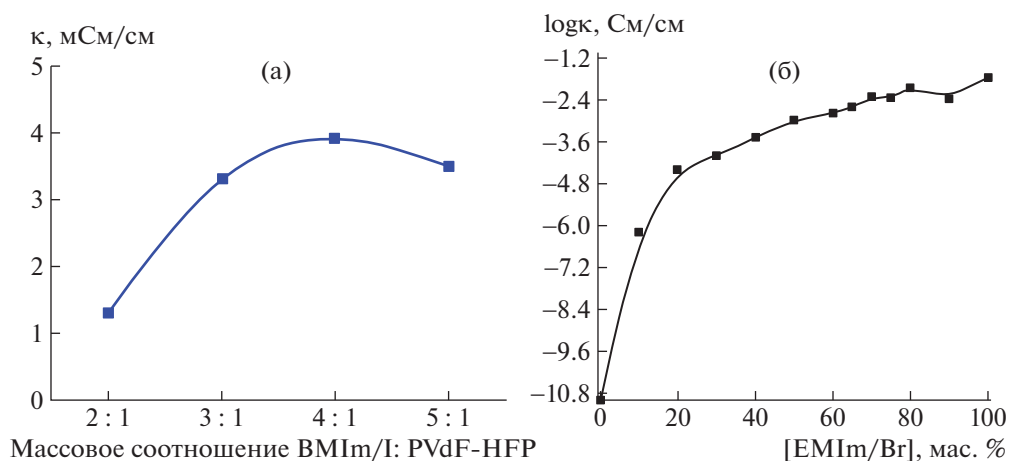


Рис. 7. Электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость при комнатной температуре как функция концентрации ионной жидкости. а – BMIm/I [134], б – EMIm/Br [140].

При добавлении бромида 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/Br) (~10 мас. %) в исходный полимер PVdF–HFP проводимость системы также возрастает, достигая значения 4.82×10^{-3} См/см при концентрации ионной жидкости 70 мас. %, а при дальнейшем увеличении концентрации EMIm/Br остается практически неизменной [140] (рис. 7б).

В работе [129] были получены полимерные электролитные пленки на основе PVdF–HFP с различным содержанием ионной жидкости трицианометанида 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/TCM). Ионная проводимость полимерных электролитных пленок увеличивается с повышением содержания ионной жидкости в исходном полимере, достигая максимальной величины 37 мСм/см при

степени допирования 300 мас. %, что выше электропроводности чистой ионной жидкости. Установлено, что пленки, содержащие до 400 мас. % ионной жидкости (максимум) механически устойчивы, но при более высоком содержании ионной жидкости (т.е. при 450 мас. %) полимер становится очень хрупким и трудно обрабатываемым. Электрохимическое окно пленки оптимизированного состава с позиций электропроводности и механической прочности составило 2 В.

Влияние эфирных заместителей в ионных жидкостях на основе имидазолия и аммония на характеристики электрохимических конденсаторов с двойным слоем, состоящих из гелевого полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость и электрода из восстановленного оксида графена исследовано в работе [141]. Несмотря

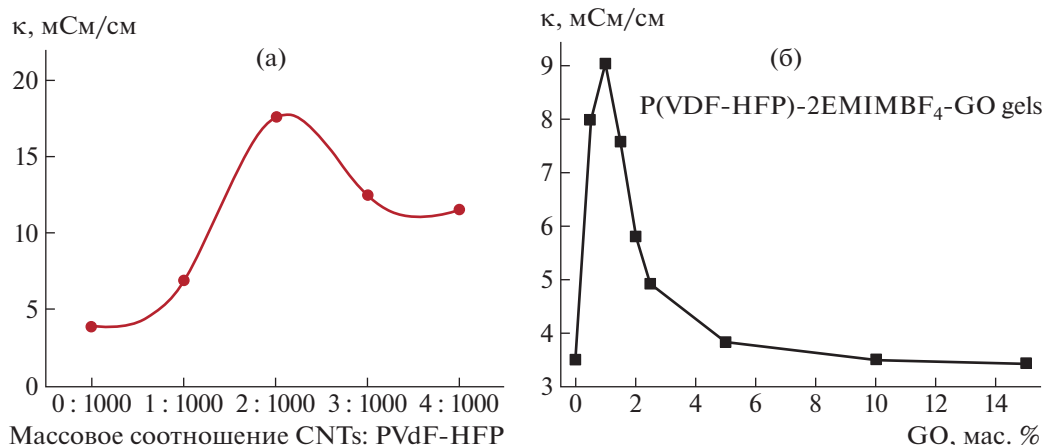


Рис. 8. а – Электропроводность полимерного электролита (PVdF-HFP)–BMIm/I–CNTs с различным массовым соотношением CNTs : PVdF-HFP при массовом соотношении BMIm/I : PVdF-HFP, равном 4 : 1 [134]; б – электропроводность полимерного электролита (PVdF-HFP)–EMIm/BF₄–оксид графена (GO) в зависимости от содержания оксида графена. Массовое соотношение EMIm/BF₄ : PVdF-HFP равно 2 [126].

на то, что размер аммонийных катионов и вязкость ионной жидкости с ними больше, чем у солей, содержащих имидазольные катионы, электропроводность полимерного электролита с ними выше. По мнению авторов, имеются две причины и обе приводят к уменьшению физического взаимодействия между полимерной матрицей и ионной жидкостью: 1) гидрофобный характер PVdF-HFP, возможно, позволил мобилизовать катионные эфирные группы, которые имеют относительно более высокий гидрофильный характер, и 2) трехмерная структура катионов на основе аммония предотвратила вероятность стэкинга, который может произойти в π -системе из-за относительно плоской структуры катионов имидазолия. Кроме того, ионные жидкости, содержащие аммонийные катионы, в большей степени уменьшают степень кристалличности PVdF-HFP по сравнению с ионными жидкостями, содержащими имидазольные катионы. Результаты показали, что присутствие эфирных групп в ионной жидкости на основе имидазола и более длинных эфирных групп в ионной жидкости на основе аммония может увеличить емкость из-за более плотной упаковки ионов на поверхности электрода.

В работе [142] исследовано влияние алкиламмонийных катионов на термические (температур фазовых переходов и разложения) и электрохимические (электропроводность, электрохимическое окно) характеристики мембран из PVdF-HFP, допированных протонными ионными жидкостями на основе трифторацетат-аниона и диэтил-, диметилэтил-, триэтил-, трибутил-, диизопропилэтил-, триэтаноламмония. Электропроводность полученных мембран возрастает в ряду катионов TBA(DIPEA)–TEA(TEOA)–DMEA(DEA).

Мембраны имеют широкое электрохимическое окно, которое лежит в пределах 6.1–7.6 В при 50°C и сужается по мере повышения температуры. Наибольшее значение ЭХО имеет мембрана с TBA/TFA, а наименьшее – мембрана с DMEA/TFA.

Для получения полимерного электролита (PVdF-HFP)–BMIm/I с более высокой ионной проводимостью в него вводят углеродные нанотрубки (CNTs) [134]. По мере увеличения массового отношения CNTs/PVdF-HFP ионная проводимость сначала возрастает, а затем падает (рис. 8а). При массовом соотношении CNTs/PVdF-HFP, равном 2 : 1000 была достигнута максимальная ионная проводимость 17.6 мСм/см, которая почти в 4.5 раза выше электропроводности полимерного электролита (PVdF-HFP)–BMIm/I без CNTs. Увеличение ионной проводимости при добавлении CNTs, возможно, связано с тем, что CNTs формирует сеть каналов в полимерном электролите для быстрого переноса ионов, а также способствует диссоциации ионной жидкости, что приводит к более высокой концентрации ионов. Однако добавление слишком большого количества CNTs может блокировать перенос ионов, что вызывает снижение ионной проводимости.

Аналогичное влияние добавки оксида графена (GO) на электропроводность полимерного электролита (PVdF-HFP)–EMIm/BF₄ было изучено в работе [126]. При введении лишь небольшого количества оксида графена (1 мас. %) в полимерный электролит резко увеличивается ионная проводимость (на ~260%) по сравнению с чистым полимерным электролитом. Из-за обилия кислородсодержащих функциональных групп на поверхности и краях листов оксид графена взаи-

модействует с сополимером, образуя аморфную фазу и таким образом увеличивая ионную проводимость полимерного электролита. Кроме того, благодаря однородному распределению оксида графена в виде трехмерной сетки в (PVdF–HFP)–EMIm/BF₄ создается сеть непрерывных и взаимосвязанных транспортных каналов для облегчения переноса ионов, что так же приводит к значительному увеличению ионной проводимости. При дальнейшем повышении содержания оксида графена в полимерном электролите его избыточное количество блокирует эти транспортные каналы, в результате чего снижается электропроводность (рис. 86). Изготовленный с использованием (PVdF–HFP)–2EMIm/BF₄–оксид графена в качестве полимерного электролита твердотельный суперконденсатор демонстрирует меньшее внутреннее сопротивление, более высокую емкость и лучшую стабильность цикла, чем суперконденсатор с (PVdF–HFP)–2EMIm/BF₄ и суперконденсатор с EMIm/BF₄. Эти превосходные характеристики обусловлены высокой ионной проводимостью, отличной совместимостью с углеродными электродами и долгосрочной стабильностью полимерного электролита, допированного оксидом графена.

При увеличении концентрации наполнителя, многослойных графеновых нанолитов (ad-GNSs), электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI также сначала возрастает почти в 2 раза, а при дальнейшем повышении концентрации ad-GNSs незначительно снижается [128]. Полученный полимерный электролит (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI–(ad-GNSs) имеет очень хорошую термическую стабильность до 400°C и широкое электрохимическое окно (3 В). Твердотельный суперконденсатор на основе коммерческого активированного угля с использованием модифицированного полимерного электролита показывает улучшенные электрохимические характеристики по сравнению с соответствующим полностью твердотельным суперконденсатором, использующим полимерный электролит (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI без добавок ad-GNSs. В частности, достигается меньшее внутреннее сопротивление и сопротивление переноса заряда, более высокая удельная емкость, лучшие показатели скорости и стабильности циклирования.

В работе [119] при изучении влияния неорганических наполнителей, наночастиц TiO₂ и ZnO, на свойства полимерного электролита (PVdF–HFP)–EMIm/BF₄ было показано, что не только ионная жидкость, но и наночастицы снижают степень кристалличности PVdF–HFP при введении их в полимерную матрицу. Однако при этом значительного увеличения электропроводности не наблюдалось. Изготовленная ячейка электрического двуслойного конденсатора (EDLC) с по-

лимерным электролитом с добавкой TiO₂ демонстрирует более высокую удельную емкость по сравнению с EDLC с наночастицами ZnO из-за более высокой диэлектрической проницаемости TiO₂, который способствует диссоциации ионной жидкости. В первом цикле удельная плотность энергии и удельная мощность для элемента EDLC, изготовленного с использованием электролита с наполнителем TiO₂, полученные при удельном токе 1 А/г, составляют 33.19 Вт · ч/кг и 1.17 кВт/кг соответственно.

В отличие от приведенной работы выше [119] добавление в полимерный электролит (PVdF–HFP)–EMIm/TFSI керамического наполнителя Li_{1.5}Al_{0.33}Sc_{0.17}Ge_{1.5}(PO₄)₃ (LASGP) приводит к значительному росту электропроводности [125], повышает как механическую прочность, так и электрохимическую стабильность пленок.

В работе [122] был получен композитный полимерный электролит на основе PVdF–HFP, ионной жидкости EMIm/BF₄ и органического наполнителя сукцинонитрила. Частичная замена ионной жидкости в полимерном электролите (PVdF–HFP)–BMIm/BF₄ на сукцинонитрил повышает электропроводность. Присутствие неионогенного и высокополярного сукцинонитрила, обладающего высокой молекулярной диффузией, воскообразной природой, хорошей сольватирующей способностью и высокой диэлектрической проницаемостью, снижает кристалличность PVdF–HFP, способствует диссоциации ионной жидкости и увеличивает подвижность ионов. Полимерный электролит, содержащий оптимизированное соотношение ионная жидкость : сукцинонитрил, имеет ионную проводимость 6.40 мСм/см при комнатной температуре и диапазон электрохимической стабильности 2.9–2.5 В. Симметричная углерод–углеродная твердотельная суперконденсаторная ячейка с данным полимерным электролитом обладает удельной емкостью 176 Ф/г при 0.18 А/г и 138 Ф/г при 8 А/г, показала максимальную мощность 24.5 кВт/кг и плотность энергии 36 Вт ч/кг при удельном токе 1.5 А/г.

Таким образом, к свойствам, позволяющим рассматривать (PVdF–HFP)–ионная жидкость в качестве перспективных полимерных электролитов для использования в различных электрохимических устройствах, относятся главным образом их достаточно высокая ионная проводимость при комнатной температуре (10^{–2} См/см), высокая электрохимическая стабильность (до 5В), широкий диапазон рабочих температур (до 300–400°C).

Полимерный электролит (PVdF–HFP)–ионная жидкость–соль Li/Na

Изучению полимерных электролитов для литиевых источников тока, в которых в качестве по-

лимерной матрицы используется PVdF–HFP, посвящено большое количество работ. Ионные жидкости в таких полимерных электролитах выступают или в качестве растворителя солей лития, или в качестве пластификатора, когда используется соль лития в органическом растворителе.

В работе [147] проведено сравнение электрохимических характеристик полимерных электролитов, полученных пропиткой пористого PVdF–HFP растворами солей натрия в ионных жидкостях (EMIm/TFSI, BMIm/TFSI) и в органических растворителях (пропиленкарбонате и фторэтиленкарбонате). Электролит на основе ионных жидкостей обладает такими преимуществами, как высокая термическая стабильность, нелетучесть и большое электрохимическое окно, однако его высокая вязкость сдерживает подвижность ионов натрия как в самой жидкости, так и в полимерной матрице. Кроме того, ион натрия в полимерном электролите на основе ионных жидкостей подвергается сильному взаимодействию с другими ионами, что так же приводит к снижению подвижности. Значения электропроводности такого полимерного электролита в пять раз ниже (около 0.21 и 0.25 мСм см⁻¹ при 30°C) по сравнению с величинами для полимерного электролита на основе солей натрия в органических растворителях. При комнатной температуре значения электропроводности для полимерных электролитов на основе PVdF–HFP, допированных растворами LiTFSI в тетрафтороборате 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/BF₄) [155, 156, 165], в *бис*-(трифторметилсульфонил)имиде 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm/TFSI) [151–153, 157–159, 161, 162, 167], в *бис*-(трифторметилсульфонил)имиде 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm/TFSI) [133, 160, 163], в зависимости от концентрации ионной жидкости и способа допирования лежат в пределах 1–5 мСм см⁻¹. С увеличением содержания ионной жидкости в полимерном электролите (PVdF–HFP)–ионная жидкость–соль лития электропроводность сначала возрастает, а потом снижается [152, 167] аналогично рассмотренному выше влиянию концентрации ионной жидкости на электропроводность полимерного электролита (PVdF–HFP)–ионная жидкость. Как показано в работах [151, 160, 164, 170], введение наполнителей в полимерную матрицу также увеличивает электропроводность, однако оно не столь значительно, и электропроводность полимерного электролита имеет тот же порядок величин, что и без добавления наполнителя. В то же время необходимо отметить, что введение наполнителей повышает термическую и электрохимическую стабильность полимерных электролитов. Более значительное увеличение электропроводности на один–два порядка наблюдается в системах, где ионные жидкости используются в качестве пластификато-

ра, а допирование полимерной матрицы проводят раствором соли лития в органическом растворителе [125].

Аналогичные результаты были получены в работе [148] для полимерного электролита, в котором раствор соли натрия (NaTFSI) в ионной жидкости (BMIm/TFSI) был включен в полимерную матрицу PVdF–HFP. С повышением содержания раствора в полимерном электролите ионная проводимость увеличивается, и самое высокое значение 1.9×10^{-3} См см⁻¹ при 30°C было достигнуто при содержании раствора 70%, при этом полимерный электролит термически стабилен до 368°C и имеет широкое электрохимическое окно 4.2 В. Сообщается об образовании полярной β-фазы в матрице в присутствии раствора, которая увеличивается с повышением его содержания. Кроме того, обнаружено снижение температуры стеклования с увеличением содержания раствора из-за пластифицирующего эффекта ионной жидкости. Исследована электрохимическая эффективность полужелатина (Na-NMC/PE/Na), где PE – полимерный электролит оптимизированного состава, выступающий в качестве сепаратора, Na-NMC катод и Na-металлическим анодом. Ячейка обеспечивает удельную разрядную емкость 108 мА ч г⁻¹ при скорости 0.1°C. После 200 циклов заряда–разряда емкость сохраняется на 94%, что служит показателем высокой циклируемости.

Сравнительный анализ результатов исследования полимерных электролитов на основе матриц из полиэтиленоксида, PVdF, PVdF–HFP, полиметилметакрилата, полиакрилонитрила, поливинилхлорида, полиакрилатов показал [176], что среди рассмотренных полимеров PVdF–HFP является наиболее перспективным полимером при разработке новых электролитов для литиевых источников тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные электролиты на основе ионной жидкости благодаря хорошей ионной проводимости, механической, термической, химической и электрохимической стабильности составляют превосходную альтернативу жидким электролитам и могут быть использованы в различных электрохимических устройствах. В настоящей работе представлен обзор литературы в области полимерных электролитов типа полимер+ионная жидкость, а также композитных систем на их основе, применяемых в качестве мембран в топливных элементах, батарейках и суперконденсаторах. В качестве полимерной матрицы рассмотрены полибензимидазол и поли(винилиденфторид-*co*-гексафторпропилен), а среди ионных жидкостей основное внимание уделено элект-

тролитам, содержащим алкиламмониевые и алкилимидазольные катионы.

Полибензимидазолы, допированные протон-генерирующими добавками, являются на сегодняшний день наиболее перспективными материалами для изготовления протонпроводящих мембран, для среднетемпературных топливных элементов. Использование протонной ионной жидкости как протонного проводника в PBI-мембране дает возможность существенно расширить температурный интервал работы топливного элемента в высокотемпературную область по сравнению с мембранами PBI-кислота. Введение ионной жидкости в полимерную мембрану PBI-кислота приводит не только к улучшению механических свойств мембран, но и повышает термическую стабильность и электропроводность.

Использование PVdF-HFP в качестве матрицы при изготовлении полимерных электролитов позволило увеличить растворимость в различных органических растворителях, понизить кристалличность, увеличить механическую прочность. Полимерные электролиты (PVdF-HFP)—ионная

жидкость обладают достаточно высокой ионной проводимостью при комнатной температуре и электрохимической стабильностью, широким диапазоном рабочих температур.

Многочисленные исследования показали, что ионные жидкости в составе полимерного электролита (PVdF-HFP)—ионная жидкость—соль Li/Na для химических источников тока благодаря своим уникальным свойствам (высокая ионная проводимость, широкое электрохимическое окно, невоспламеняемость, незначительное давление пара, отличная смешиваемость с традиционными жидкими электролитами и хорошая термостабильность) являются перспективной альтернативой традиционным органическим пластификаторам (этиленкарбонату, пропиленкарбонату, диэтилкарбонату, полиэтиленгликолю и т.д.).

Показано, что введение в состав рассмотренных полимерных электролитов неорганических наполнителей (диоксидов кремния, титана, циркония, оксида графена, углеродных нанотрубок, слоистых силикатов) улучшает их механические, термические и химические свойства.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Список использованных в статье сокращений

Катионы	
AEIm	3-аллил-1-этилимидазолий
AMIm	3-аллил-1-метилимидазолий
AMEtA	N-метил-2-(2-метоксиэтокси)-N,N-бис[2-(2-метоксиэтокси)этил]этан-1-аммоний
AMEtIm	N-метил-2-(2-метоксиэтокси)-N,N-бис[2-(2-метоксиэтокси)этил] имидазолий
ApMIm	1-(3-аминопропил)-3-метилимидазолий
BIm	1-бутилимидазолий
BMIm	1-бутил-3-метилимидазолий
C ₃ CNMIm	1-цианометил-3-метилимидазолий
DEA	диэтиламмоний
DEMA	диэтилметиламмоний
DEMMsA	N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммоний
DIPEA	диизопропилэтиламмоний
DMEA	диметилэтиламмоний
DMEtOH _A	N,N-диметил-N-(2-гидроксиэтил)аммоний
EIm	1-Н-3-этилимидазолий
EMIm	1-этил-3-метилимидазолий
HMIm	1-гексил-3-метилимидазолий
MIm	1-Н-3-метилимидазолий
MMEtA	N-метил-N-трис(2-метоксиэтил) аммоний
MsMIm	1-(3-триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолий
MtOHTMA	(2-гидроксиметил) триметиламмоний
OHEMIm	1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолий

PDEIm	поли(1,2-диэтоксипропилимидазолий)
Pr(MIm) ₂	1,3-ди(3-метилимидазолия) пропан
SEMA	2-сульфоэтилметиламмоний
TBA	трибутиламмоний
TEA	триэтиламмоний
TEOA	триэтаноламмоний
TESPA	триэтил(3-сульфопропил)аммоний
TetEA	тетраэтиламмоний

Анионы

BF ₄	тетрафтороборат
Br	бромид
CF ₃ BF ₃	трифтор(трифторметил)борат
C ₂ F ₅ BF ₃	(перфторэтил)трифтороборат
(CH ₃) ₂ PO ₄	диметилфосфат
Cl	хлорид
DCA	дицианамид
H ₂ PO ₄	дигидрофосфат
HSO ₄	гидросульфат
I	иодид
NCS	тиоцианат
NfO	нонафтор-1-бутансульфонат
PF ₆	гексафторфосфат
TCB	тетрацианоборат
TCM	трицианометанид
TFA	трифторацетат
TfO	трифторметансульфонат
TFSI	бис-(трифторметилсульфонил)имид

Наполнители

CNTs	углеродные нанотрубки
ETS	функционализированный микропористый материал титаносиликатного типа
GNSs	нанолиты графена
GO	оксид графена
rGO-PEG-NH ₂	ковалентно связанный 2,2''-(этилендиокси)бис(этиламин) с восстановленным оксидом графена
IPTS	3-(триэтоксисилил)пропил изоцианат
LASGP	Li _{1.5} Al _{0.33} Sc _{0.17} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃
MDA	дендример на основе меламина, функционализированный мезопористым кремнеземом SBA-15
NaY	цеолит натриевого типа
NH ₄ BEA	крупнопористый цеолит
SiO ₂ -Poly(VPIM/TFSI)	ионная жидкость, ковалентно связанная с наночастицами кремнезема
SN	сукцинонитрил
SWCNT	одностенная углеродная нанотрубка
TAIC	триаллилизотиоцианурат

Полимеры

PBI	поли-2,2'-(м-фенилен)-5,5'-ди(бензимидазол)
PBI-O-Ph	производное полибензимидазола, содержащее бензофурановые фрагменты

P(MMA-co-BMA)	поли(метилметакрилат-co-бутилметакрилат)
pPBI	пористый полибензимидазол
PVdF-HFP	поли(винилиденфторид-co-гексафторпропилен)
PVP	поли(винилпирролидон)
SPEEK	сульфированный полиэфирэфиркетон
Растворители	
DEC	диэтиленкарбонат
DMC	диметилкарбонат
DME	диметоксиэтан
DMF	диметилформамид
DOL	диоксолан
EC	этиленкарбонат
PC	пропиленкарбонат
TEGDME	диметилловый эфир тетраэтиленгликоля

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terasawa N., Asaka K. // Mater. Today: Proc. 2020. V. 20. P. 265.
2. Natha A.K., Talukdar R. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2020. V. 25. № 8. P. 597.
3. Lan J., Li Y., Yan B., Yin C., Ran R., Shi L.-Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 37597.
4. Ullah Z., Khan A.S., Muhammad N., Ullah R., Alqahtani A.S., Sha S.N., Ghanem O.B., Bustam M.A., Man Z. // J. Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 673.
5. Singhal S., Agarwal S., Singh M., Rana S., Arora S., Singhal N. // J. Mol. Liq. 2019. V. 285. P. 299.
6. Черникова Е.А., Глухов Л.М., Красовский В.Г., Кустов Л.М., Воробьева М.Г., Коротеев А.А. // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 875.
7. Fabre E., Murshed S.M.S. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 15861.
8. Alashkar A., Al-Othman A., Tawalbeh M., Qasim M. // Membranes. 2022. V. 12. № 2. P. 178.
9. Liu C., Chen B., Shi W., Huang W., Qian H. // Mol. Pharmaceutics. 2022. V. 19. № 4. P. 1033.
10. Sun L., Zhuo K., Chen Y., Du Q., Zhang S., Wang J. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 27. P. 2203611.
11. Zhuang W., Hachem K., Bokov D., Ansari M.J., Nakh-jiri A.T. // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118145.
12. Kaur G., Kumar H., Singla M. // J. Mol. Liq. 2022. V. 351. P. 118556.
13. Jiang W., Li X., Gao G., Wu F., Luo C., Zhang L. // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136767.
14. Yudaev P.A., Chistyakov E.M. // Chem. Eng. 2022. V. 6. № 1. P. 6.
15. Singh S.K., Savoy A.W. // J. Mol. Liq. 2020. V. 297. P. 112038.
16. Lebedeva O., Kultin D., Kustov L. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 12. P. 3270.
17. Dhameliya T.M., Nagar P.R., Bhakhar K.A., Jivani H.R., Shah B.J., Patel K.M., Patel V.S., Soni A.H., Joshi L.P., Gajjar N.D. // J. Mol.
18. Karimi B., Tavakolian M., Akbari M., Mansouri F. // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 15. P. 3173.
19. Richter J., Ruck M. // Molecules. 2020. V. 25. № 1. P. 78.
20. Noroozi-Shad N., Gholizadeh M., Sabet-Sarvestani H. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1257. P. 132628.
21. Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Vygodskii Y.S. // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 2.
22. Asrami M.R., Tran N.N., Nigam K.D.P., Hessel V. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 262. P. 118289.
23. Yan W.-W., Wei X.-Y., Wang M.-X., Zong Z.-M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. V. 61. № 13. P. 4481.
24. Quijada-Maldonado E., Romero J. // Curr. Opin. Green Sustainable Chem. 2021. V. 27. P. 100428.
25. Kazmi B., Taqvi S.A.A., Ali S.I. // ChemBioEng Rev. 2022. V. 9. № 2. P. 190.
26. Guo J., Tucker Z.D., Wang Y., Ashfeld B.L., Luo T. // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 437.
27. Xu C., Yang G., Wu D., Yao M., Xing C., Zhang J., Zhang H., Li F., Feng Y., Qi S., Zhuo M., Ma J. // Chem. Asian. J. 2021. V. 16. P. 549.
28. Osada I., de Vries H., Scrosati B., Passerini S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 500.
29. Sultana S., Ahmed K., Jiwanti P.K., Wardhana B.Y., Shiblee M.D. // Gels. 2022. V. 8. № 1. P. 2.
30. Elwan H.A., Thimmappa R., Mamlouk M., Scott K. // J. Power Sources. 2021. V. 510. P. 230371.
31. Yin L., Li S., Liu X., Yan T. // Sci. China Mater. 2019. V. 62. № 11. P. 1537.
32. Eshetu G.G., Mecerreyes D., Forsyth M., Zhang H., Armand M. // Mol. Syst. Des. Eng. 2019. V. 4. P. 294.
33. Ray A., Saruhan B. // Materials. 2021. V. 14. P. 2942.
34. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Lozin-skaya E.I., Malyshkina I.A., Vidal F., Aubert P.-H., Armand M., Vygodskii Y.S. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 164.
35. Egorova K.S., Ananikov V.P. // J. Mol. Liq. 2018. V. 272. P. 271.
36. Dinis T.B.V., e Silva F.A., Sousa F., Freire M.G. // Materials. 2021. V. 14. № 21. P. 6231.
37. Gandhewar N., Shende P. // Ionics. 2021. V. 27. P. 3715.

38. *Curreri A.M., Mitragotri S., Tanner E.E.L.* // Adv. Sci. 2021. V. 8. P. 2004819.
39. *Hayes R., Warr G.G., Atkin R.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6357.
40. *Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 1257.
41. *Abe H.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 332. P. 115189.
42. *Nordness O., Brennecke J.F.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 12873.
43. *Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114350.
44. *Fabre E., Murshed S.M.S.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 15861.
45. *Buettner C.S., Cognigni A., Schröder C., Bica-Schröder K.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 347. P. 118160.
46. *Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 2. P. 73.
47. *Kazakov A., Magee J.W., Chirico R.D., Paulechka E., Diky V., Muzny C.D., Kroenlein K., Frenkel M.* "NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database – (ILThermo)", Version 2.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
48. *Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S.* // Ionic Liquids: Physicochemical Properties. Elsevier, 2009.
49. *Bocharova V., Sokolov A.P.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 11. P. 4141.
50. *Yue K., Zhai C., Gu S., Yeo J., Zhou G.* // Electrochim. Acta. 2022. V. 401. P. 139527.
51. *Atik J., Thienenkamp J.H., Brunklaus G., Winter M., Paillard E.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 398. P. 139333.
52. *Yang Y., Wu Q., Wang D., Ma C., Chen Z., Su Q., Zhu C., Li C.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 612. P. 118424.
53. *Musa M.T., Shaari N., Kamarudin S.K.* // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 1309.
54. *Khatmullina K.G., Baimuratova G.R., Lesnichaya V.A., Shuvalova N.I., Yarmolenko O.V.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 2. P. 222.
55. *Ahmad S., Nawaz T., Ali A., Orhan M.F., Samreen A., Kannan A.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 19086.
56. *Guo Z., Chen J., Byun J.J., Perez-Page M., Ji Z., Zhao Z., Holmes S.M.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 641. P. 119868.
57. *Kim J., Kim K., Ko T., Han J., Lee J.-C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 12254.
58. *Kumar S., Manikandan V.S., Palai A.K., Mohanty S., Nayak S.K.* // Solid State Ionics. 2019. V. 332. P. 10.
59. *Vinoth S., Kanimozhi G., Hari Prasad K., Harish Kumar, Srinadhu E.S., Satyanarayana N.* // Polym. Compos. 2019. V. 40. P. 1585.
60. *Jamil R., Sylvester D.S.* // Curr. Opin. Electrochem. 2022. V. 35. P. 101046.
61. *Shalu, Singh R.K., Dhar R.* // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 15646.
62. *Ebrahimi M., Kujawski W., Fatyeyeva K., Kujawa J.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 5430.
63. *Shaari N., Ahmad N.N.R., Bahru R., Leo C.P.* // Int. J. Energy Res. 2022. V. 46. P. 2166.
64. *Rathnayake R.M.L.L., Perera K.S., Vidanapathirana K.P.* // AIMS Energy. 2020. V. 8. № 2. P. 231.
65. *Sharma J.P., Bharti V.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 961. P. 012005.
66. *Yang G., Song Y., Wang Q., Zhang L., Deng L.* // Mater. Des. 2020. V. 190. P. 108563.
67. *Khoo K.S., Chia W.Y., Wang K., Chang C.-K., Leong H.Y., Maaris M.N.B., Show P.L.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 793. P. 148705.
68. *Escorihuela J., Olvera-Mancilla J., Alexandrova L., del Castillo L.F., Vicente Compañ V.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1861.
69. *Wong C.Y., Wong W.Y., Loh K.S., Lim K.L.* // React. Funct. Polym. 2022. V. 171. P. 105160.
70. *Seng L.K., Masdar M.S., Shyuan L.K.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 728.
71. *Elwan H.A., Mamlouk M., Scott K.* // J. Power Sources. 2021. V. 484. P. 229197.
72. *Bakonyi P., Koók L., Rózsenszki T., Tóth G., Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N.* // Membranes. 2020. V. 10. P. 16.
73. *Vázquez-Fernández I., Raghibi M., Bouzina A., Timperman L., Bigarré J., Anouti M.* // J. Energy Chem. 2021. V. 53. P. 197.
74. *Vázquez-Fernández I., Bouzina A., Raghibi M., Timperman L., Bigarré J., Anouti M.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 16697.
75. *Mondal S., Papiya F., Ash S.N., Kundu P.P.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 104945.
76. *Kumar S.R., Wang J.-J., Wu Y.-S., Yang C.-C., Lue S.J.* // J. Power Sources. 2020. V. 445. P. 227293.
77. *Hou C., Zhang X., Li Y., Zhou G., Wang J.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 550. P. 136.
78. *Kumar P., Bharti R.P.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 15. P. F1190.
79. *Karuppasamy K., Theerthagiri J., Vikraman D., Yim C.-J., Hussain S., Sharma R., Maiyalagan T., Qin J., Kim H.-S.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 918.
80. *Josef E., Yan Y., Stan M.C., Wellmann J., Vizintin A., Winter M., Johansson P., Dominko R., Guterman R.* // Isr. J. Chem. 2019. V. 59. P. 832.
81. *Tang X., Lv S., Jiang K., Zhou G., Liu X.* // J. Power Sources. 2022. V. 542. P. 231792.
82. *Park M.J., Choi I., Hong J., Kim O.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. P. 2363.
83. *Ye W., Wang H., Ning J., Zhong Y., Hu Y.* // J. Energy Chem. 2021. V. 57. P. 219.
84. *Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 2719.
85. *Lin J., Willbold S., Zinkevich T., Indris S., Korte C.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 342. P. 116964.
86. *Niu B., Luo S., Lu C., Yi W., Liang J., Guo S., Wang D., Zeng F., Duan S., Liu Y., Zhang L., Xu B.* // Solid State Ionics. 2021. V. 361. P. 115569.
87. *Liu S., Zhou L., Wang P., Zhang F., Yu S., Shao Z., Yi B.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 3195.
88. *Skorikova G., Rauber D., Aili D., Martin S., Li Q., Henskensmeier D., Hempelmann R.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 608. P. 118188.

89. Mamlouk M., Ocon P., Scott K. // J. Power Sources. 2014. V. 245. P. 915.
90. Lin J., Korte C. // Fuel Cells. 2020. V. 20. № 4. P. 461.
91. Fadeeva Yu.A., Kuzmin S.M., Shmukler L.E., Safonova L.P. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 1. P. 56.
92. Compañ V., Escorihuela J., Olvera J., García-Bernabe A., Andrio A. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P. 136666.
93. Wang J.T.-W., Hsu S.L.-C. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 2842.
94. Van de Ven E., Chairuna A., Merle G., Benito S.P., Borneman Z., Nijmeijer K. // J. Power Sources. 2013. V. 222. P. 202.
95. Eguizabal A., Lemus J., Roda V., Urbiztondo M., Barreras F., Pina M.P. // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. P. 7221.
96. Trindade L.G., Zanchet L., Martins P.C., Borba K.M.N., Santos R.D.M., Paiva R.S., Vermeersch L.A.F., Ticianelli E.A., Souza M.O., Martini E.M.A. // Polymer. 2019. V. 179. P. 121723.
97. Schauer J., Sikora A., Plíšková M., Mališ J., Mazúr P., Paidar M., Bouzek K. // J. Membr. Sci. 2011. V. 367. P. 332.
98. Rajabi Z., Javanbakht M., Hooshyari K., Badieid A., Adibi M. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 5001.
99. Mao T., Wang S., Wang X., Liu F., Li J., Chen H., Wang D., Liu G., Xu J., Wang Z. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2019. V. 11. P. 17742.
100. Escorihuela J., García-Bernabé A., Montero Á., Sahuquillo Ó., Giménez E., Compañ V. // Polymers. 2019. V. 11. P. 732.
101. Wang X., Wang S., Liu C., Li J., Liu F., Tian X., Chen H., Mao T., Xu J., Wang Z. // Electrochim. Acta. 2018. V. 283. P. 691.
102. Xu C., Liu X., Cheng J., Scott K. // J. Power Sources. 2015. V. 274. P. 922.
103. Eguizabal A., Lemus J., Pina M.P. // J. Power Sources. 2013. V. 222. P. 483.
104. Xiao T., Wang R., Chang Z., Fang Z., Zhu Z., Xu C. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2020. V. 30. P. 743.
105. Aili D., Henkensmeier D., Martin S., Singh B., Hu Y., Jensen J.O., Cleemann L.N., Li Q. // Electrochem. Energy Rev. 2020. V. 3. P. 793.
106. Araya S.S., Zhou F., Liso V., Sahlin S.L., Vang J.R., Thomas S., Gao X., Jeppesen C., Kær S.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 21310.
107. Quartarone E., Mustarelli P. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 6436.
108. Li J., Li X., Yu S., Hao J., Lu W., Shao Z., Yi B. // Energy Convers. Manage. 2014. V. 85. P. 323.
109. Perry K.A., More K.L., Payzant E.A., Meisner R.A., Sumpter B.G., Benicewicz B.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 26.
110. Maiti T.K., Singh J., Majhi J., Ahuja A., Maiti S., Dixit P., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S. // Polymer. 2022. V. 255. P. 125151.
111. Qu E., Hao X., Xiao M., Han D., Huang S., Huang Z., Wang S., Meng Y. // J. Power Sources. 2022. V. 533. P. 231386.
112. Haque M.A., Sulong A.B., Loh K.S., Majlan E.H., Husaini T., Rosli R.E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 9156.
113. Subianto S. // Polym. Int. 2014. V. 63. P. 1134.
114. Leikin A.Y., Bulychева E.G., Rusanov A.L., Likhachev D.Yu. // Polymer Science B. 2006. V. 48. № 5–6. P. 144.
115. Yang J.S., Cleemann L.N., Steenberg T., Terkelsen C., Li Q.F., Jensen J.O., Hjuler H.A., Bjerrum N.J., He R.H. // Fuel Cells. 2014. V. 14. P. 7.
116. Hooshyari K., Javanbakht M., Adibi M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 42. P. 10870.
117. Hooshyari K., Javanbakht M., Adibi M. // Electrochim. Acta. 2016. V. 205. P. 142.
118. Dobrovolsky Y.A., Chikin A.I., Sanginov E.A., Chub A.V. // Altern. Energy Ecol. (ISJAE). 2015. V. 168. P. 22.
119. Das S., Ghosh A. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 22. P. 48757.
120. Shi M., Yang C., Yan C., Jiang J., Liu Y., Sun Z., Shi W., Jian G., Guo Z., Ahn J.-H. // NPG Asia Mater. 2019. V. 11. P. 61.
121. Zhou F., Huang H., Xiao C., Zheng S., Shi X., Qin J., Fu Q., Bao X., Feng X., Müllen K., Wu Z.-S. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 8198.
122. Pandey G.P., Liu T., Hancock C., Li Y., Sun X.S., Li J. // J. Power Sources. 2016. V. 328. P. 510.
123. Hor A.A., Yadav N., Hashmi S.A. // J. Energy Storage. 2022. V. 47. P. 103608.
124. Zhang X., Kar M., Mendes T.C., Wu Y., MacFarlane D.R. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1702702.
125. Redda H.G., Nikodimos Y., Su W.-N., Chen R.-S., Jiang S.-K., Abrha L.H., Hagosb T.M., Bezabh H.K., Weldeyohannes H.H., Hwang B.J. // Mater. Today Commun. 2021. V. 26. P. 102102.
126. Yang X., Zhang F., Zhang L., Zhang T., Huang Y., Chen Y. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 3353.
127. Guan J., Li Y., Li J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 12456.
128. Shi M.-J., Kou S.-Z., Shen B.-S., Lang J.-W., Yang Z., Yan X.-B. // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. P. 859.
129. Kumar S., Singh P.K., Agarwal D., Dhapola P.S., Sharma T., Savilov S.V., Arkhipova E.A., Singh M.K., Singh A. // Phys. Status Solidi A. 2022. V. 219. № 7. P. 2100711.
130. Kumar D., Kanchan D.K. // J. Energy Storage. 2019. V. 22. P. 44.
131. Mališ J., Mazúr P., Schauer J., Paidar M., Bouzek K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 4697.
132. Pandey G.P., Hashmi S.A. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 3372.
133. Shalu, Singh V.K., Singh R.K. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 7305.
134. Fan L.-Q., Tu Q.-M., Geng C.-L., Wang Y.-L., Sun S.-J., Huang Y.-F., Wu J.-H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 17131.
135. Serra J.P., Pinto R.S., Barbosa J.C., Correia D.M., Gonçalves R., Silva M.M., Lanceros-Mendez S.,

- Costa C.M.* // Sustainable Mater. Technol. 2020. V. 25. P. e00176.
136. *Tripathi M., Bobade S.M., Gupta M., Kumar Y.* // Macromol. Symp. 2019. V. 388. P. 1900029.
137. *Mishra K., Hashmi S.A., Rai D.K.* // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 2255.
138. *Tripathi M., Tripathi S.K.* // Ionics. 2017. V. 23. P. 2735.
139. *Shalu, Chaurasia S.K., Singh R.K., Chandra S.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 897.
140. *Gupta A., Jain A., Tripathi S.K.* // J. Energy Storage. 2020. V. 32. P. 101723.
141. *Siyahjani S., Oner S., Diker H., Gultekin B., Varlikli C.* // J. Power Sources. 2020. V. 467. P. 228353.
142. *Shmukler L.E., Glushenkova E.V., Fadeeva Yu.A., Gruzdev M.S., Kudryakova N.O., Safonova L.P.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 338.
143. *Terasawa N.* // Diamond Relat. Mater. 2019. V. 95. P. 77.
144. *Nair M.G., Mohapatra S.R., Garda M.-R., Patanair B., Saiter-Fourcin A., Thomas S.* // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 064005.
145. *Nair M.G., Mohapatra S.R.* // Mater. Lett. 2019. V. 251. P. 148.
146. *Harshlata, Mishra K., Rai D.K.* // Mater. Sci. Eng. B. 2021. V. 267. P. 115098.
147. *Vo D.T., Do H.N., Nguyen T.T., Nguyen T.T.H., Tran V.M., Okada S., Le M.L.P.* // Mater. Sci. Eng., B. 2019. V. 241. P. 27.
148. *Mishra R., Singh S.K., Gupta H., Tiwari R.K., Meghnani D., Patel A., Tiwari A., Tiwari V.K., Singh R.K.* // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 15153.
149. *Syali M.S., Mishra K., Kanchan D.K., Kumar D.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 341. P. 116922.
150. *Manfo A.T., Singh P.K., Mehra R.M., Singh R.C., Gupta M.* // Recent Innovations Chem. Eng. 2021. V. 14. P. 21.
151. *Xu P., Chen H., Zhou X., Xiang H.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 617. P. 118660.
152. *Chen T., Kong W., Zhang Z., Wang L., Hu Y., Zhu G., Chen R., Ma L., Yan W., Wang Y., Liu J., Jin Z.* // Nano Energy. 2018. V. 54. P. 17.
153. *Guo Q., Han Y., Wang H., Xiong S., Liu S., Zheng C., Xie K.* // Solid State Ionics 2018. V. 321. P. 48.
154. *Singh S.K., Gupta H., Balo L., Shalu, Singh V.K., Tripathi A.K., Verma Y.L., Singh R.K.* // Ionics. 2018. V. 24. P. 1895.
155. *Shalu-Kataria, Balo L., Gupta H., Singh V.K., Singh S.K., Tripathi A.K., Verma Y.L., Singh R.K.* // ECS Trans. 2016. V. 73. № 1. P. 183.
156. *Shalu, Balo L., Gupta H., Singh V.K., Singh R.K.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73028.
157. *Hofmann A., Schulz M., Hanemann T.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 89. P. 823.
158. *Bai J., Lu H., Cao Y., Li X., Wang J.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 30603.
159. *Yang P.X., Cui W.Y., Li L.B., Liu L., An M.Z.* // Solid State Sci. 2012. V. 14. P. 598.
160. *Kataria S., Verma Y.L., Gupta H., Singh S.K., Srivastava N., Dhar R., Singh R.K.* // Polym.-Plast. Technol. Mater. 2020. V. 59. № 9. P. 952.
161. *Yao M., Liu A., Xing C., Li B., Pan S., Zhang J., Su P., Zhang H.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 394. P. 124883.
162. *Huang T., Long M.-C., Wu G., Wang Y.-Z., Wang X.-L.* // ChemElectroChem. 2019. V. 6. P. 3674.
163. *Huang T., Long M.-C., Wang X.-L., Wu G., Wang Y.-Z.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. P. 122062.
164. *Zalewska A., Dumińska J., Langwald N., Syzdek J., Zawadzki M.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 121. P. 337.
165. *Huang K., Wang Y., Mi H., Ma D., Yong B., Zhang P.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 20593.
166. *Hu Z., Chen J., Guo Y., Zhu J., Qu X., Niu W., Liu X.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 599. P. 117827.
167. *Guo Q., Han Y., Wang H., Hong X., Zheng C., Liu S., Xie K.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 101638.
168. *Tang J., Muchakayala R., Song S., Wang M., Kumar K.N.* // Polym. Test. 2016. V. 50. P. 247.
169. *Shalu, Chaurasia S.K., Singh R.K., Chandra S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. P. 41456.
170. *Khurana S., Chandra A.* // Solid State Ionics. 2019. V. 340. P. 115027.
171. *Kumar Y., Pandey G.P., Hashmi S.A.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 26118.
172. *Karuppasamy K., Anil Reddy P., Srinivas G., Sharma R., Tewari A., Kumar G.H., Gupta D.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 1145.
173. *Karuppasamy K., Reddy P.A., Srinivas G., Tewari A., Sharma R., Shajan X.S., Gupta D.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 350.
174. *Li Q., Ardebili H.* // J. Power Sources. 2016. V. 303. P. 17.
175. *Liu L., Wang X., Yang C., Han P., Zhang L., Gao L., Wu Z., Liu B., Liu R.* // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 2021. V. 34. P. 417.
176. *Baskakova Yu.V., Yarmolenko O.V., Efimov O.N.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 4. P. 367.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОМЕЩЕННОГО ВНУТРИ НЕЕ

© 2023 г. А. С. Кечежян^а, С. Л. Баженов^{б,*}, К. З. Монахова^а, Т. С. Куркин^а

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

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Исследовано влияние различных видов деформации металлической матрицы на механическое поведение пленки аморфного ПЭТФ после ее поперечного сжатия в матрице из пластичного металла. Использовано три варианта деформации. В первом случае образец полимера в виде диска помещали между двумя дисками толщиной 5 мм из сплава свинец—олово и сдавливали в прессе. Материал деформировался изотропно в плоскости вытяжки. Во втором и третьем случаях плоскостное удлинение осуществляли в так называемом “мертвом канале”, т.е. канале с неподвижными боковыми стенками, в двух вариантах, в которых пленка удлинялась вследствие уменьшения ширины и толщины соответственно. Диаграммы зависимости истинного напряжения текучести при разных степенях вытяжки образуют единую мастер-кривую. При больших суммарных степенях вытяжки Λ истинные напряжения текучести близки для всех трех вариантов вытяжки в металле. При степени вытяжки $\Lambda > 2.6$ шейка не появлялась, и образец деформировался однородно. Если в канале пленка удлинялась вследствие уменьшения толщины при постоянной ширине, при последующем растяжении в испытательной машине уменьшалась в основном ширина образца. Если в канале пленка удлинялась из-за уменьшения ширины при постоянной толщине, при последующем растяжении в основном уменьшалась толщина образцов. Истинное напряжение Σ описывается формулой $\Sigma = \Sigma_0 + K\Lambda^3$, где K — константа. В канале полимер деформируется с образованием полос сдвига. При степени предварительной вытяжки $\Lambda = 1.82$ полосы ориентированы под углом 21.5° к оси удлинения. Плоскостная вытяжка приводила к аномально сильному деформационному размягчению полимера. При вытяжке увеличивался модуль упругости полимера. Полученные результаты позволяют считать ориентацию макромолекул основной причиной деформационного упрочнения полимера.

DOI: 10.31857/S230811202370058X, EDN: PYLKEX

ВВЕДЕНИЕ

Холодная вытяжка является эффективным способом повышения прочности и модуля упругости линейных полимеров [1–5]. Так, даже небольшая ориентационная вытяжка при прокатке (в 1.5–2 раза) значительно снижает температуру хрупкости стеклообразных полимеров [6, 7].

Помимо использования в “чистом” виде в полимеры часто вводят дисперсный наполнитель для повышения жесткости, улучшения термостойкости, снижения горючести, придания электропроводности или магнитных свойств. Основным недостатком наполненных полимеров состоит

в склонности к хрупкому разрушению [8–10], сопровождающемуся примерно стократным снижением деформации при разрыве [9]. Охрупчивание наполненных полимеров обусловлено несколькими причинами, главная из которых — появление шейки. Возникновение шейки в системе, не способной обеспечивать ее дальнейшее развитие, приводит к разрыву в процессе ее образования. В результате макроскопическая (т.е. усредненная) деформация при разрыве невелика, хотя локальная деформация в формирующейся шейке может достигать сотен процентов.

Системы, деформирующиеся гомогенно, без образования шейки, не охрупчиваются до очень

высоких степеней наполнения как, например, наполненный каучук [11] и сверхмолекулярный ПЭ [12]. Согласно работам [13–15], образование шейки определяется способностью полимера к деформационному упрочнению. Условия появления шейки могут быть определены при помощи диаграммы Консидера, если известна зависимость истинного напряжения от степени удлинения [13, 16]. В связи с этим актуально изучение деформационного упрочнения полимеров при вытяжке. При сильном упрочнении полимерной матрицы шейка не образуется, и композиты сохраняют деформативность до очень высоких степеней наполнения. В нашем случае такая система создается вытяжкой. Способность к упрочнению возрастает при увеличении молекулярной массы и химической сшивки полимеров [17]. Но самый простой способ усиления деформационного упрочнения полимеров – ориентация [18, 19].

Часто под одноосной деформацией понимают любую однонаправленную вытяжку. В действительности к одноосной деформации приводит только вытягивание достаточно длинных образцов кругового сечения. Растяжение пластин или пленок, которые часто используют при лабораторных исследованиях, не приводит к одноосной деформации. При пластической деформации материала его объем сохраняется, и удлинение сопровождается сокращением размеров в поперечных направлениях. Для пленочных образцов толщина уменьшается сильнее, чем ширина, причем их соотношение может меняться в процессе удлинения. В результате вытянутая пленка трехосно-анизотропна. Еще больше усложняет ситуацию то, что у кромок вытянутого образца свойства полимера иные, чем в середине [20].

Зависимость истинного напряжения от степени удлинения полистирола и поликарбоната изучали в работах [6, 7]. Аналогичное исследование проводили для ПЭВП и ПЭТФ путем прокатки пленки между двумя валками при комнатной температуре [18, 19]. Исследовали также ориентацию полипропилена при вытяжке в канале прямоугольного сечения, боковые стенки которого не позволяли образцу течь перпендикулярно оси удлинения, так называемом “мертвом канале” [17, 21].

Влияние малых степеней вытяжки (от 1 до 3) на механические характеристики полимеров исследовано недостаточно по двум причинам. Во-первых, такая ориентация не позволяет получить высокопрочный полимер. Во-вторых, при холодной вытяжке степень удлинения сразу достигает значения так называемой естественной степени вытяжки в шейке. Размер зоны перехода неориентированного полимера в шейку близок к толщине пленки, и исследовать материал в столь узкой области трудно. В связи с этим получение полимера с малыми степенями вытяжки является

проблемой. Между тем, для понимания процесса холодной вытяжки желательно получать полимер и со степенями удлинения ниже естественной степени вытяжки. Такое затруднение преодолевается применением метода, описываемого в работе.

Цель настоящей работы – изучение влияния осевой и двухосной вытяжки ПЭТФ на напряжение текучести и модуль упругости.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на аморфных пленках ПЭТФ – промышленном изотропном-полупластике для производства конденсаторной пленки по МРТУ-6-11-5-64. ММ полимера составляла 2.7×10^4 . Полимерную пленку толщиной 95 мкм деформировали, помещая ее между двумя толстыми (5 мм) слоями пластичного металла и деформируя их совместно. Однородность деформации полимера обеспечивается однородностью течения металла, а степень его вытяжки равна степени деформирования металла. Матричный металл должен быть пластичным, а температура рекристаллизации – ниже комнатной. При этих условиях металл можно подвергнуть любой деформации без нарушения сплошности и возникновения неоднородности деформации. Этим требованиям удовлетворяет сплав свинца и олова в соотношении 1 : 1.

Деформацию пленок ПЭТФ в металле осуществляли в трех вариантах метода. В первом образец в виде круга размещали между двумя круглыми свинцовыми дисками толщиной 5 мм, как показано на рис. 1. Полученный трехслойный “сэндвич” сдавливали стальными полированными плитами. Для облегчения скольжения свинцовых дисков между ними и прессующими плитами помещали две пленки тефлона. Деформация сэндвича определялась деформацией металла. Степень вытяжки меняли, используя набор ограничительных каленых стальных колец различной высоты. Материал в плоскости образца деформировался изотропно, а круг после сжатия преобразовывался в круг большего диаметра.

Степень деформации Λ определяли по изменению диаметра круга

$$\Lambda_0 = R/R_0, \quad (1)$$

где R_0 и R – начальный и конечный диаметры круга.

Использовали также двумерную плоскостную деформацию в двух вариантах метода. На рис. 2 изображено приспособление одноосной вытяжки. В стальной канал прямоугольного сечения плотно помещали два пластичных металлических бруска и пленку исследуемого полимера между ними. Ширина пленки равна ширине брусков.

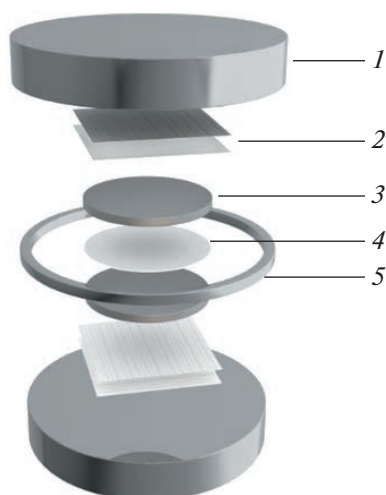


Рис. 1. Приспособление для плоскостной деформации полимерной пленки в металлической матрице: 1 – стальная плита, 2 – две пленки тефлона, 3 – диск из сплава свинец–олово, 4 – ориентируемый полимер, 5 – стальное ограничительное кольцо. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

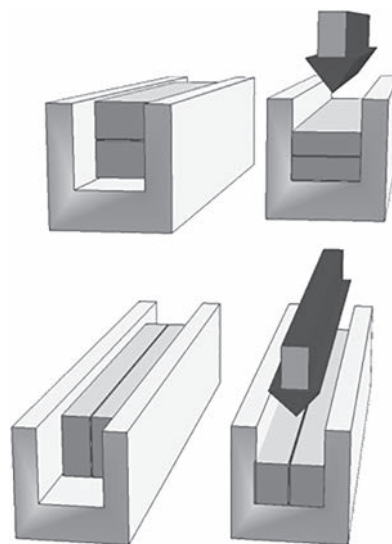


Рис. 2. Устройство для одноосной вытяжки полимера. Горизонтальное (вверху) и вертикальное (внизу) положение сэндвича.

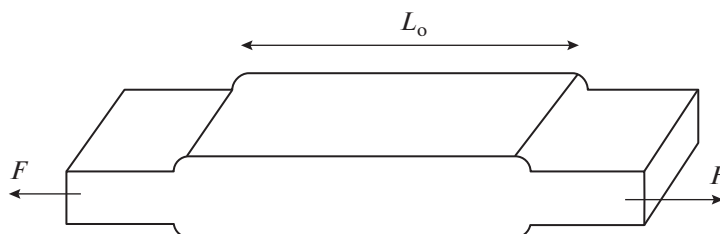
Сэндвич сдавливали прямоугольным стальным плунжером. Под нагрузкой металлические бруски вместе с полимерной пленкой удлинялись вдоль канала, и во столько же раз уменьшалась их толщина. Ширина пленки оставалась неизменной.

В другом варианте вытяжки сэндвич сжимали, как показано в нижней части рис. 2. Удлинение происходило только вследствие уменьшения ширины образца. Различие между двумя способами вытяжки заключалось в том, что в одном удлинение происходило из-за счет уменьшения толщины, а в другом – ширины образца. Пластическое деформирование всегда происходит путем сдвига, но плоскости сдвига в этих случаях ориентированы различно относительно оси последующего растяжения образца.

Из деформированного в металле пленочного образца с помощью специальной делительной

машины изготавливали полоски шириной 2 и длиной 20 мм. Образцы растягивали со скоростью 10 мм/мин в направлении предварительной деформации в металле на универсальной испытательной машине “Shimadzu Autograph AGS 20 kN”. Полученные результаты усредняли по результатам испытания пяти образцов.

Для получения полной деформационной кривой использовали две методики испытания. Верхний предел текучести определяли из максимального напряжения в зубе текучести, растягивая полоски постоянного сечения. Поскольку после распространения шейки полимер вытягивался из-под захватов, реальная длина образцов была больше их рабочей части, и степень вытяжки из диаграммы инженерное напряжение – деформация определялась со значительной ошибкой. Для аккуратной оценки степени вытяжки испытывали образцы, форма которых показана ниже.



У них предварительно вытягивали кончики, которые зажимали в захваты испытательной машины. Точность определения удлинения по диаграммам удлинения проверяли, нанося на обра-

зец метки и измеряя расстояние между ними. Значения деформации, полученные по меткам и по диаграмме удлинения, были равны 425 и 443% соответственно. Это свидетельствует о достаточ-

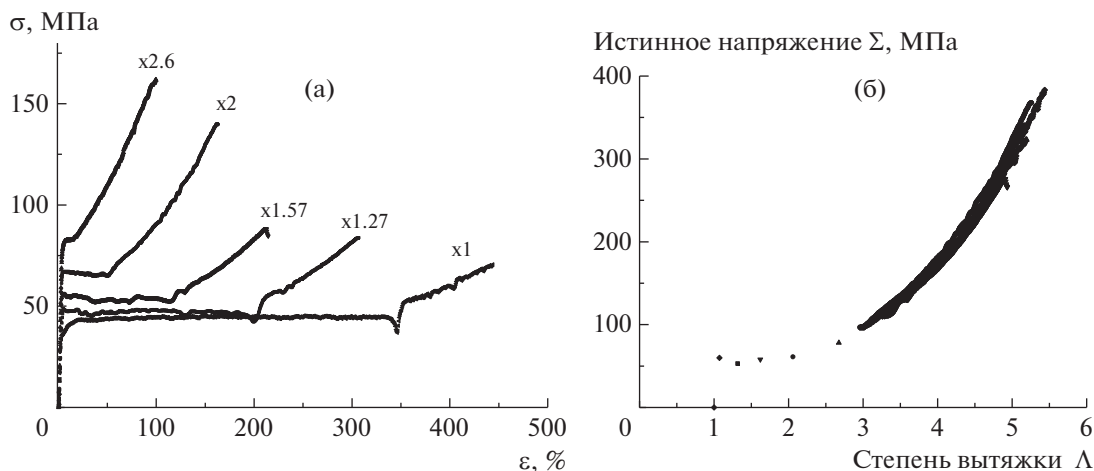


Рис. 3. Зависимости инженерного напряжения σ от деформации ϵ (а) и истинное напряжение текучести Σ —суммарная степень удлинения $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$ (б) для ПЭТФ, предварительно вытянутого в горизонтальном канале. а: степень предварительной вытяжки 1.27, 1.57, 2.0 и 2.6.

ной точности определения деформации по диаграммам удлинения.

Инженерное напряжение определяли делением нагрузки на начальную площадь поперечного сечения образца $\sigma = F/A_0$. Степень удлинения находили делением текущей длины на ее начальное значение $\Lambda = L/L_0$. При растяжении в испытательной машине уменьшается площадь сечения образца, и истинное напряжение определяли делением приложенной силы на текущую площадь образца $\Sigma = F/A$. Деформационные кривые перестраивали в координатах истинное напряжение Σ —степень удлинения Λ . Отметим, что в предварительно вытянутых образцах поры не появлялись, и объем образца считали постоянным. Площадь сечения $A = A_0/\lambda$, где λ — степень вытяжки в испытательной машине, тогда истинное напряжение определяется соотношением $\Sigma = \sigma \lambda$. При построении графиков по оси ординат откладывали истинное напряжение, а по оси абсцисс — суммарную степень удлинения, равную произведению степени предварительной вытяжки в металле Λ_0 на степень вытяжки в испытательной машине: $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$. Стадии распространения шейки (плато на инженерных диаграммах) при построении кривых выбрасывали, поскольку деформация в шейке и остальной части образца различалась.

После деформирования в металле образцы фотографировали при помощи поляризационного микроскопа “Полам Р–112”.

Рентгеноструктурные исследования в больших углах рассеяния проводили на установке “Bruker NANOSTAR U” с двумерным координатным газовым детектором HI-STAR, источником рентгеновского излучения на характеристической линии $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.542 \text{ \AA}$ и точечной схемой коллимации первичного пучка.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Горизонтальный канал

Влияние предварительной вытяжки в “горизонтальном” канале (верхняя часть рис. 2) на деформационное поведение пленки ПЭТФ демонстрирует рис. 3. В кончиках образцов, зажатых в испытательной машине, шейка уже сформирована, и деформирование происходит путем ее распространения вдоль образца, поэтому зуб текучести на зависимостях инженерного напряжения σ от деформации ϵ отсутствует. При распространении шейки инженерное напряжение постоянно, и на диаграмме σ — ϵ наблюдается “плато” (рис. 3а). Длина образца увеличивается вследствие сокращения неориентированной части, а в области перехода в шейку уменьшается поперечное сечение. После перехода всего образца в шейку деформирование становится однородным, и напряжение растет. Увеличение степени предварительной вытяжки Λ_0 приводит к сокращению протяженности плато и возрастанию наклона конечного участка деформационной кривой. Это свидетельствует об уменьшении степени вытяжки в шейке и усилении ориентационного упрочнения. При степени предварительной вытяжки $\Lambda_0 = 2.6$ шейка не появляется, и образец деформируется однородно. При увеличении Λ_0 также повышается предел прочности, который практически пропорционален Λ_0 [18, 19], что видно и на рис. 3а.

Зависимости истинного напряжения Σ от суммарной степени удлинения $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$ на стадии однородного деформирования практически сливаются в единую мастер-кривую (рис. 3б). Это означает, что предварительная вытяжка пленки в металле и последующее растяжение в испытательной машине почти эквивалентны. Деформировать образец в четыре раза — почти то же самое,

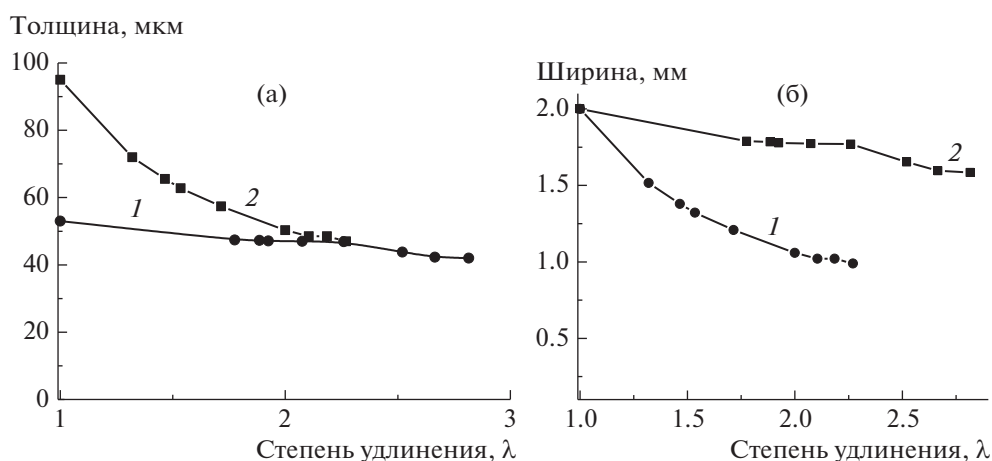


Рис. 4. Зависимость толщины (а) и ширины (б) образца, предварительно удлиненного в 1.8 раза в горизонтальном (1) и вертикальном (2) канале.

что предварительно удлинить его в два раза в металле, а потом растянуть еще в два раза с помощью испытательной машины. Это позволяет исследовать поведение полимера при деформациях, соответствующих развитию шейки.

Предел текучести в интервале степеней удлинения Λ от 1 до 2 (отдельные точки на рисунке) определяли по методике, отличной от получения сплошной части кривых рис. 3б. В таком случае испытывались ленточные образцы постоянного сечения, как описано выше. Предел текучести ПЭТФ после вытяжки в металле снижается. После начала пластического течения дальнейшее деформирование облегчено и происходит при более низком напряжении. Это “истинное деформационное размягчение” — эффект, противоположный деформационному упрочнению. Явление похоже на скольжение, когда вывести тело из состояния покоя труднее, чем продолжать движение. Деформационное размягчение связано с образованием полос сдвига. При этом одни авторы утверждают, что в полосах наблюдается снижение плотности и повышается свободный объем [22], а другие — что плотность полимера после прокатки повышается [23, 24]. Методом аннигиляции позитронов также обнаружено уменьшение свободного объема при пластическом течении под действием сжимающей силы [25].

Критическая степень вытяжки перехода от распространения шейки к однородному деформированию определяется решением дифференциального уравнения [16]

$$\frac{d\Sigma}{d\Lambda} = \frac{\Sigma}{\Lambda} \quad (2)$$

Если Λ^* — решение уравнения (2), при $\Lambda < \Lambda^*$ шейка образуется, а при $\Lambda > \Lambda^*$ деформирование однородное. На рис. 3б в интервале Λ от 1 до 2.95 имеется лишь 6 точек, поэтому функцию $\Sigma(\Lambda)$ в

указанном интервале описывали параболой и полиномом третьей степени, коэффициенты которых определяли по методу наименьших квадратов. Решение уравнения (2) обычно находят графически как точку касания кривой $\Sigma(\Lambda)$ и прямой, проходящей через точку (0,0) в координатах $\Sigma-\Lambda$. Мы точку касания находили аналитически, приравнявая значения функций и их производных. Касание наблюдается при $\Lambda^* = 2.319$ и 2.333 для параболы и полинома третьей степени соответственно. Различием можно пренебречь, что объясняет отсутствие шейки при степени прокатки $\Lambda_0 = 2.6$.

Изменение ширины и толщины образцов, вытянутых в продольном канале демонстрирует рис. 4. В металле увеличение длины происходит за счет уменьшения толщины при постоянной ширине. Соответственно при последующем растяжении образцов в испытательной машине их длина возрастает за счет уменьшения ширины, а толщина (кривая 1) меняется мало. Такие шейки называют “делокализованными”, и их появление не столь опасно, как шеек, деформирующихся путем изменения толщины образца. Например, в последнем случае при вытяжке металлических листов появляются нежелательные микроступеньки [16]. Кроме того, в этом случае вязкость разрушения и деформация при разрыве ниже, чем при делокализованной шейке.

Зона перехода в шейку в образце ПЭТФ без предварительной вытяжки показана на рис. 5. Она состоит из двух подзон. В первой (светлая горизонтальная полоса 1 на фото) изменяется толщина образца, а во второй — ширина. Зона изменения толщины на фото яркая, поскольку имеет кривизну и отражает свет. После деформирования в горизонтальном канале при последующем растяжении толщина меняется мало, шейка делокализованная, и яркая зона 1 на образце отсутствует.

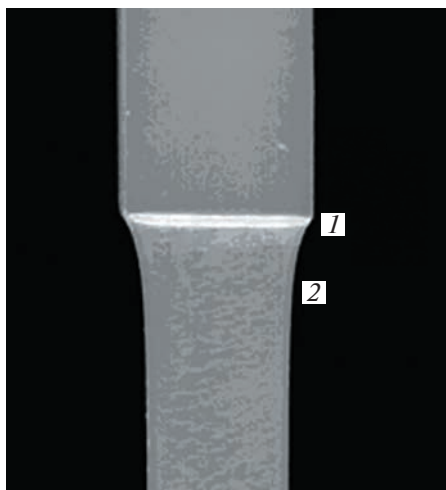


Рис. 5. Фото зоны перехода в шейку невытянутого образца ПЭТФ: 1 – зона изменения толщины, 2 – зона изменения ширины.

На рис. 6 приведена зависимость истинного напряжения Σ от куба степени вытяжки Λ^3 . Зависимость спрямляется и может быть описана формулой

$$\Sigma = \Sigma_0 + K\Lambda^3, \quad (3)$$

где $K = 2.18$ МПа – константа, характеризующая скорость деформационного упрочнения и $\Sigma_0 = 43$ МПа. Соответственно величина $\Sigma_0 + K = 45$ МПа – предел текучести неориентированного полимера. Экспериментальный предел текучести несколько выше и равен 60 МПа.

Из формулы (3) можно определить критическую степень вытяжки при переходе от шейки к однородному деформированию. Эта степень вытяжки определяется решением уравнения (1). Подставляя формулу (3) в уравнение (2), имеем

$$3K\Lambda^{*2} = \frac{\Sigma_0}{\Lambda^*} + K\Lambda^{*2} \quad (4)$$

и

$$\Lambda^* = \sqrt[3]{\frac{\Sigma_0}{2K}} \quad (5)$$

Для $K = 2.18$ МПа и $\Sigma_0 = 43$ МПа получаем $\Lambda^* = 2.14$. Экспериментально переход наблюдается при $\Lambda^* \approx 2.6$. Величина Σ_0 не зависит от Λ , и критическая степень вытяжки Λ^* определяется в основном скоростью деформационного упрочнения (константой K).

Вертикальный канал

Диаграммы деформирования инженерное напряжение σ –деформация ϵ для ПЭТФ, предварительно вытянутого в вертикальном канале представлены на рис. 7. При удлинении в металле длина образцов увеличивалась за счет уменьшения их

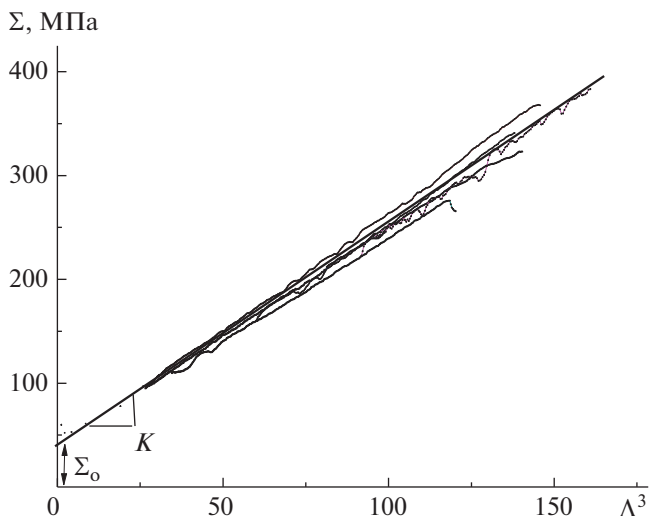


Рис. 6. Зависимость истинного напряжения Σ от куба степени вытяжки Λ^3 .

ширины, а толщина не менялась. Соответственно при последующем растяжении в испытательной машине уменьшается толщина образцов (рис. 4а, кривая 2) при почти неизменной ширине. Зависимости истинного напряжения Σ от суммарной степени удлинения $\Lambda = \Lambda_0\lambda$ на стадии однородного пластического течения показаны на рис. 7б. Сравнение диаграмм истинное напряжение Σ –степень вытяжки Λ для горизонтальной и вертикальной вытяжки приведено на рис. 7в. При больших степенях вытяжки с точностью до разброса данных различия не обнаружено. Единственное различие замечено при небольших Λ : предел текучести после деформирования в вертикальном канале немного ниже, чем после горизонтального канала (рис. 8).

На рис. 9 приведено изображение пленок ПЭТФ в оптическом микроскопе после деформирования в продольном (сверху) и вертикальном каналах (внизу). При удлинении в вертикальном канале оптически наблюдаются две системы полос сдвига, пересекающихся под углом примерно $43 \pm 3^\circ$. Соответственно угол между полосами и осью удлинения равен $21.5 \pm 1.5^\circ$. Это означает, что вытяжка сильно изменяет угол ориентации полос сдвига, который уменьшился более чем вдвое: от 45° в изотропном полимере до примерно 21° . Справа показаны рентгенограммы в больших углах. На рентгенограммах на фоне аморфного гало в полюсах наблюдаются светлые диффузные области, связанные с ориентацией полимера. Дифрактограммы не обнаруживают различия в ориентации полимера.

Трехмерное сжатие диска

Влияние осуществленной этим способом деформации на кривые инженерное напряжение σ –деформация ϵ ПЭТФ демонстрирует рис. 10.

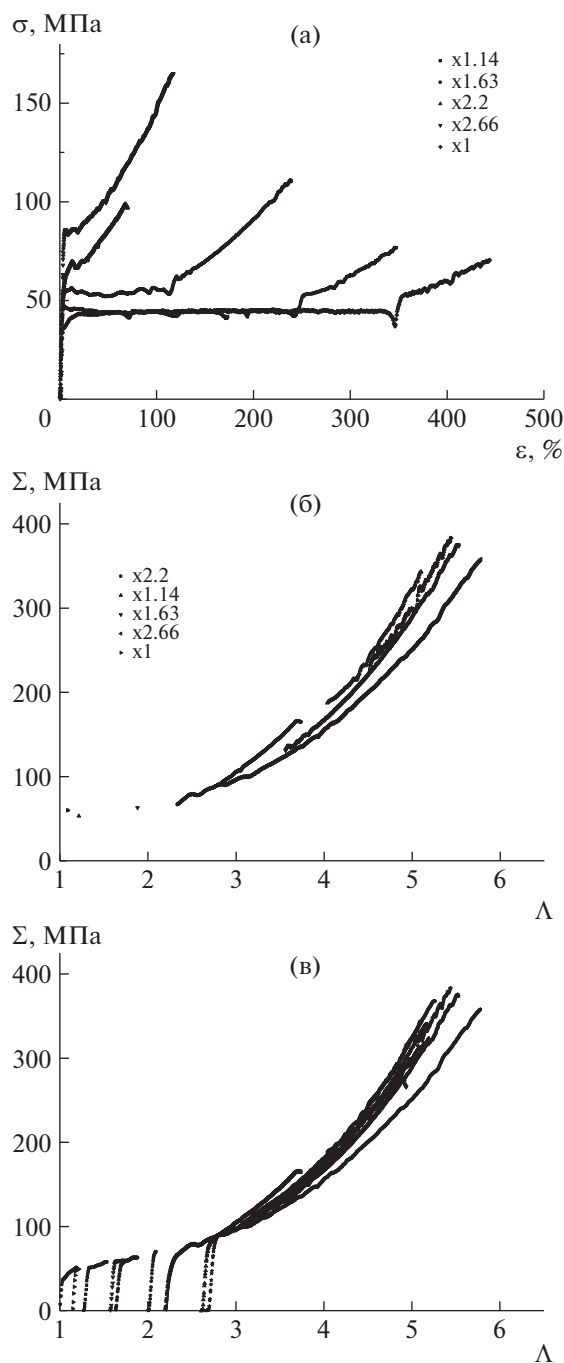


Рис. 7. Зависимость инженерного напряжения σ от деформации ε (а), истинное напряжение текучести Σ —суммарная степень удлинения $\Lambda = \Lambda_0 \lambda$ пленок (б), предварительно вытянутых в вертикальном канале; в — сравнение кривых $\Sigma(\Lambda)$ для вытяжки в горизонтальном и вертикальном каналах.

При степенях линейного удлинения Λ_0 (величине увеличения диаметра круга) от 1 до 1.54 появляется шейка. Зависимости истинного напряжения от Λ приведены на рис. 10б, а на рис. 10в — начальные части кривых зависимости истинного напряжения от Λ для вытяжки в горизонтальном канале

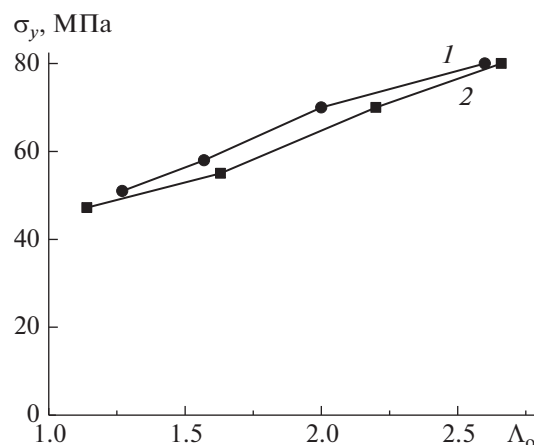


Рис. 8. Зависимость предела текучести σ_y пленок, вытянутых в горизонтальном (1) и вертикальном (2) каналах, от степени предварительной вытяжки Λ_0 .

и двухмерной вытяжки при сжатии диска. Напряжение текучести после трехмерного сжатия диска заметно ниже, чем после вытяжки в горизонтальном канале. Трехмерное сжатие диска приводит к необычно сильному деформационному размягчению ПЭТФ. Отметим, что при $\Lambda = 3$ предел текучести при плоскостной вытяжке все еще ниже, чем при одноосной. При дальнейшем увеличении Λ до 5–6 эта разница становится незаметной.

Модуль упругости

Зависимость модуля упругости от степени осевой вытяжки Λ_0 при деформировании в горизонтальном и вертикальном каналах, а также при сжатии диска приведена на рис. 11. Модуль упругости описывается линейной функцией

$$E = E_0 + E_1(\Lambda_0 - 1), \quad (6)$$

где $E_0 = 1.35$ ГПа, $E_1 = 1.4$ ГПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе обсуждались два механизма деформационного упрочнения полимеров. Согласно первому, возрастание напряжения текучести обусловлено сеткой зацеплений и связано с появлением дополнительного напряжения, необходимого для растяжения сетки зацеплений [12, 13]:

$$\Sigma = nkT(\Lambda^2 - 1/\Lambda) \quad (7)$$

Здесь n — концентрация цепей в сетке.

Это объяснение деформационного упрочнения соответствует термину “вынужденная высокоэластичность”. Достоинством этого объяснения упрочнения является то, что экспериментальные данные часто спрямляются в координатах теории высокоэластичности $\Sigma - (\Lambda^2 - 1/\Lambda)$. Однако неясно, почему в стеклообразном полимере напряже-

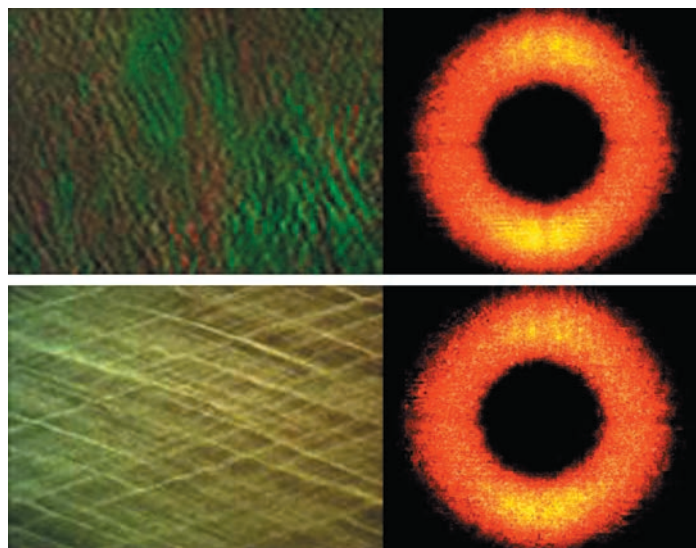


Рис. 9. Пленки ПЭТФ после деформирования в продольном (сверху) и вертикальном каналах (внизу). Степень ориентации $\Lambda_0 = 1.82$. Справа показаны рентгенограммы в больших углах.

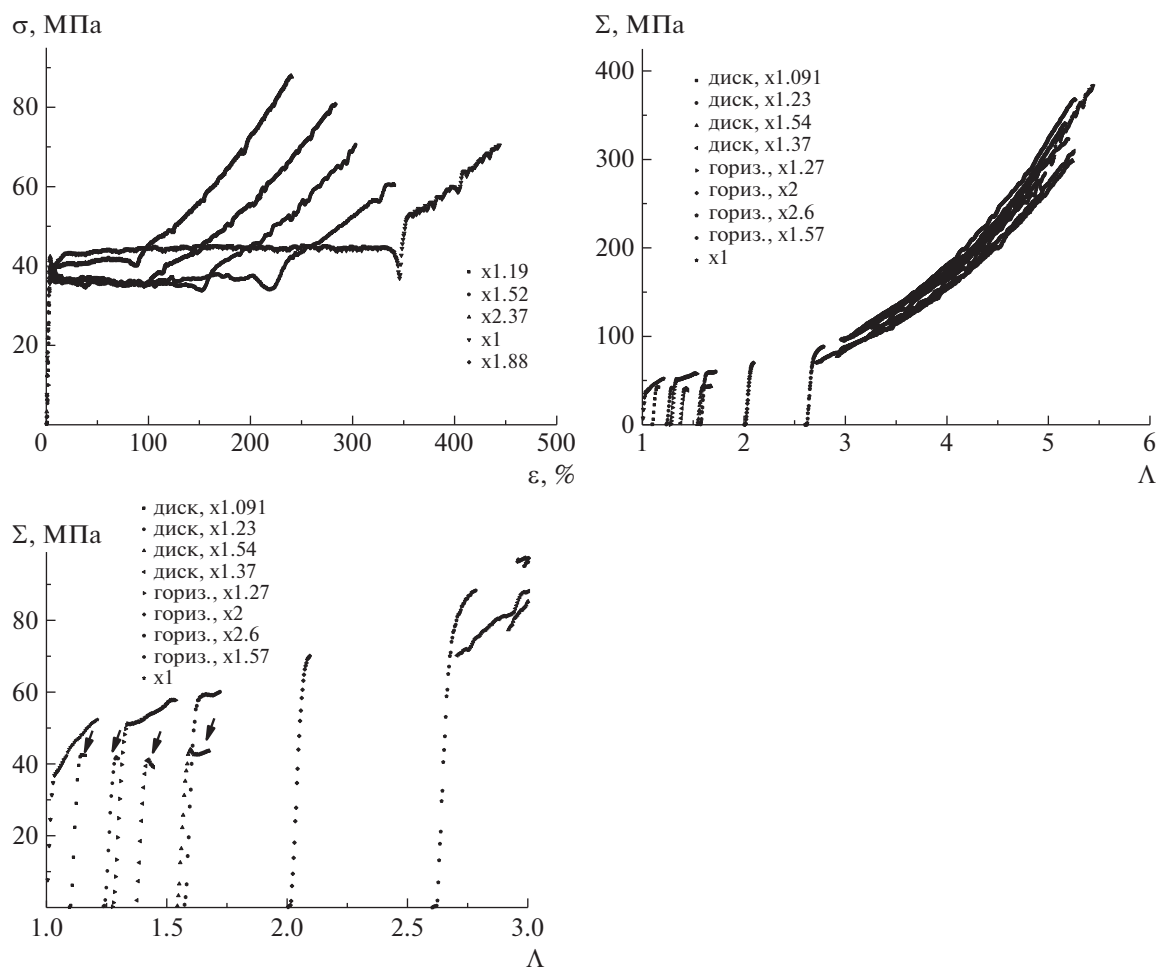


Рис. 10. Зависимость инженерного напряжения σ от степени удлинения λ пленок, предварительно вытянутых в плоскости (а); сравнение диаграмм истинное напряжение текучести Σ —суммарная степень удлинения Λ для 2D-вытянутых в плоскости и в горизонтальном канале (б) и начальные части кривых $\Sigma(\Lambda)$ (в), стрелками отмечены кривые для плоскостной вытяжки.

ние может описываться формулой теории высокоэластичности.

Оценим концентрацию n цепей в сетке, при которой будет достигаться упрочнение, наблюдаемое на рис. 3. При возрастании Λ от 3 до 5 истинное напряжение Σ увеличивается на 220 МПа. Оценивая концентрацию цепей n по формуле (7), для такого увеличения Σ при комнатной температуре T концентрация цепей n должна быть равна 3.3×10^{27} . Молекулярная масса звена терефталата с химической формулой $C_{10}O_4H_{10}$ равна 194. Масса единицы объема (плотность) полимера $\rho = N M m$, где N – количество мономерных звеньев в единице объема полимера, $m = 1.66 \times 10^{-27}$ кг – атомная единица массы. Исходя из плотности ПЭТФ ρ , равной 1330 кг/м³, количество мономерных звеньев N оценивается как 4.1×10^{27} . Приведенное число очень близко к требуемой концентрации цепей в сетке n . Таким образом, для достижения наблюдаемого упрочнения цепь в сетке должна состоять примерно из одного звена терефталата. Это противоречит здравому смыслу. Иными словами, сетка зацеплений не может обеспечить сильное деформационное упрочнение.

Второе объяснение упрочнения состоит в ориентации полимерных макромолекул [26]. В отсутствие ориентации предел текучести и модуль упругости полимера лимитируются слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В процессе вытяжки происходит постепенный переход, при котором начинают работать сильные ковалентные связи в ориентированных молекулах. Данная работа доказывает, что за деформационное упрочнение ответственна именно ориентация. А именно, вытяжка приводит к изменению ориентации полос сдвига (рис. 9). Сдвиговые напряжения при растяжении описываются формулой [14]

$$\tau = \frac{\Sigma \sin 2\theta}{2}, \quad (8)$$

где θ – угол между полосами сдвига осью удлинения. На рис. 9 он равен $21.5^\circ \pm 1.5^\circ$. Уменьшение этого угла при неизменном сдвиговом напряжении τ требует роста растягивающего напряжения Σ . Вторым аргументом в пользу данного механизма упрочнения является увеличение модуля упругости после вытяжки. Хорошо известно, что в неориентированных полимерах предел текучести прямо пропорционален их модулю упругости. Рост предела текучести при вытяжке обусловлен как уменьшением угла ориентации полос сдвига θ , так и ростом модуля упругости. И обе причины вызваны ориентацией полимера.

Отметим, что течение вытянутого полимера не описывается классической теорией пластичности изотропных материалов, в которой две системы

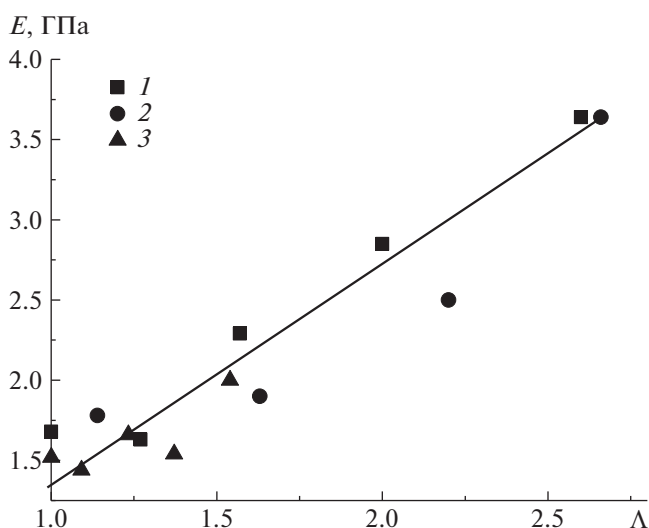


Рис. 11. Зависимость модуля упругости E от степени осевой вытяжки Λ_0 при деформировании в горизонтальном (1) и вертикальном (2) каналах, а также при плоскостном деформировании (3).

полос перпендикулярны. Реально полосы сдвига не перпендикулярны.

Предварительная вытяжка полимера изменяет вид диаграмм деформирования. При нагружении неориентированный ПЭТФ имеет сравнительно небольшую линейную гуковскую часть, за которой происходит нелинейное деформирование, и максимум нагрузки наблюдается при деформации 7–10%. Предварительное деформирование увеличивает гуковскую часть диаграммы и сокращает деформацию при начале течения, как показано на рис. 12. Это снижение особенно значи-

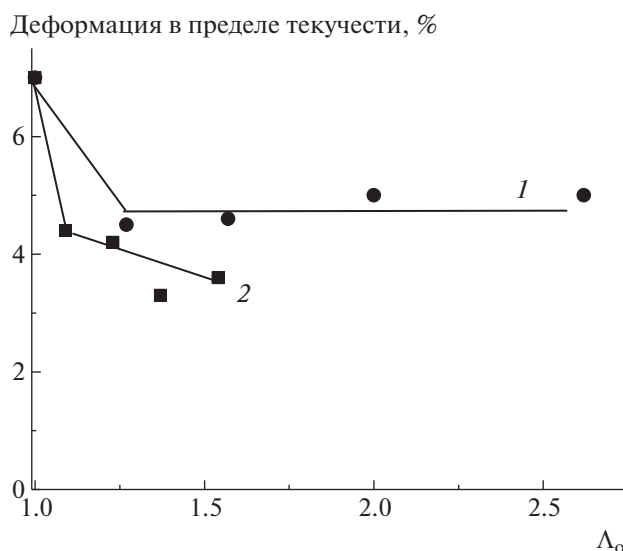


Рис. 12. Зависимость деформации текучести от степени осевой вытяжки Λ_0 . 1 – продольный канал, 2 – диск.

тельно в случае раздавливания диска в плоскости. Длительную нелинейную часть диаграммы связывают с так называемым анэластической деформацией, которая обратима, но обратимость появляется со временем и на кривых нагрузка–разгрузка приводит к гистерезису. Связывают этот вид деформации с незавершенными микросдвигами [27]. Раздавливание пленки в металле серьезно снижает эту деформацию, и течение начинается при более низкой деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы зависимости истинного напряжения текучести от степени деформации при трех различных схемах деформирования ПЭТФ в металлической матрице. Установлено предельное значение степени предварительной вытяжки, выше которого при дальнейшей вытяжке шейка уже не образуется. Это значение хорошо соотносится с теоретически определенным значением критической степени вытяжки.

Важным является рассмотрение деформации полимерных пленок в разных направлениях. Обнаружена особенность течения, заключающаяся в том, что полимер “помнит” о том, как он деформировался ранее. Данное поведение отдаленно напоминает эффект “памяти формы” в металлах. Если при предварительном деформировании пленка удлинялась за счет уменьшения толщины при постоянной ширине, при последующем растяжении образца в испытательной машине длина возрастает в основном за счет уменьшения ширины. При этом образуется так называемая делокализованная шейка. И наоборот, если при деформировании пленки полимер удлиняется за счет уменьшения ширины образцов, при последующем растяжении уменьшается толщина образцов при почти неизменной ширине.

Появление шейки в металлах весьма нежелательно с точки зрения практики. Например, при изготовлении деталей кузова автомобиля это приводит к неровности поверхности и чревато появлением трещин. Делокализация шейки эту опасность устраняет.

Расчет наблюдаемого упрочнения с использованием модели сетки зацеплений, а также рассмотрение сетки полос сдвига и углов между ними позволяет сделать вывод, что именно ориентация полимерных макромолекул, а не сетка молекулярных зацеплений является причиной наблюдаемого явления.

Отметим еще один момент. Пластическое течение материалов в механике описывает теория пластичности. Она основана на появлении двух систем взаимно перпендикулярных микрополос сдвига. В ориентированных полимерах микрополосы не перпендикулярны, и это означает, что

требуется существенная модификация теории пластичности.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦХФ РАН, регистрационный номер 12204040099-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allison S.W., Ward I.M. // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. P. 1151.
2. Broutman L.J., Patil R.S. // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 165.
3. Ward I.M. The Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1984.
4. Roesler J., Harders H., Baeker M. Mechanical Behavior of Engineering Materials. New York: Springer, 2007.
5. Osswald T.A., Menge G. Materials Science of Polymers for Engineers. München: Hanser Verlag, 2003.
6. Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Meijer H.E.H. // Polymer 2003. V. 44. P. 3579.
7. Govaert L.E., Van Melick H.G.H., Meijer H.E.H. // Polymer 2001. V. 42. P. 1271.
8. Точин В.А., Шупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гаф М.И. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
9. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
10. Bazhenov S.L. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. № 10. P. 813.
11. Nielsen L. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
12. Bazhenov S.L., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A. // Polymer Science A. 2010. T. 52. № 5. С. 549.
13. Considere M. // Die Anwendung von Eisen und Stahl bei Constructionen. Vienna: Verlag von Carl Gerolds Sohn, 1888.
14. Haward R.N. // J. Mat. Sci. 2003. V. 38. P. 2155.
15. Haward R.N., Thackray G. // Proc. Roy Soc. London. A. 1967. V. 302. P. 453.
16. Эшби М., Джонс Д. Конструкционные материалы. Полный курс. Долгопрудный: Интеллект, 2010.
17. Samios D., Shinichi T., Denardin E.L.G. // Int. J. Plasticity. 2006. V. 22. № 10. P. 1924.
18. Efimov A.V., Bazhenov S.L., Tyun'kin I.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 12. P. 721.
19. Bazhenov S.L., Efimov A.V., Bobrov A.V., Kechek'yan A.S., Grokhovskaya T.E. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 3. P. 285.
20. Bonart R. // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. 1969. V. 231. P. 438.
21. Bartczak Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. P. 1396.
22. Berlin A.A., Mazo M.A., Strel'nikov I.A., Balabaev N.K. // Polymer Science D. 2015. V. 8. № 2. P. 85.
23. Brady T.E., Yeh G.S.Y. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 4622.
24. Stephen P., McCarthy S.P., Rogers C.E. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 647.
25. Xie L., Gigley D.W., Hristov H.A., Yee A.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 1. P. 77.
26. Dupaix R.B., Boyce M.C. // Polymer. 2005. V. 46. P. 4827.
27. Oleinik E.F. // Polymer Science C. 2003. T. 45. № 1. С. 17.

УДК 541(64+24):539.2

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ФРАКЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2023 г. С. С. Гостев^а, Е. Е. Старчак^{а,*}, Т. М. Ушакова^а, В. Г. Гринев^а, В. Г. Крашенинников^а, А. Я. Горенберг^а, Д. Н. Втюрина^а, Т. А. Ладыгина^а, Л. А. Новокшопова^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: star2004i341@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Исследованы реакторные полимерные композиции на основе сверхмолекулярного ПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП для установления влияния ММ и свойств фракции низкомолекулярного ПЭВП на морфологию, механические и реологические свойства реакторных полимерных композиций. Использованы две серии композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ, включающие от 10 до 80 мас. % низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 160$ кг/моль (ПЭ-160), полученные в двухстадийном процессе полимеризации этилена на металлоценовом катализаторе, которые различались порядком введения ПЭ-160 в сверхвысокомолекулярный ПЭ (ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160). Композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль (ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ) с содержанием ПЭ-48 от 6 до 30 мас. % синтезированы методом одностадийной полимеризации этилена в присутствии тандем-катализатора. Методом СЭМ сопоставлены формы и размеры частиц нацентных полимерных продуктов. Морфология, деформационно-прочностные, динамические механические и реологические свойства реакторных полимерных композиций изучены в зависимости от способа их получения, содержания низкомолекулярной фракции, ее молекулярной массы и физико-механических свойств. Повышение доли ПЭ-160 и ПЭ-48 в ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭ-48/сверхвысокомолекулярного ПЭ приводит к увеличению кристалличности реакторных полимерных композиций, величин модуля упругости при растяжении и динамического механического модуля со значительными отклонениями от правила аддитивности.

DOI: 10.31857/S2308112023700542, EDN: PYRQBQ

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилен высокой плотности — это целый набор материалов, полученных в процессе каталитической полимеризации этилена, различающихся по ММ, морфологии, механическим и реологическим свойствам, которые определяют методы их переработки и области применения. Среди промышленных марок ПЭВП одним из наиболее перспективных является сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M \geq 1 \times 10^6$ г/моль [1–3]. Сверхвысокомолекулярный ПЭ характеризуется высокими прочностными и ударными свойствами, низкими коэффициентом трения и скоростью изнашивания, биосовместимостью, химической инертностью, стойкостью к растворителям и может применяться в различных отраслях промышленности [1, 4, 5].

Этот уникальный набор свойств обеспечивается надмолекулярной структурой сверхвысокомолекулярного ПЭ, которая отличается от надмолекулярной структуры ПЭВП с более низкой ММ наличием проходных молекул, находящихся в аморфной фазе материала [1, 4]. Из-за многочисленных переплетений полимерных цепей этот полиолефин обладает низкой степенью кристалличности, а также высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов [1, 6]. ПЭВП с низкой ММ характеризуется пониженной по сравнению со сверхмолекулярным ПЭ прочностью, высокими показателями текучести расплава и высокой кристалличностью, которая обеспечивает жесткость материала [1].

Постреакционное смешивание сверхвысокомолекулярного ПЭ с полимерами, обладающими

текучестью, является одним из способов улучшения его перерабатываемости и ряда других физико-механических свойств. Такие смеси с бимодальным ММР могут включать любые промышленные полиолефины. В качестве компонентов, снижающих вязкость расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ, используются ПЭНП, линейный ПЭНП [7–10]. ПЭВП со средней или низкой молекулярной массой вводят в состав сверхвысокомолекулярного ПЭ не только благодаря повышенной текучести, но также из-за схожести структур их молекулярных цепей [11–14]. Однако большое расхождение в вязкости расплавов компонентов является причиной того, что традиционный метод механического смешивания в расплаве приводит к получению плохо диспергированных смесей при содержании фракции сверхвысокомолекулярного ПЭ ≥ 10 мас. % [15, 16].

Для получения полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ наиболее эффективными являются “реакторные” методы, позволяющие вводить в его матрицу полиолефиновые фракции непосредственно в процессе полимеризации этилена на металлоорганических катализаторах. К ним относятся двухстадийные процессы полимеризации этилена с применением на каждой стадии одной и той же каталитической системы. Условия каждой стадии обеспечивают получение фракций реакторных полимерных композиций с желаемыми свойствами [17–20]. Еще одним подходом к созданию полимерных композиций непосредственно в процессе синтеза является одностадийная полимеризация в присутствии комбинации двух и более катализаторов разного типа [6]. Каждый компонент каталитической системы обеспечивает образование полимера со свойствами, определяемыми составом и структурой этого катализатора [6, 21].

Ранее оба реакторных метода были использованы нами для синтеза реакторных полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП с различной ММ. Композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ, включающие низкомолекулярную фракцию с $M_w = 160$ кг/моль, были получены в двухстадийном процессе полимеризации этилена с металлоценовым катализатором *rac*-(CH₃)₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO [20]. Для получения композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль проводили одностадийную полимеризацию этилена в присутствии тандем-катализатора, состоящего из цирконоценового комплекса *rac*-(CH₃)₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO и бисиминопиридильного комплекса железа 2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂/MAO [22].

В настоящей работе изучено влияние низкомолекулярной ПЭ фракции реакторных поли-

мерных композиций (ее содержания и физико-механических характеристик) на морфологию, деформационно-прочностные, динамические механические и реологические свойства реакторных полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, синтезированных различными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали две серии композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 160$ кг/моль (ПЭ-160), полученных в двухстадийных процессах полимеризации этилена с металлоценовым катализатором *rac*-(CH₃)₂Si(Ind)₂/MAO [20]. Композиции, обозначаемые ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160, различались последовательностью получения компонентов реакторных полимерных композиций на соответствующих стадиях синтеза. Содержание низкомолекулярной фракции (ПЭ-160) в них варьировалось от 10 до 80 мас. %. Композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 48$ кг/моль (ПЭ-48) с содержанием ПЭ-48 от 6 до 30 мас. % синтезировали в одностадийной полимеризации этилена в присутствии тандем-катализатора, включающего цирконоценовый комплекс *rac*-(CH₃)₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO и бисиминопиридильный комплекс железа 2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂/MAO [22].

ММР полимеров (M_w и M_w/M_n) определяли методом ГПХ с использованием хроматографа “Waters 150C” в 1,2,4-трихлорбензоле при 140°C.

Эндотермы плавления полимеров регистрировали с использованием ДСК DSC 204 F1 Phoenix, NETZSCH-Gerätebau GmbH. Образцы реакторных порошков нагревали до 160°C при скорости нагревания 10 град/мин, охлаждали при той же скорости до комнатной температуры и нагревали со скоростью 10 град/мин для регистрации эндотерм плавления. Степень кристалличности χ устанавливали путем сравнения энтальпии плавления образца при втором плавлении с энтальпией плавления идеального кристалла полиэтилена ($\Delta H_0 = 293$ Дж/г) [23].

Морфологию поверхности полученных композиционных материалов изучали методом СЭМ с применением растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7001F и микроскопа “Prisma E” (“Thermo Scientific”, Чешская Республика) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Образцы предварительно покрывали слоем золота толщиной 15 нм с помощью распылителя “Q150R ES plus” (“Quorum Technologies”, Вели-

кобритания) и помещали на проводящую углеродную ленту.

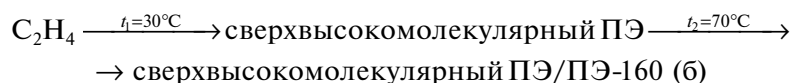
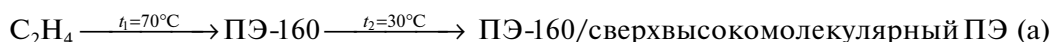
Деформационно-прочностные свойства материалов определяли с использованием универсальной испытательной машины “Instron 3365” при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5, эквивалентная длина — 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550. Скорость деформации образцов при растяжении составляла 50 мм/мин. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали из пластин толщиной 0.4–0.6 мм, приготовленных в пресс-форме закрытого типа при 190°C и давлении 10 МПа. Порошки реакторных полимерных композиций загружали в пресс-форму при комнатной температуре. Затем пресс-форму, помещенную в гидравлический пресс, нагревали до 190°C и выдерживали при давлении 10 МПа в течение 10 мин. Скорость охлаждения пресс-формы со 190 до 22°C водой составляла 10 град/мин. Давление во время охлаждения поддерживали постоянным на уровне 10 МПа. Статистическую обработку результатов испытаний проводили по ГОСТ 14359.

Динамический механический анализ спрессованных из расплава образцов реакторных полимерных композиций проводили с применением многофункционального анализатора “Netzsch”, модель DMA-242 C, Germany. Динамические механические модули E' для каждого образца получены как функции температуры в диапазоне от –140 до 130°C, при амплитуде растяжения 0.1%, фиксированной частоте 1 Гц и при скорости нагрева 2 град/мин. Образцы с шириной 5 и длиной 20 мм вырезали из пластин толщиной 0.3–0.5 мм, изготовленных горячим прессованием при 190°C и давлении 10 МПа. Из температурных зависимостей E' определяли величины динамического механического модуля при 22°C.

Показатели текучести расплавов образцов измеряли на приборе PRT-5 при 190°C и нагрузках 5, 10 и 21.6 кг (ГОСТ 11645-2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения полимерных композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкомолекулярным ПЭВП использованы разработанные нами методы, позволяющие вводить в сверхвысокомолекулярный ПЭ полимерные фракции с желаемыми свойствами непосредственно в процессе полимеризации этилена на цирконоценовом и пост-металлоценовом катализаторах [20, 22, 24]. Реакторные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ ($M_w = 1000$ кг/моль) и низкомолекулярного ПЭВП с $M_w = 160$ кг/моль (ПЭ-160), содержащие от 10 до 80 мас. % низкомолекулярной фракции, были получены в двустадийной последовательной полимеризации этилена на катализаторе $rac\text{-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при варьировании температуры полимеризации на отдельных стадиях (см. схему ниже) [20]. С изменением температуры полимеризации меняется соотношение скорости реакции роста полимерной цепи и суммы скоростей реакций ограничения роста полимерной цепи, приводящее к изменению молекулярной массы ПЭВП [25–27]. Согласно схеме двустадийного последовательного процесса на разных стадиях при температурах 70 и 30°C образуются соответственно ПЭ-160 и сверхвысокомолекулярный ПЭ [20]. Ниже приведена схема двустадийного последовательного процесса полимеризации этилена с катализатором $rac\text{-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$: а — введение сверхвысокомолекулярного ПЭ в матрицу ПЭ-160 с получением композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ; б — введение ПЭ-160 в матрицу сверхвысокомолекулярного ПЭ с получением композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160.



Кривые ММР чистого ПЭ-160 (ММР = 3.0) и немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ (ММР = 3.5) представлены на рис. 1а (кривые 1 и 2 соответственно). Композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160 имеют широкие ММР. Например, на кривой ММР для композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ с 30 мас. % ПЭ-160 (рис. 1а, кривая 3) наблюдаются пики в высокомолекулярной и низкомолекулярной областях, совпадающие с максимумами

на кривых ММР чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ-160.

Для получения композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ, включающих от 6 до 30 мас. % низкомолекулярного ПЭВП с ПЭ-48, применяли метод одностадийной полимеризации в присутствии тандем-катализатора [22]. В этом случае в процессе полимеризации этилена в реакторе происходит одновременное формирование фракций ПЭ-48 на бисиминопиридилльном комплексе железа $2,6\text{-[2,4,6-((CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N]FeCl}_2/\text{MAO}$ и

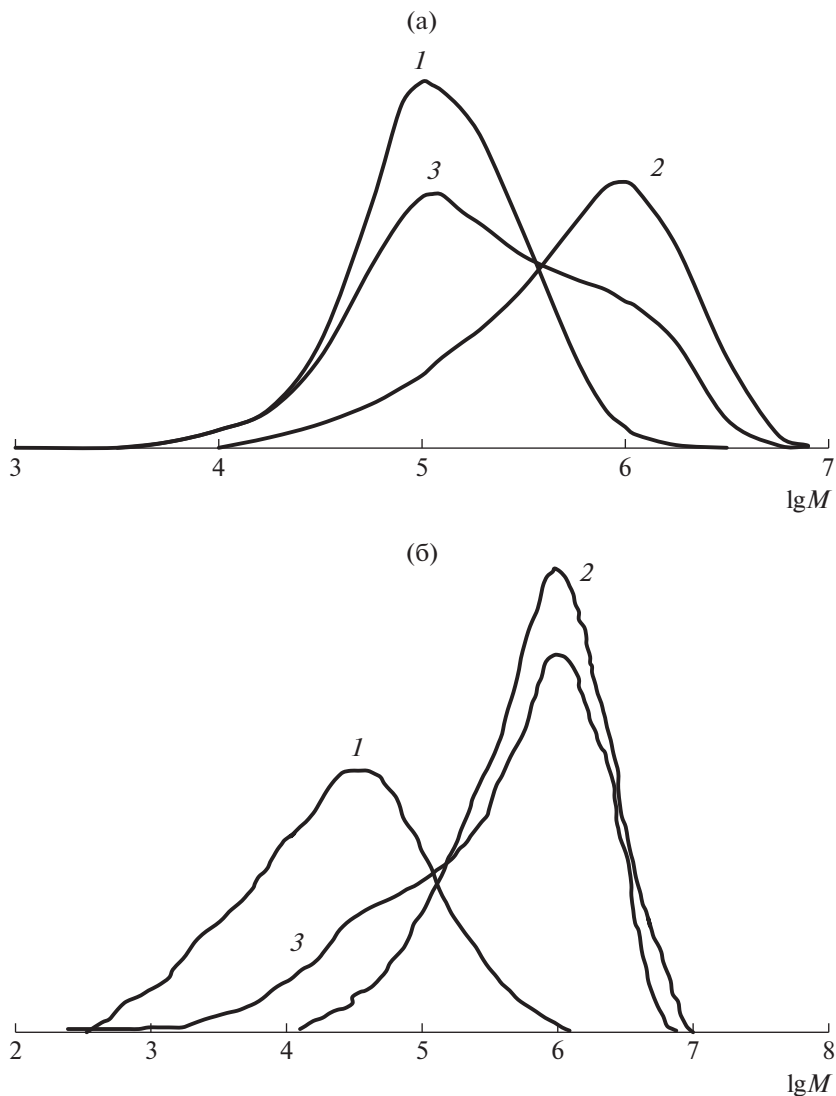


Рис. 1. ММР реакторных полимерных композиций и их компонентов. а: ПЭ-160 (1), сверхвысокомолекулярный ПЭ (2), ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ с 30 мас. % ПЭ-160 (3); б: ПЭ-48 (1), сверхвысокомолекулярный ПЭ (2), ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ с 30 мас. % ПЭ-48 (3).

сверхвысокомолекулярного ПЭ на цирконоценовом комплексе $rac\text{-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Композиции ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ, например, с 30 мас. % ПЭ-48 (рис. 1б, кривая 3), обладают широким ММР с интенсивным пиком в области высоких молекулярных масс, совпадающим с пиком на кривой ММР немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 1б, кривая 2). Также наблюдается плечо в области низких ММ, его положение совпадает с максимумом на кривой для чистого ПЭ-48, который имеет широкое ММР, равное 18 (рис. 1б, кривая 1).

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения насцентных частиц немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ, чистого ПЭ-160 и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ с

ПЭ-160 и ПЭ-48 с содержанием соответствующей низкомолекулярной фракции 30 мас. %. Композиция ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ получена по схеме (а) двустадийного процесса полимеризации введением сверхвысокомолекулярного ПЭ в матрицу ПЭ-160, образующуюся на первой стадии. Размер частиц чистого ПЭ-160 составляет ~ от 10 до 75 мкм (рис. 2а, фото 1). Согласно рис. 2а, фото 2, это рыхлые агрегаты, состоящие из мелких частиц с размером ≤ 10 мкм. Вторая стадия процесса полимеризации и формирование фракции сверхвысокомолекулярного ПЭ протекает в зоне реакции, в которой присутствует суспензия ПЭ-160 в толуоле, содержащая каталитически активные центры. Насцентные частицы образующейся композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ (рис. 2в, фото 1)

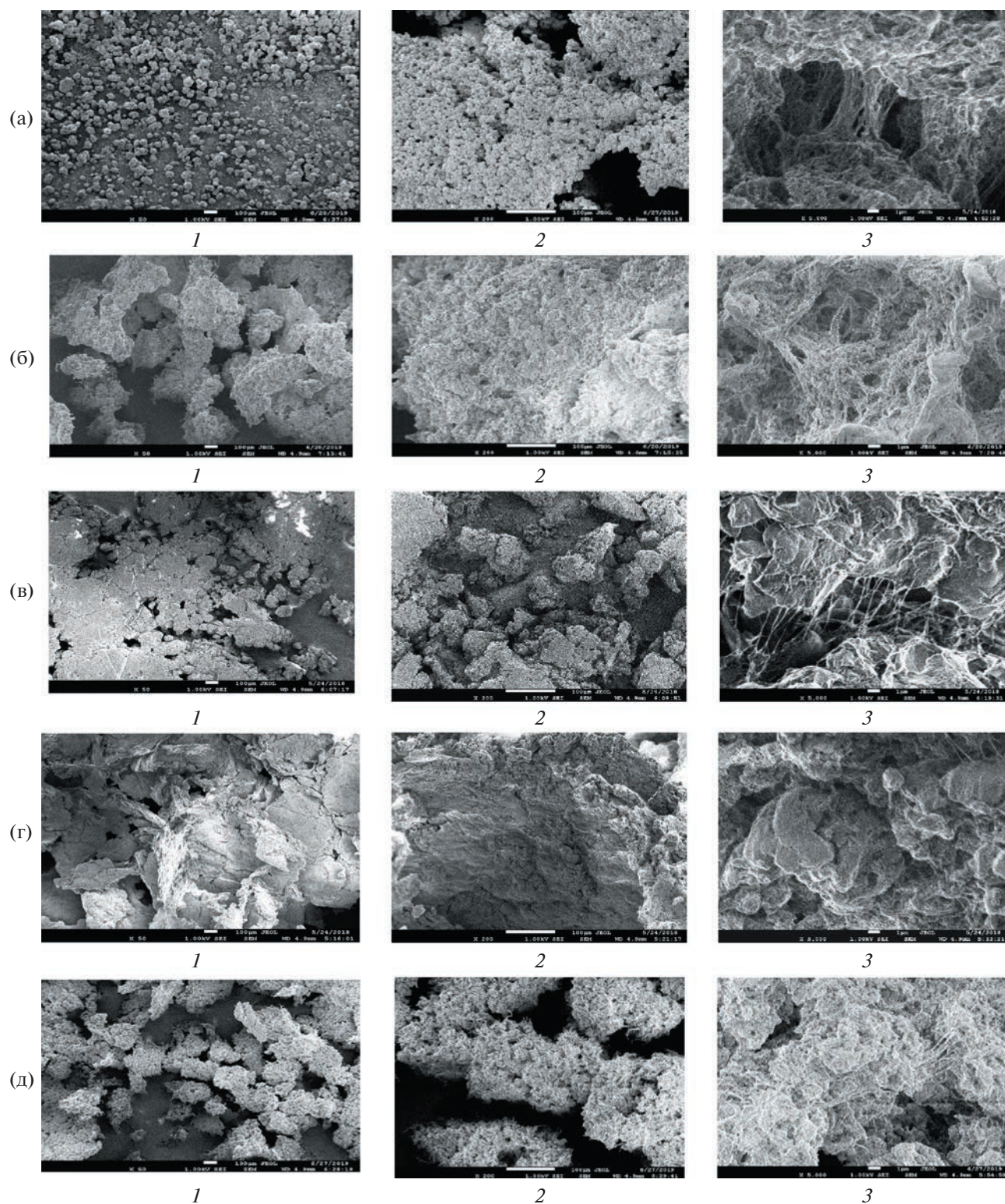


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц ПЭ-160 (а), сверхвысокомолекулярного ПЭ (б), ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ (в), сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160 (г) и ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ (д). Композиции включают ~30 мас. % соответствующего низкомолекулярного полиэтилена. Увеличение 50 (фото 1), 200 (фото 2), ×5000 (фото 3).

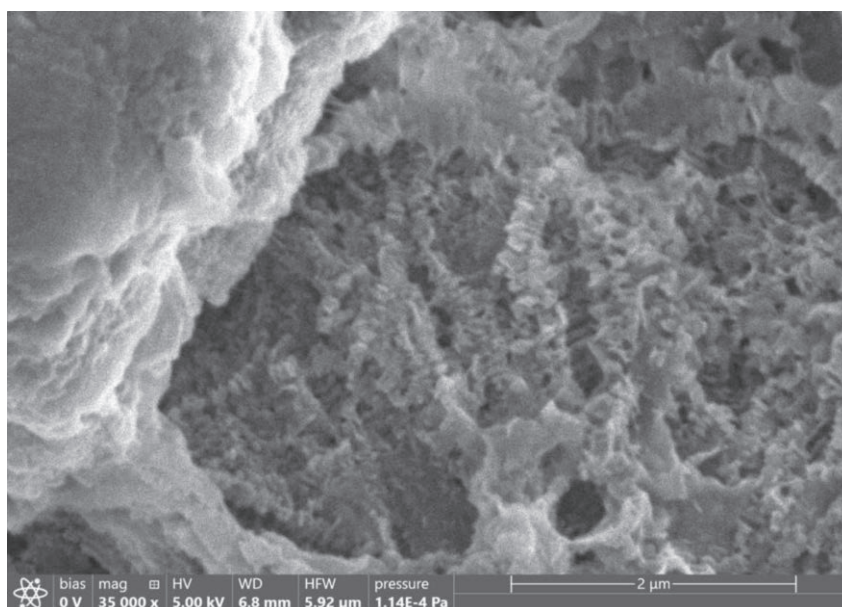


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности частиц ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ с 30 мас. % ПЭ-48. Увеличение 35000.

превышают размеры частиц чистого ПЭ-160, но также являются рыхлыми образованиями, состоящими из более мелких частиц (рис. 2в, фото 2). Это свидетельствует о хорошем смешении фракций в композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ.

При проведении синтеза по схеме (б) на первой стадии процесса формируется чистый сверхвысокомолекулярный ПЭ в виде крупных плотных образований неправильной формы с размером от 350 до 500 мкм (рис. 2б, фото 1 и 2). Получение фракции ПЭ-160 на второй стадии полимеризации проходило в зоне реакции, содержащей диспергированные в растворителе крупные частицы чистого сверхвысокомолекулярного ПЭ и активные центры катализатора. Частицы композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160, полученные после завершения двустадийного процесса, являются даже более крупными и уплотненными (рис. 2г, фото 1 и 2), чем у чистого сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 2б, фото 1 и 2). Это указывает на неравномерное распределение фракций в композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160.

Сравнение СЭМ-изображений чистых ПЭ-160 и сверхвысокомолекулярного ПЭ, а также композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160 при более высоком увеличении ($\times 5000$) показывает различия надмолекулярной структуры образцов. На снимках ПЭ-160 (рис. 2а, фото 3) и композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ с хорошим смешением компонентов (рис. 2в, фото 3) видно присутствие фибрилл и пластинчатых ла-

мелей. В то же время рис. 2г, фото 3 демонстрирует наличие на поверхности частиц композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160 с неравномерным перемешиванием компонентов наряду с фибриллами и пластинчатыми ламелями шишкебабных образований, которые отчетливо видны на СЭМ-изображении сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 2б, фото 3).

СЭМ-изображения насцентных частиц ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ, которые образуются при одновременном формировании фракций реакторных полимерных композиций в одностадийном синтезе на тандем-катализаторе, представлены на рис. 2д. Как и в случае композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ (рис. 2в, фото 1 и 2) это мелкие рыхлые агрегаты, но с меньшими размерами составляющих их частиц ~ 5 мкм (рис. 2д, фото 2 и 3). Структура композиции ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ, согласно рис. 2д, фото 3 состоит из фибрилл, пластинчатых ламелей и шишкебабных образований, которые отчетливо видны на рис. 3 при увеличении в 35000 раз.

Такая морфология насцентных частиц изученных материалов свидетельствует о более равномерном смешении фракций в композициях ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ в отличие от сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160. Для более глубокого изучения и сравнения надмолекулярной структуры реакторных полимерных композиций и их чистых компонентов требуются дополнительные исследования.

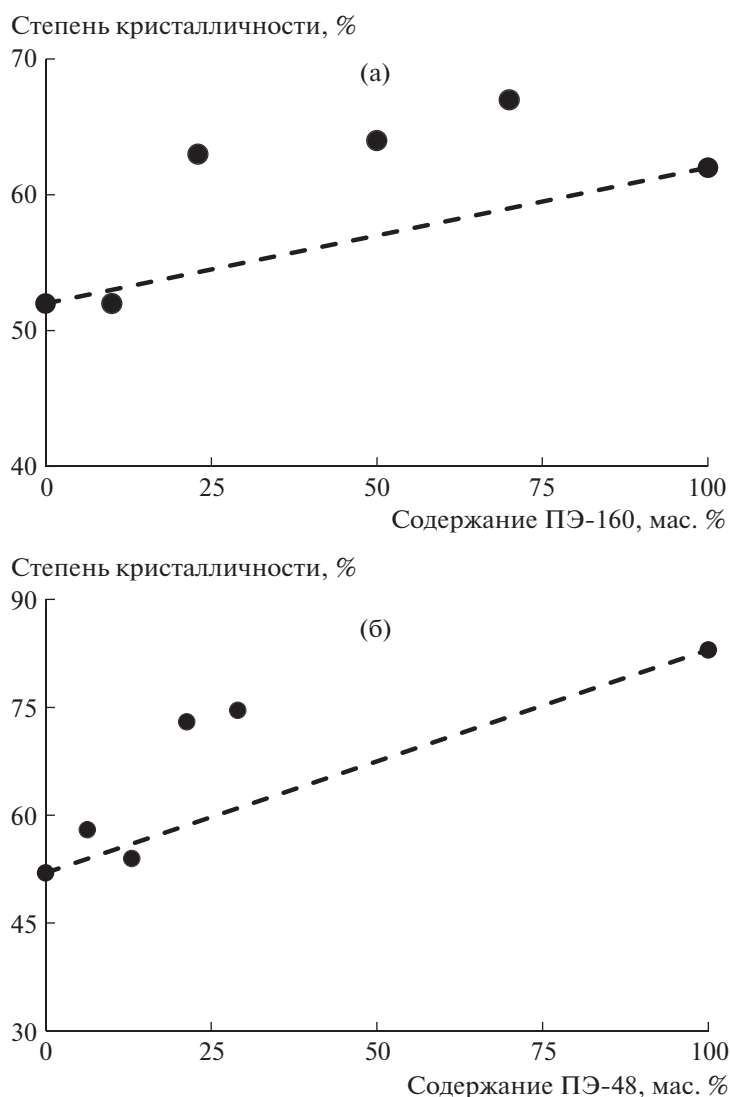


Рис. 4. Влияние содержания низкомолекулярной фракции на кристалличность композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ (а) и ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ (б).

Присутствие в матрице сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкой степенью кристалличности $\chi = 53\%$ фракций ПЭ-160 и ПЭ-48 с более высокой степенью кристалличности (соответственно 62% и 83%) приводит к увеличению содержания кристаллической фазы в материале. Как следует из рис. 4а и 4б, с обогащением реакторных полимерных композиций низкомолекулярной фракцией величина χ повышается с отклонением от правила аддитивности. Штриховыми линиями на графиках показаны линейные зависимости, соответствующие изменению кристалличности полимер-полимерных композиций при увеличении содержания соответствующей низкомолекулярной фракции в случае выполнения правила аддитивности. Так, степень кристалличности реакторных полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ-160, в со-

став которых входит от 30 до 70 мас. % низкомолекулярной фракции, превышает эту характеристику чистого ПЭ-160 (рис. 4а). Синергетический эффект известен для кристалличности механических смесей сверхвысокомолекулярного ПЭ с ПЭВП [11, 14, 16, 28], но не имеет четкого объяснения. Было сделано предположение, что это явление связано с нуклеирующим действием фракции сверхвысокомолекулярного ПЭ в композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП [16, 28]. Кроме того, процесс самонуклеирования в условиях сдвига был обнаружен в случае бимодальных реакторных смесей низкомолекулярного полиэтилена со сверхвысокомолекулярным ПЭ, полученных в полимеризации этилена на тандем-катализаторе [29, 30].

Исследование механических свойств реакторных полимерных композиций при растяжении

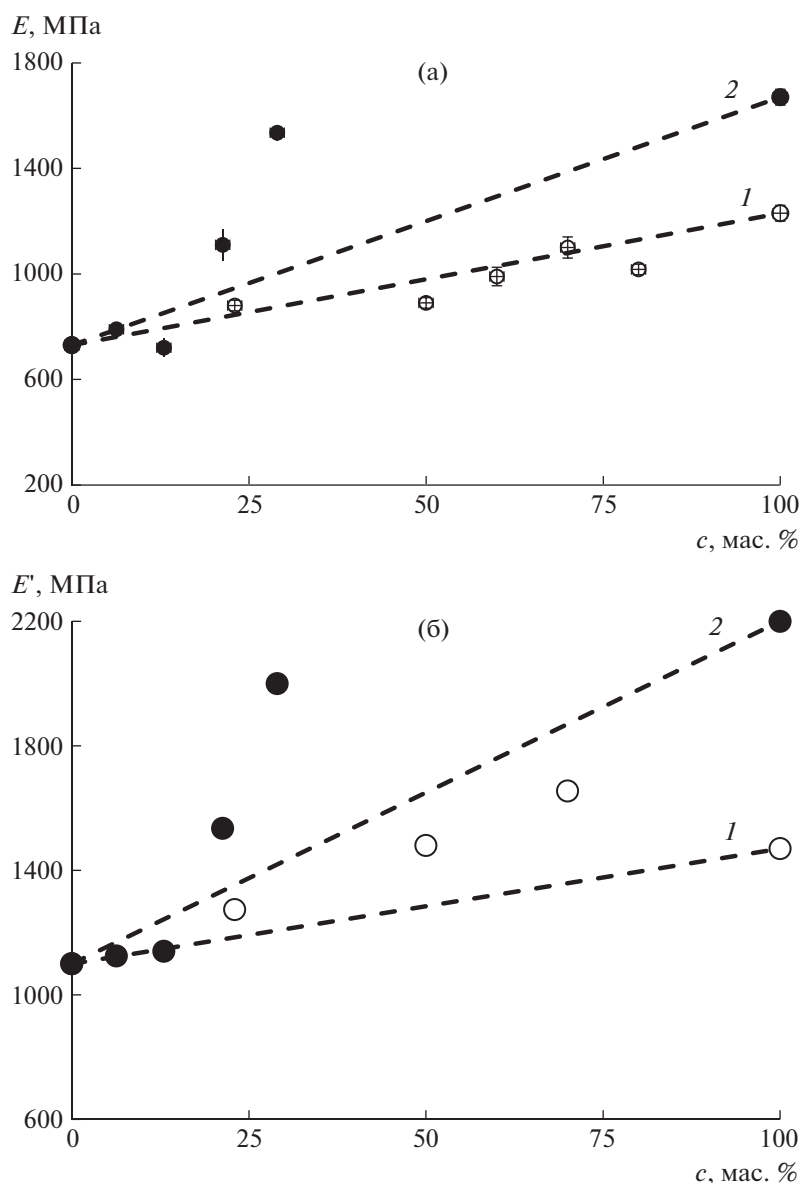


Рис. 5. Влияние содержания низкомолекулярного ПЭВП c на величины E (а) и E' (б) для композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ (1) и ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ (2).

выполнялось в режиме однократного кратковременного нагружения и в режиме периодического нагружения образцов. Показано, что повышение содержания фракции низкомолекулярного полиэтилена сопровождается увеличением как модуля упругости при растяжении E , так и динамического механического модуля E' материалов (рис. 5а и 5б соответственно). На рисунках видны различия в поведении композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ в области упругих деформаций. Так, модуль упругости при растяжении E композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ возрастает пропорционально повышению доли ПЭ-160 (рис. 5а, кривая 1), в случае композиции ПЭ-48/

сверхвысокомолекулярный ПЭ имеет место значительное отклонение от аддитивности уже при содержании ПЭ-48 в композиции около 25–30 мас. % (рис. 5а, кривая 2).

Заметное отклонение от аддитивных значений динамического модуля упругости E' композиций ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ наблюдали в той же области содержания низкомолекулярного ПЭВП 25–30 мас. % (рис. 5б, кривая 2), что и при псевдостатических испытаниях на растяжение (рис. 5а, кривая 2). В случае композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ существенные отклонения E' от аддитивности выявлены при более высоком содержании (50 и 70 мас. %)

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства немодифицированных сверхвысокомолекулярного ПЭ, ПЭ-160, ПЭ-48 и их композиций

Образец	Содержание низкомолекулярного ПЭВП, мас. %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	0	40 ± 4	550 ± 30
ПЭ-160	100	33 ± 2	800 ± 30
ПЭ-48	100	28 ± 2	2.4 ± 0.5
ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ	30	39 ± 3	690 ± 30
	50	38 ± 2	720 ± 40
	60	33 ± 1	720 ± 40
	70	32 ± 2	850 ± 20
	80	34 ± 5	720 ± 90
Сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160	10	35 ± 3	590 ± 20
	30	35 ± 1	570 ± 20
	50	31 ± 1	620 ± 20
	70	35 ± 2	650 ± 70
ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ	6	43 ± 4	560 ± 40
	13	24 ± 3	400 ± 50
	21	31 ± 1	600 ± 30
	30	31 ± 1	150 ± 70

ПЭ-160 в реакторных полимерных композициях (рис. 5б, кривая I).

При этом модули упругости E и E' композиции ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ, содержащей 30 мас. % ПЭ-48, составляют соответственно 1540 и 2000 МПа и незначительно уступают соответствующим модулям упругости полимера ПЭ-48 ($E = 1670$ и $E' = 2200$ МПа). Величины динамического модуля упругости композиций ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ, содержащих ПЭ-160 в количестве 50 мас. % (1480 МПа) и 70 мас. % (1635 МПа), близки и даже превышают эту характеристику чистого ПЭ-160 (1470 МПа).

Сопоставление данных по изменению степени кристалличности реакторных полимерных композиций (рис. 3) и их поведению в области упругих деформаций (рис. 4) показывает, что имеется зависимость между степенью кристалличности и величинами модуля упругости при растяжении и динамического модуля. Связь между χ и E в механических смесях сверхвысокомолекулярного ПЭ с ПЭВП была отмечена в работах [11, 29–31].

Особенности синтеза реакторных полимерных композиций (получение композиций в одностадийном процессе на тандем-катализаторе или в двухстадийном последовательном процессе полимеризации этилена, порядок синтеза компонентов реакторных полимерных композиций в этом процессе, ММ полимеров) значительно повлияли на деформационно-прочностные свойства композиций (табл. 1).

Как следует из табл. 1, прочность σ_p низкомолекулярных фракций ПЭ-160 и ПЭ-48 меньше, чем прочность немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ. Однако для композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ при увеличении содержания фракции низкомолекулярного ПЭ до 50 мас. % прочность возросла практически до значений σ_p немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ, а относительное удлинение при разрыве ϵ_p заметно увеличилось по сравнению с ϵ_p сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Композиция сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160 с такой же долей ПЭ-160, полученная при обратной последовательности стадий в двухстадийном процессе полимеризации этилена, обладает более низкими прочностными и деформационными свойствами. Это может быть связано с тем, что композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160, как уже отмечалось, характеризуются менее равномерным смешением фракций, чем ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ.

ПЭ с $M = 48$ кг/моль разрушается хрупко ($\epsilon_p \approx 2\%$). Несмотря на это, композиция ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ, содержащая 6 мас. % ПЭ-48, имела прочность и относительное удлинение при разрыве практически равные σ_p и ϵ_p немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ. Увеличение содержания ПЭ-48 в реакторных полимерных композициях ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ до 30 мас. % привело к некоторому снижению деформационно-прочностных

Таблица 2. Показатели текучести расплава реакторных полимерных композиций, содержащих 30 мас. % низкомолекулярной фракции, и их компонентов

Образец	Показатель текучести расплава при 190°C и нагрузке, кг		
	21.6	10	5
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	0	0	0
ПЭ-160	—	1.8	—
ПЭ-48	—	—	40
ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ	2.6	0.52	0.03
Сверхвысокомолекулярный ПЭ /ПЭ-160	0	0	0
ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ	3.84	0.62	0.11

характеристик по сравнению с немодифицированным сверхвысокомолекулярным ПЭ. Тем не менее, композиция ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ, содержащая 30 мас. % ПЭ-48, обладает достаточно высокими механическими свойствами.

Наличие в реакторных полимерных композициях низкомолекулярных фракций ПЭ-160 и ПЭ-48 и равномерное их распределение в матрице сверхвысокомолекулярного ПЭ обеспечивает повышение текучести материала. В отличие от композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ-160, более гомогенные композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭ-48/сверхвысокомолекулярный ПЭ текут при нагрузке 5 кг, сохраняя при этом высокие деформационно-прочностные свойства (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СЭМ показано, что морфология наносцентных частиц реакторных композиций, полученных в двустадийной последовательной полимеризации этилена, и равномерность распределения в них фракций зависит от морфологии частиц полимера, синтезированного на первой стадии процесса.

Модификация сверхвысокомолекулярного ПЭ введением в его матрицу низкомолекулярного ПЭВП приводит к увеличению модуля упругости при растяжении и динамического механического модуля материала с отклонением от правила аддитивности. Это коррелирует с синергетическим эффектом изменения степени кристалличности полученных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП и свидетельствует о связи между кристалличностью реакторных полимерных композиций и их поведением в области малых деформаций.

Реакторные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП различной ММ имеют высокие деформационно-прочностные свойства, зависящие от содержания фракции низкомолеку-

лярного ПЭВП, ее ММ и механических свойств. Ряд композиций с равномерным распределением фракций обладают текучестью с сохранением прочностных и пластических свойств, характерных для компонентов полимерных композиций.

Композиции ПЭ-160/сверхвысокомолекулярный ПЭ, содержащие 30 и 50 мас. % ПЭ-160, обладают прочностью, не уступающей прочности немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ, но превосходят его по величине модулей упругости E и E' , относительного удлинения при разрыве и показателя текучести расплава, позволяющего перерабатывать материал не только спеканием и прессованием, но и более высокопроизводительными методами (например, экструзией).

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания (проект № FFZE-2022-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel K., Chikkali S.H., Sivarama S. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 109. P. 101290.
2. Tran H.Q., Brookhart M., Daugulis O.J. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 15. P. 7198.
3. Antonov A.A., Bryliakov K.P. // Eur. Polym. J. 2021. V. 142. P. 110162.
4. Kurtz S.M. In The UHMWPE Handbook. San Diego: Elsevier Acad. Press, 2004.
5. Liang P., Chen Y., Ren C., Chen M., Jiang B., Wang J., Yang Y., Li W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 45. P. 19964.
6. Kurtz S.M. // UHMWPE Biomaterials Handbook, New York: Elsevier Acad. Press. 2015. P. 840.
7. Chen Y., Zou H., Liang M., Liu P. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 129. № 3. P. 945.
8. Adhikari R., Godehardt R., Lebek W., Michler G.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. № 3. P. 1887.
9. Chen Y., Nie X., Zou H., Liang M., Li P. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 130. № 4. P. 2487.
10. Gonzalez J., Rosales C., Gonzalez M., Leon N., Escalona R., Rojas H. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 26. P. 44996.

11. *Lim K.L.K., Mohd Z.A., Ishak U.S., Ishiaku A.M., Fuad Y., Yusof A.H., Czigany T., Pukanszky B., Ogunniyi D.S.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. № 1. P. 413.
12. *Ahmad M., Wahit M.U., Kadir M.R.A., Dahlan K.Z.M., Jawaaid M.* // J. Polym. Eng. 2013. V. 33. № 7. P. 599.
13. *Suwanprateeb J.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 12. P. 1503.
14. *Lucas A.A., Ambrósio J.D., Otagurob H., Costab L.C., Agnellia J.A.M.* // Wear. 2011. V. 270. № 9–10. P. 576.
15. *Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
16. *Boscoletto A., Franco R., Scapin M., Tavan M.* // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 1. P. 97.
17. *Lafleur S., Berthoud R., Ensink R., Cordier A., Cremer GDe., Philippaerts A., Bastiaansen K., Margosian T., Severn J.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. № 15. P. 1645.
18. *Ruff M., Lang C., Paulik R.W.* // Macromol. React. Eng. 2013. V. 7. № 7. P. 328.
19. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Shcherbina M.A., Gostev S.S., Novokshonova L.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. № 16. P. 52000.
20. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Gostev S.S., Grinev V.G., Krashennnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Novokshonova L.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 38. P. 49121.
21. *Sturzel M., Hees T., Enders M., Thomann Y., Blattmann H., Mülhaupt R.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 21. P. 8048.
22. *Ushakova T., Gostev S., Starchak E., Krashennnikov V., Grynev V., Kudinova O., Novokshonova L.* // Iran. Polym. J. 2023. V. 32. № 5. P. 523.
23. *Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P.* // Thermal Analysis of Plastics, Munich: Carl Hanser Verlag, 2004. P. 236.
24. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 8. P. 40151.
25. *Alt H.G., Koppl A.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1205.
26. *Alelyunas Y.W., Guo Z., Lapointe R.E., Jordan R.F.* // Organometallics. 1993. V. 12. № 2. P. 544.
27. *Guo Z., Swenson D., Jordan R.F.* // Organometallics. 1994. V. 13. № 4. P. 1424.
28. *Lacroix F.V., Loos J., Schulte K.* // Polymer. 1999. V. 40. № 4. P. 843.
29. *Balzano L., Rastogi S., Peters G.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 8. P. 2926.
30. *Kukalyekar N., Balzano L., Peters G.W.M., Rastogi S., Chadwick J.C.* // Macromol. React. Eng. 2009. V. 3. № 8. P. 448.
31. *Ferreira E., Fachine G.* // J Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 38. P. 49604.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ ПОЛИПРОПИЛЕНА В КОМПОЗИЦИЯХ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2023 г. О. М. Палазник^а, П. М. Недорезова^{а,*}, В. Г. Крашенинников^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 24.08.2023 г.

Исследовано влияние термоокисления на кристаллическую фазу полипропилена в композициях с одностенными углеродными нанотрубками. Синтез композиций осуществляли в массе пропилену с использованием гомогенной каталитической системы $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, активированной метилалюмоксаном. Изучено влияние термоокисления на ряд теплофизических характеристик (теплоту и температуру плавления), полученных с помощью ДСК, а также на происходящие в полимере изменения, определяемые с помощью ИК-спектроскопии. Закономерности изменения структуры ПП в процессе термоокислительного разложения исследованы методом ДСК при 140 и 170°C, т.е. до и после плавления образцов. Показано, что окисленный ПП в композициях имеет более высокие значения кристалличности и более совершенную структуру, чем чистый ПП. При 170°C эффект стабилизации термоокисления наблюдается только при невысоких степенях наполнения (до 3 мас. %), что соотносится с данными ТГА. На основании анализа ИК-спектров установлено, что в процессе окисления присутствие нанотрубок в композициях с ПП приводит к уменьшению скорости образования кислородсодержащих групп в полимере. Сделан вывод, что углеродные нанотрубки ингибируют процесс термоокисления полипропилена в композициях.

DOI: 10.31857/S2308112023700591, EDN: VEFJEZ

ВВЕДЕНИЕ

Модификация полиолефинов путем введения наноразмерных углеродных наполнителей является перспективной для улучшения комплекса функциональных свойств: повышению термостойкости, барьерных, электрофизических и трибологических характеристик и т.д. Такие наполнители позволяют увеличить объемную проводимость полимера на несколько порядков.

Главный недостаток полимеров — их способность к окислению под действием кислорода из воздуха. Известно, что различные формы углерода замедляют окисление полимера [1–3], что объясняют обрывом кинетических цепей на их поверхности [4, 5]. Основными факторами, определяющими эффективность ингибирования, служат высокая удельная поверхность наполнителя, равномерность его распределения по объему и характер взаимодействия с полимером [6–8].

Наночастицы графита могут вступать в реакцию с пероксильными радикалами ПП в дефектных местах на поверхности. Возможна также гибель радикалов по реакции с двойными связями

или примесями на поверхности углеродного наполнителя. По этому механизму, как было показано ранее, фуллерены замедляют окисление ПП, присоединяя по двойным связям пероксильные радикалы [9]. В работах [10, 11] сообщается о том, что акцепторные свойства углеродных наполнителей облегчают их взаимодействие с пероксильными радикалами, образующимися при окислении ПП. В ряде работ полагают, что защитное действие графитоподобных частиц может быть связано с барьерными свойствами нанонаполнителя [12].

Развитие метода полимеризационного наполнения позволило получить большой ряд композиций на основе ПП и углеродных наполнителей различного типа [13, 14]. Этот метод дает возможность получать композиты любого состава с равномерным распределением наполнителя по объему [15, 16]. Показано, что композиты изотактического ПП с наноуглеродами, полученные *in situ* полимеризацией, демонстрируют заметное повышение термоокислительной стабильности [17–21].

Изучение кинетики гибели пероксильных радикалов ПП хемилюминесцентным методом по-

казало, что графеновые нанопластины в качестве ингибитора активно участвуют в окислении ПП на стадии гибели радикалов. Их эффективность как акцепторов радикалов оказалась достаточно высокой и превосходит таковую для наночастиц фуллерена и графита. Сделан вывод, что графеновые наночастицы не только ингибируют и катализируют окисление ПП, но и могут влиять на скорость других реакций, изменяя структуру и молекулярную подвижность полимерных цепей [22].

Цель настоящей работы — исследование влияния термоокисления на изменение кристаллической фазы ПП в композициях на основе ПП и одностенных углеродных нанотрубок при температурах ниже (140°C) и выше температуры плавления ПП (170°C). Знание влияния температуры термоокисления на свойства полимерной матрицы важно для подбора условий переработки материалов.

Композиции получали методом *in situ* полимеризации в массе пропилена с использованием высокоэффективной металлоценовой каталитической системы $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, активированной метилалюмоксаном. Изучено влияние температуры термоокисления композиций на изменение ряда свойств полимерной матрицы; теплофизических характеристик (теплоты и температуры плавления) определяемых с помощью ДСК, а также изменений в содержании кислородсодержащих групп, определяемых в полимере с помощью ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки (**ОУНТ-1**) с диаметром 1.4 ± 0.1 нм, длиной более 5 мкм, чистотой более 90 мас. % производства фирмы “OCSiAl” (Россия) — материал Tuball™ с величиной удельной поверхности 395 м²/г. Для получения ОУНТ-2 с повышенным содержанием окисленных групп, к исходному ОУНТ-1 добавляли раствор HNO₃ и обрабатывали ультразвуком при температуре 70°C в течение 3 ч. Полученную смесь промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 95°C. Удельная поверхность составляла 510 м²/г. Определено отношение углерода к кислороду в ОУНТ-1 и ОУНТ-2, которое равно соответственно 46.5 и 11.

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилена в присутствии высокоэффективной гомогенной каталитической системы на основе анса-цирконоцена $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, активированного метилалюмоксаном (**МАО**) по методу, описанному в работах [13, 18]. Этот катализатор характеризуется высокой изоспецифичностью и активностью в процессах полимеризации пропилена и обеспечивает получение изотактического ПП (**ИПП**)

с высокой молекулярной массой [23]. Полимеризацию пропилена проводили при температуре 60°C и давлении около 2.5 МПа в стальном реакторе объемом 200 см³, снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об/мин.). Полимеризацию проводили в режиме полного заполнения реактора мономером при давлениях, превышающих насыщающую упругость паров пропилена при температуре опыта. Скорость образования ПП в различные моменты времени определяли по количеству пропилена, вводимого дополнительно в ходе процесса для поддержания постоянного давления в реакционном аппарате.

Синтез композиций осуществляли следующим образом: готовили суспензию в толуоле порошка ОУНТ, обрабатывали ее ультразвуком 10 мин, затем добавляли нужное количество МАО и продолжали ультразвуковое воздействие еще 10 мин. Рабочая частота УФ-излучателя составляла 35 кГц, потребляемая мощность — 50 Вт. Ранее было показано, что предварительная УЗ-обработка суспензии в толуоле углеродных нанотрубок, графеновых наночастиц приводит к уменьшению размеров агломератов и к их лучшему распределению в полимерной матрице [14, 18]. МАО реагирует с дефектами и кислородсодержащими группами на поверхности наполнителя. Взаимодействие металлоцена с МАО приводит к образованию каталитически активных центров на поверхности наполнителя [24, 25].

Полученную суспензию вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, и подавали катализатор. Полимеризацию вели до необходимого содержания полимера в композите. При выгрузке из реактора материал представлял собой однородный серый порошок, содержащий частицы углеродного наполнителя, покрытого ПП. Порошок композиционного материала отмывали от остатков компонентов каталитической системы смесью этилового спирта и HCl (5%-ный раствор), промывали спиртом и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C.

Ранее нами было показано, что ММ полимера, синтезированного на поверхности наполнителя, имеет значения, близкие полученным для ПП, синтезируемого на этом же катализаторе при той же самой температуре в отсутствие наполнителей. В качестве наполнителя использовали графит, графеновые нанопластины [13]. Значение ММ оценивали реологически и с помощью гель-хроматографии. Подобные заключения были сделаны и в работе при изучении композитов на основе ПП и многостенных УНТ [26].

Порошки и пленки композитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) с использованием “JSM-5300LV” (“Jeol”).

Таблица 1. Температуры первого и второго плавления ($T_{\text{пл}}^1$ и $T_{\text{пл}}^2$), кристаллизации, энтальпия первого плавления ($\Delta H_{\text{пл}}^1$), кристалличность по данным ДСК и T_{max} по данным ТГА [24]

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	$T_{\text{пл}}^1$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}^1$, Дж/г ПП	$T_{\text{кр}}$, °C	$T_{\text{пл}}^2$, °C	K , %	T_{max} , °C (воздух/аргон)
—	—	160.3	94.0	124.0	160.2	60	337.0/469.0
ОУНТ-1	1.2	161.7	109.2	131.4	163.0	64	376.9/478.9
	2.56	163.1	106.1	133.1	164.9	62	361.9/485.5
	8.02	160.1	83.1	134.2	161.1	50	283.7/490.4
ОУНТ-2	0.7	160.4	77.2	125.6	160.1	53.5	351.4/482.7
	2.8	161.4	82.5	132.5	162.7	52.5	360.2/484.5
	13.0	158.5	82.5	134.7	160.1	52.8	268.3/487.1

Процесс термоокисления ПП в композициях с ОУНТ изучали методами термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха и в среде аргона, с помощью ДСК и ИК-спектроскопии.

ТГА образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris (“Netzsch”, Германия) в динамических до 600°C и в изотермических условиях в интервале температур 140–220°C на воздухе или в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин. Теплофизические характеристики образцов полимеров и композитов (температура и теплота плавления, температура кристаллизации) определяли на калориметре ДСК-204 F1 фирмы “Netzsch” (Германия) в диапазоне 30–190°C при скорости нагрева/охлаждения 10 град/мин, в атмосфере аргона. Степень кристалличности K находили по формуле $K = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100\%$. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% принимали равной $\Delta H_0 = 165 \pm 18$ Дж/г [27].

Для установления закономерностей изменения структуры ПП в процессе термоокисления и влияния на структуру ПП углеродных наполнителей, методом ДСК проведено исследование, направленное на изучение влияния процессов термоокисления при 140 и 170°C на теплофизические характеристики, т.е. до и после плавления образца. Для удаления термической предыстории первый цикл нагревание/охлаждение не учитывался при расчетах. После второго плавления температуру в рабочей камере ДСК снижали до 140 или 170°C, аргон замещали воздухом, выдерживали 1 ч при 140°C или 15 мин при 170°C (в некоторых опытах 1 ч). Затем воздух замещали аргоном, определяли температуру плавления и теплоту плавления образца стандартным методом ДСК, нагревая образец с 30 до 190°C, после чего температуру снова снижали до заданной (140 или 170°C) и снова проводили окисление. Такой цикл повторяли несколько раз. Количество кристаллической фазы измеряли на стадии нагревания об-

разца. В работе используется термин “количество кристаллической фазы ПП”, а не чаще употребляемый термин “степень кристалличности ПП”. Это объясняется тем, что количество кристаллической фазы определяли из данных ДСК, в процессе окисления масса ПП меняется, и использование термина “кристалличность” или “степень кристалличности” становится некорректным.

ИК-спектры образцов изотактического ПП и композиций в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных путем горячего прессования, регистрировали на спектрометре “Tensor 27 FT-IR” фирмы “Bruker” при температуре 160°C через каждые полчаса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов композитов

В табл. 1 представлены характеристики композитов, изученных в настоящей работе — данные о составе, температуре и теплоте плавления, температуре кристаллизации $T_{\text{кр}}$, степени кристалличности K , температуре максимальной скорости потери массы T_{max} в атмосфере аргона и на воздухе.

Параметр макротаكتичности, определенный для чистого ПП и ПП в композициях по данным ИК-спектроскопии, как соотношение полос D_{998}/D_{973} составляет 90–92%, что свидетельствует о высокой стереорегулярности ПП. Этот параметр характеризует долю пропиленовых последовательностей длиной более 11–13 единиц в цепи полимера.

Как видно из таблицы 1, ПП, синтезированный на поверхности наполнителей, имеет высокую температуру первого и второго плавления (158.5–163°C), высокую степень кристалличности (52–64%), повышенную температуру кристаллизации по сравнению с исходным ПП. Это указывает на то, что частицы наполнителя явля-

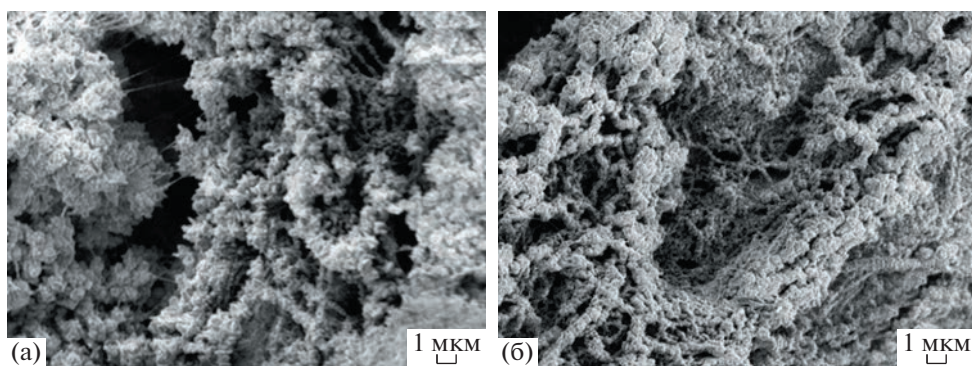


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии порошков нанокompозитов ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %) (а) и ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %) (б).

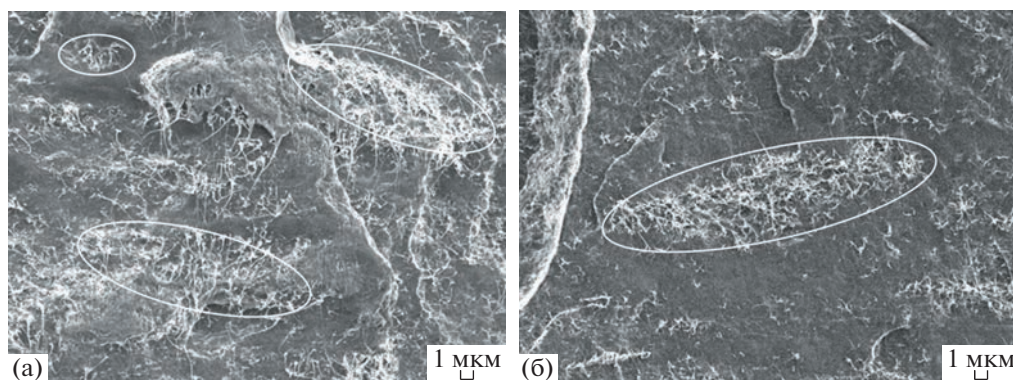


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии сколов композитов в жидком азоте ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %) (а) и ИПП/ОУНТ-2 (2.8 мас. %) (б). Увеличение 3000.

ются зародышеобразователями при кристаллизации полимера на их поверхности.

СЭМ порошков композитов представлены на рис. 1.

Метод получения композитов обеспечивает полное покрытие полимером поверхности образцов нанотрубок.

СЭМ микрофотографии низкотемпературных сколов пленок композитов приведены на рис. 2. Можно отметить достаточно однородное распределение нанонаполнителей в полимерной матрице. В пленках частицы наполнителя могут образовывать достаточно крупные скопления, возможна агломерация частиц ОУНТ в процессе прессования. На СЭМ-микрофотографиях видно, что трубки в композитах находятся в виде клубков, нити которых покрыты полимером.

На основании данных ТГА по $T_{\max}$ исследованных образцов композитов можно сказать, что при малом содержании наполнителей (до 2.8 мас. %), отмечается рост $T_{\max}$ как при проведении анализа на воздухе, так и в инертной атмосфере. Это свидетельствует об увеличении термо- и термоокислительной стабильности композиционных материалов на основе использованных нанонаполни-

телей. При проведении ТГА на воздухе увеличение содержания ОУНТ до 8–13 мас. % (табл. 1) способствует уменьшению значений температур $T_{\max}$. Величина $T_{\max}$ становится даже ниже соответствующего значения для ненаполненного ПП. Из табл. 1 следует, что в атмосфере аргона температуры разложения ПП и композитов значительно выше, чем на воздухе, и слабо зависят от содержания ОУНТ. Эти данные указывают на то, что основной вклад в разложение ПП вносят термоокислительные процессы.

Изучение термоокисления ПП и композитов с ОУНТ методом ДСК

Термограммы плавления ПП в процессе окисления в токе воздуха при 140 и 170°C (нагревание и охлаждение проводили в атмосфере аргона) представлены на рис. 3. Изменения в кристаллической фазе ПП (рис. 2) наблюдаются сразу же после начала окисления — меняется форма пика плавления, его энтальпия и температура максимума пика.

Крайний правый пик — второе плавление исходного ПП (рис. 3). Можно отметить, что пик

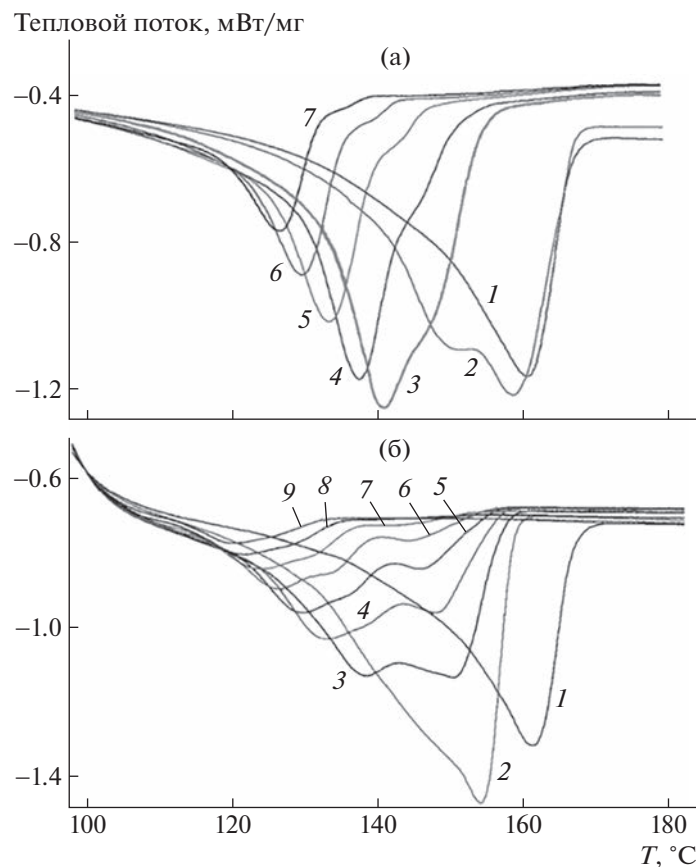


Рис. 3. Термограммы плавления ИПП при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе ИПП в течение 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч); б: измерение проводилось каждые 15 мин (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 1 ч, 6 – 1 ч 15 мин, 7 – 1 ч 30 мин).

плавления в процессе окисления в чистом ПП почти сразу становится бимодальным, что особенно заметно при окислении при $T = 170^\circ\text{C}$. Скорее всего, это свидетельствует об образовании двух групп кристаллитов с различной степенью совершенства.

Как видно на рис. 3а, при 140°C изменения на термограммах плавления чистого ПП наблюдаются сразу же после начала окисления – меняется форма пика плавления, его энтальпия и температура максимума пика. Температура плавления кристаллов ПП при окислении все время уменьшается, а количество кристаллической фазы (площадь под пиком плавления) сначала увеличивается, а затем уменьшается. Рост энтальпии плавления в начальный период объясняется тем, что проходные цепи находятся в напряженном состоянии и поэтому легко разрушаются. Распад и перестройка проходных макромолекул в аморфных прослойках облегчает складывание цепей в кристаллиты, что и приводит к увеличению энтальпии плавления, т.е. количества кристаллической фазы полимера. Частичное разру-

шение и аморфизация кристаллов происходит на более глубоких стадиях окисления. Кристаллическая фаза чистого ПП становится менее однородной, на что указывает уширение пика плавления. Увеличение кристаллической фазы при окислении изотактического ПП в начале этого процесса отмечали в работах [28–30] при описании структурных эффектов, происходящих в ПП в процессе его окисления. При 170°C (рис. 3б) окисление происходит быстро, поэтому стадию окисления сократили до 15 мин. Количество кристаллической фазы сначала также заметно увеличивается (как при 140°C), затем уменьшается. В бимодальном пике плавления в процессе окисления наблюдается последовательное уменьшение как низкотемпературной, так и высокотемпературной составляющей.

На рис. 4 и 5 представлены результаты окисления композиций ПП с ОУНТ-1, а на рис. 6 и 7 – результаты окисления композиций ПП с ОУНТ-2 соответственно при 140 и 170°C .

На кривых плавления композитов при 140°C (рис. 4а и 6а) появляется низкотемпературное

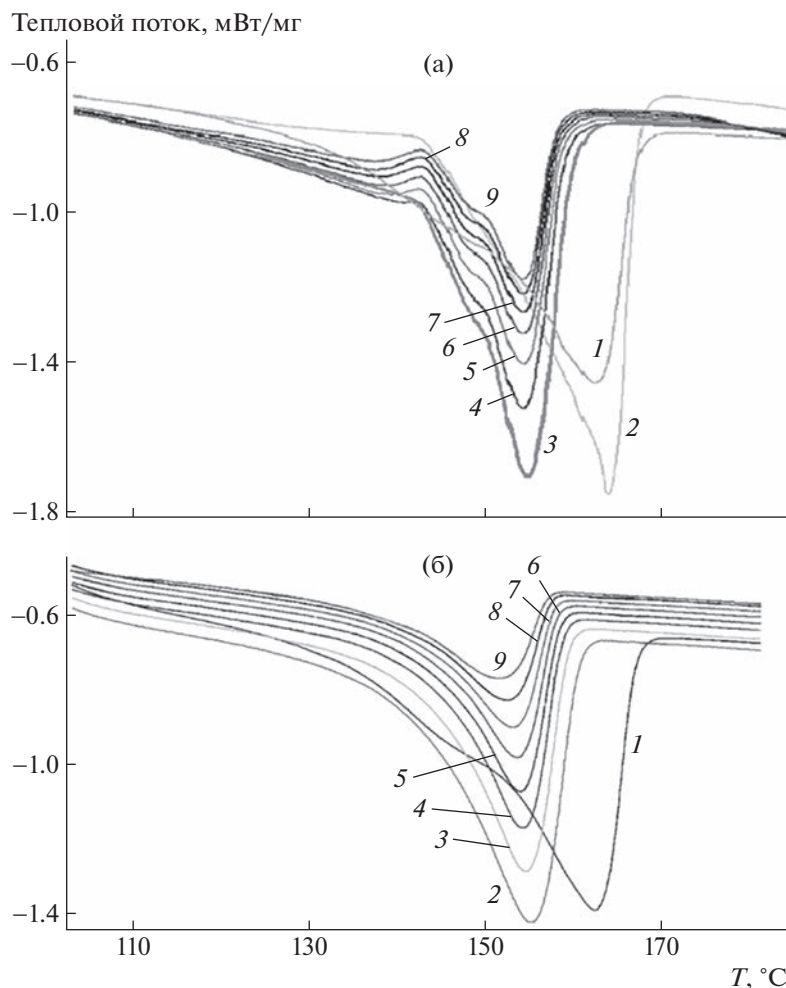


Рис. 4. Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-1 (2.56 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а : измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе через 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч); б: 1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе через 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 1 ч, 6 – 75 мин, 7 – 90 мин, 8 – 105 мин, 9 – 2 ч.

плечо, причем в бимодальном пике плавления в композите основную долю (в отличие от чистого полимера) представляет высокотемпературная составляющая. Можно также отметить, что при окислении пик плавления ПП в композитах в отличие от пика плавления чистого ПП становится уже и имеет более высокое значение. Из этого можно сделать вывод, что окисленный ПП в композитах имеет более совершенную структуру, чем окисленный чистый ПП, что свидетельствует о перестройках в структуре кристаллов полимера, приводящих к их усовершенствованию. Такие наблюдения относятся ко всем исследованным композитам с ОУНТ-1 и ОУНТ-2.

При окислении при 170°C образцов композитов с невысоким содержанием наполнителя (рис. 4б и 6б) в отличие от того, что наблюдается для образца чистого ПП, виден один пик плавления при температуре 154–155°C. Можно считать,

что в процессе окисления этих композитов образуется полимер с достаточно совершенной структурой, которая не меняется от времени окисления. Таким образом, кривые плавления композитов с небольшим содержанием ОУНТ-1 (2.5 и 2.8 мас. %), которые снимали на каждой стадии процесса окисления (каждый час), свидетельствуют о заметном ингибировании этого процесса.

При содержании наполнителя (8 и 13 мас. %) в процессе окисления при 140°C (рис. 5а и 7а) происходит более медленное разрушение полимера, чем чистого полимера. На кривых плавления наблюдается один пик плавления при достаточно высоких значениях. При окислении этих образцов при 170°C (рис. 5б и 7б) происходит быстрое разрушение полимерной матрицы, более эффективное для образца с содержанием наполнителя 13 мас. %.

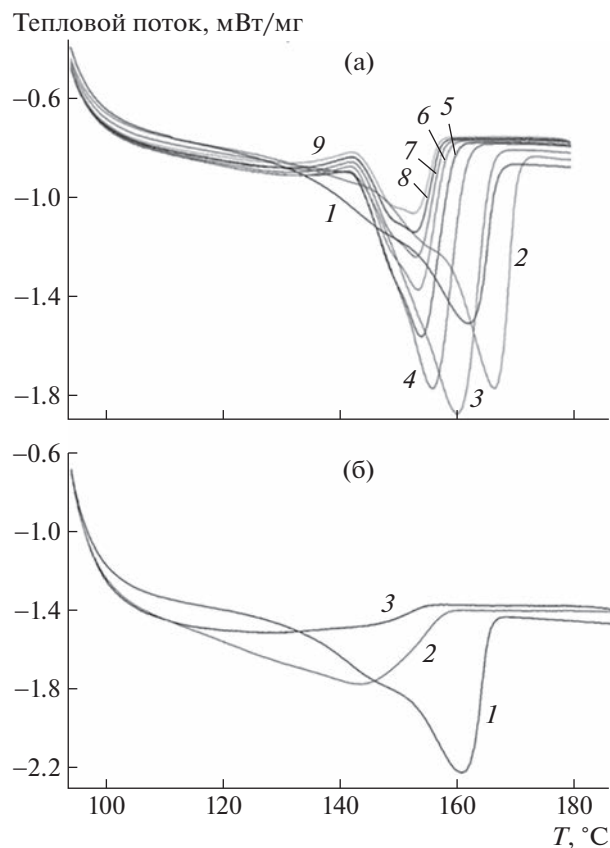


Рис. 5. Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-1 (8 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: 1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч; б: 1 – второе плавление, измерение проводилось через 15 мин, 2 – 15 мин, 3 – 30 мин.

Зависимости изменения $T_{пл}$ ПП и композитов с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 от времени окисления при различном содержании наполнителей при 140 и 170°C представлены на рис. 8. При 140°C (рис. 8а) видно, что температура плавления кристаллов ПП в композитах после окисления в течение 1 ч сначала немного увеличивается, потом уменьшается до некоторого постоянного значения и больше практически не меняется, в отличие от того, что наблюдается в чистом полимере. Температура плавления за все время окисления в композитах изменяется от 165–166 до 153°C, в то время как для чистого ПП через 3 ч окисления она становится меньше 140°C. Из этого можно сделать вывод, что окисленный ПП в композитах имеет более совершенную структуру, чем ПП, образующийся в процессе окисления чистого полимера.

Другая картина наблюдается при 170°C (рис. 8б). При невысоком содержании наполнителя (2.6–2.8 мас. %) значения $T_{пл}$ более высокие по сравнению с аналогичными данными для чистого ПП, что свидетельствует об ингибировании процесса

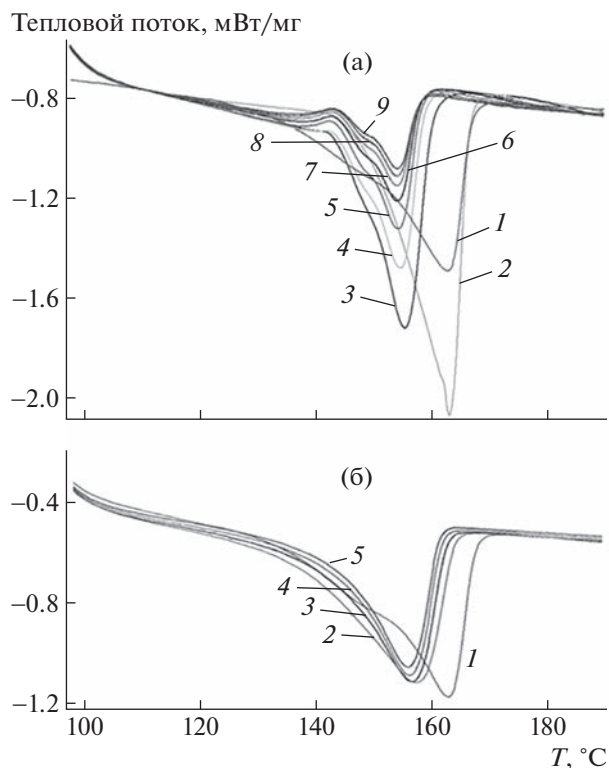


Рис. 6. Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-2 (2.8 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе ИПП в течение 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч); б: измерение проводилось каждые 15 мин (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 45 мин, 5 – 1 ч).

окисления. В то же время для композиций с содержанием наполнителя 8–13 мас. % $T_{пл}$ резко уменьшается. Это указывает на ускорение термоокислительного разложения полимера в композициях.

На рис. 9 приведены данные по изменению относительного содержания кристаллической фазы в чистом ПП и композитах ПП с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 при различных составе и температуре (140 и 170°C). Видно, что характер изменения кристаллической фазы чистого ПП при окислении отличается, от поведения кристаллической фазы в композитах ПП/ОУНТ-1 и ОУНТ-2, как при 140, так и при 170°C.

В процессе окисления при 140°C содержание кристаллической фазы как в ПП, так и в композитах на его основе, сначала увеличивается, а потом уменьшается. При этом величина кристаллической фазы при одинаковых временах окисления в композитах значительно выше, чем в чистом ПП. Известно, что способность к окислению определяется морфологией полимеров. Процесс окисления полимеров протекает преимуще-

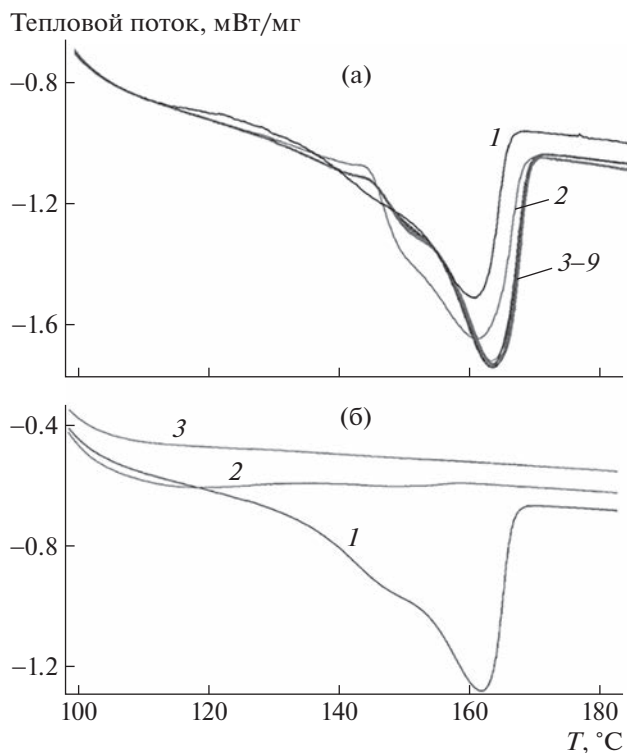


Рис. 7. Термограммы плавления композита ИПП с ОУНТ-2 (13 мас. %) при окислении в токе воздуха при 140 (а) и 170°C (б). а: измерение проводилось каждый час (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе ИПП в течение 1 ч, 3 – 2 ч, 4 – 3 ч, 5 – 4 ч, 6 – 5 ч, 7 – 6 ч, 8 – 7 ч, 9 – 8 ч); б: измерение проводилось каждые 15 мин (1 – второе плавление, 2 – окисление на воздухе 15 мин, 3 – 30 мин).

ственно в аморфных областях полимера, тогда как кристаллические участки окисляются существенно медленнее. Более высокое содержание

кристаллической фазы ПП в композитах в процессе окисления при одинаковых временах контакта с кислородом воздуха свидетельствует о заметном ингибировании этого процесса. Увеличение содержания наполнителя приводит к более высоким значениям кристалличности полимера, т.е. наполнитель ингибирует процесс окисления и разрушения кристаллитов ПП.

Интересно отметить, что для образца с содержанием наполнителя 13 мас. %, количество кристаллической фазы почти не меняется от времени окисления. Можно полагать, что полимер с более высоким адгезионным взаимодействием с наполнителем при исследованных условиях практически не окисляется.

При окислении при 170°C наблюдается другая картина. Заметное увеличение количества кристаллической фазы в начальный момент наблюдается для чистого ПП. Затем с большой скоростью происходит ее уменьшение. Для композитов с невысоким содержанием наполнителя (2.6–2.8 мас. %) происходит постоянное уменьшение кристаллической фазы, но с намного меньшей скоростью. В то же время для композитов с содержанием наполнителя 8–13 мас. % уменьшение кристаллической фазы протекает намного быстрее, чем для чистого ПП и композитов с невысоким содержанием наполнителей. В течение 0.5–1 ч материалы полностью деструктурируют.

Из полученных данных следует, что надмолекулярная структура ПП определяет характер окисления ПП, как это было показано ранее, а углеродные нанотрубки при температуре 140°C, т.е. ниже температуры плавления ПП, тормозят процесс термоокисления.

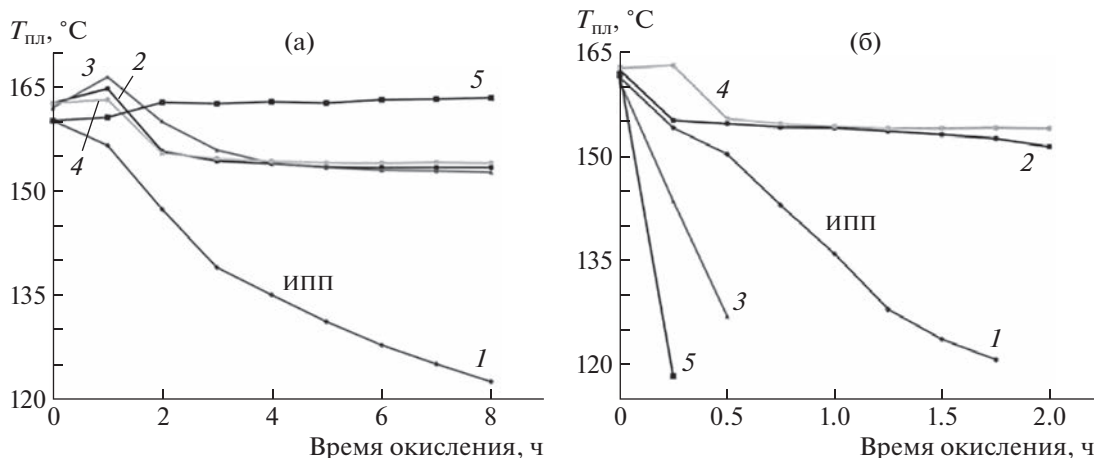


Рис. 8. Зависимость изменения температуры плавления при 140 (а) и 170°C (б) ИПП и композитов с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 от времени окисления при окислении образцов на воздухе по данным ДСК. 1 – окисление ИПП, 2 – ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %), 3 – ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %), 4 – ИПП/ОУНТ-2 (2.81 мас. %), 5 – ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %).

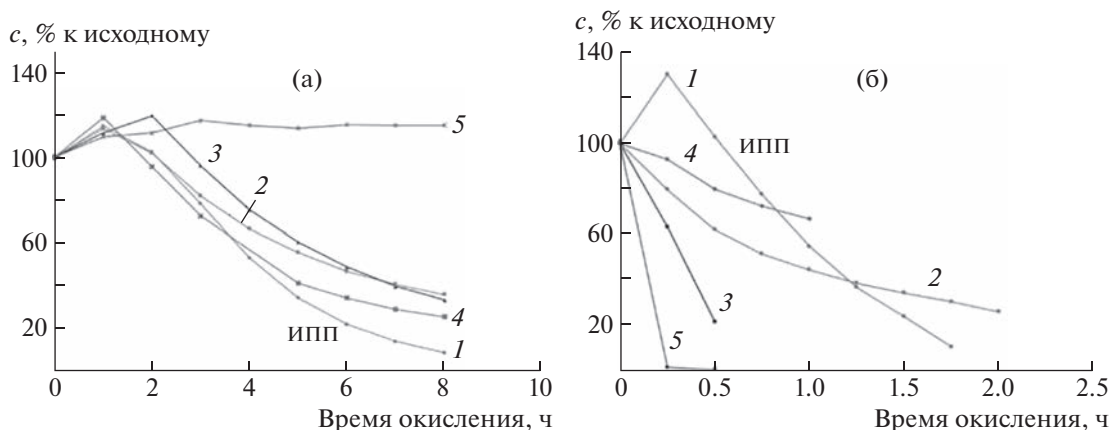


Рис. 9. Зависимость изменения относительного содержания c кристаллической фазы при 140 (а) и 170°C (б) в ИПП и композитах с ОУНТ-1 и ОУНТ-2 при окислении образцов на воздухе по данным ДСК. 1 – окисление ИПП, 2 – ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %), 3 – ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %); 4 – ИПП/ОУНТ-2 (2.81 мас. %), 5 – ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %).

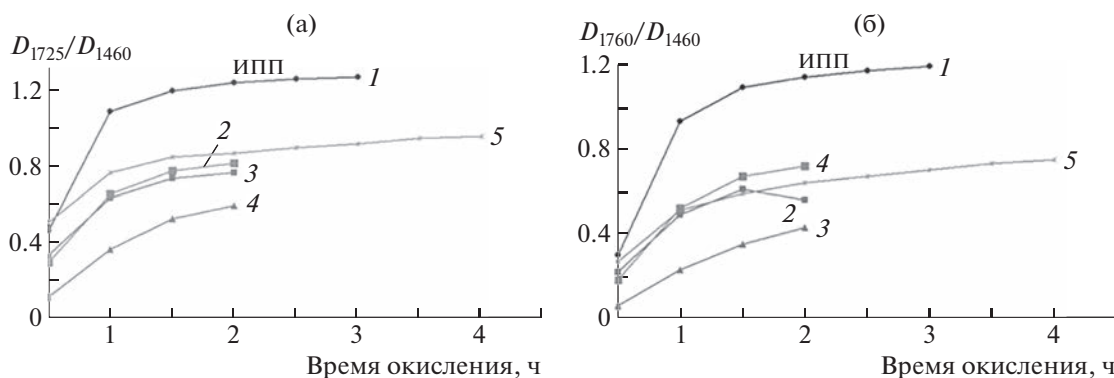


Рис. 10. Зависимость изменения относительной интенсивности полос D_{1725}/D_{1460} (а) и D_{1760}/D_{1460} (б) от времени окисления. 1 – ИПП, 2 – ИПП/ОУНТ-1 (2.56 мас. %), 3 – ИПП/ОУНТ-1 (8 мас. %), 4 – ИПП/ОУНТ-2 (0.71 мас. %), 5 – ИПП/ОУНТ-2 (13 мас. %).

Поведение композитов в процессе окисления при высоких температурах и концентрациях можно объяснить следующим образом: при увеличении концентрации наполнителей вследствие значительного уменьшения толщины полимерного слоя на поверхности частиц облегчается доступ кислорода, что ускоряет термоокислительное разложение полимера. Возможная агрегация частиц наполнителя, особенно при высоких его концентрациях и температурах, усиливает каталитическое действие нанокремнезема на термоокисление полимера [22]. Все это приводит к тому, что термоокисление начинается раньше по сравнению с композитами с низким содержанием наполнителя.

Изменения, происходящие в образцах ПП и композитов с ОУНТ в процессе окисления проанализированы с помощью ИК-спектроскопии. Процесс окисления сопровождается постоянным ростом интенсивности пиков полос в области

1710–1760 см^{-1} , а также полосы в области 3500 см^{-1} , соответствующим колебаниям группы СО кетонов и альдегидов и гидроксильных групп. Эти группы образуются в результате окисления ПП [31]. Их содержание в продуктах окисления ПП в исследованных композитах различно. Была проведена оценка изменения соотношения интенсивности пиков при 1720 и 1760 см^{-1} к интенсивности пика при 1460 см^{-1} , соответствующего наличию групп CH_2 и CH_3 в основной цепи полимера в чистом ПП и в композитах с ОУНТ (рис. 10). Как видно, в композитах значительно меньше значения отношений этих групп по сравнению с тем, что наблюдается в чистом ПП. Заметное уменьшение относительного содержания кислородсодержащих групп в композитах ПП с ОУНТ в процессе их окисления указывает на ингибирование данного процесса.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии также подтверждают вывод об ингибировании

термоокислительной деструкции ПП одностенными углеродными нанотрубками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные нанотрубки благодаря своим акцепторным свойствам действуют как ловушка свободных радикалов, прерывая цепь окисления ПП, что приводит к уменьшению концентрации пероксильных радикалов. Также благодаря своим барьерным свойствам трубки способствуют уменьшению газопроницаемости кислорода. Полимер в композите в процессе окисления характеризуется более совершенной структурой по сравнению с чистым ПП, на что указывает более узкий пик плавления и более высокое значение температуры плавления. Это тормозит диффузию кислорода и препятствует окислению полимера. Результатом этого является действие нанотрубок как ингибитора термоокислительной деструкции ПП.

При повышении концентрации ОУНТ следует ожидать снижения эффективности наполнителя как вследствие агломерации частиц, так и из-за снижения молекулярной подвижности ПП. При плавлении композита у поверхности ОУНТ образуется упорядоченный межфазный слой из полимерных цепей, затрудняющий доступ радикалов к наполнителю. В расплаве возможность агрегации частиц увеличивается, что приводит к уменьшению скорости реакции наполнителя с радикалами. Это соответствует результатам, полученным при 170°C для образцов с высокой концентрацией ОУНТ-1 (8 мас. %) и ОУНТ-2 (13 мас. %), которые указывают на ускорение термоокисления в таких условиях.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РАН (Государственное задание № FFZE-2022-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang Z., Song P., Tong L., Guo Z. // *Thermochim. Acta*. 2008. V. 473. № 1–2. P. 106.
2. Junlong Yang, Yajiang Huang, Yadong Lv, Pengfei Zhao, Qi Yang, Guangxian Li // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 11184.
3. Gopakumar T.G., Page D.J.Y.S. // *Polym. Eng. Sci.* 2004. V. 44. P. 1162.
4. Jun Y.-S., Um J.G., Jiang G., Yu A. // *Polym. Lett.* 2018. V. 12. № 10. P. 885.
5. Капачаускене Я.П., Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А. // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8. № 1. С. 212.
6. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez-Man'chado M.A. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3301.
7. Шляпников Ю.А., Киришкин С.Г., Марьин А.П. *Антиокислительная стабилизация полимеров*. М.: Химия, 1988.
8. He Y., Fan D., Chen J., Zhao J., Lv Y., Huang Y., Li G., Kong M. // *Polym. Adv. Technol.* 2022. V. 33. № 2. P. 503.
9. Галимов И., Газеева Д.Р., Булгаков Р.Г. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. № 10. С. 2070.
10. Watts P., Fearon P., Hsu W., Billingham N., Kroto H., Walton D. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 491.
11. Zeinalov E.B., Kosmehl G. // *Polym. Degrad. Stab.* 2001. V. 71. P. 197.
12. Yang J., Huang Y., Lu Y., Li S., Yang Q., Li G. // *Carbon*. 2015. V. 89. P. 340.
13. Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M. // *Polymer Science A*. 2004. V. 46. № 3. P. 242.
14. Koval'chuk A.A., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 9. P. 3149.
15. Kostandov L.A., Enikolopov N.S., Dyachkovsky F.S. // *Pat.* 4241112 USA. 1980.
16. Дьячковский Ф.С., Новокшионова Л.А. // *Успехи химии*. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
17. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // *Высокомолек. соед.* А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2415.
18. Pol'shchikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Krashenninikov V.G., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Sinevich E.A., Monakhova T.V., Muradyan V.E. // *Nanotechnol. Russia*. 2013. V. 8. № 1–2. P. 8027.
19. Pol'shchikov S.V., Nedorezova P.M., Monakhova T.V., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krashenninikov V.G., Muradyan V.E., Popov A.A., Margolin A.L. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 5–6. P. 286.
20. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., Margolin A.L. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 8. № 6. P. 874.
21. Achaby M.E., Arrakhiz F.-E., Vaudreuil S., Qaiss A.K., Bousmina M., Fassi-Fehri O. // *Polym. Compos.* 2012. P. 733.
22. Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Pol'shchikov S.V. // *Polym. Degradat. Stab.* 2018. V. 156. P. 59.
23. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 954.
24. Kaminsky W., Funck A. // *Macromolecules*. 2007. № 260. P. 1.
25. Alexandre M., Martin E., Dubois P., Mart M.G., Jerome R. // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. № 2. P. 236.
26. Kaminsky W. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2018. V. 12. № 3. P. 555.
27. Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krashenninikov V.G., Monakhova T.V., Arbuzov A.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 2. P. 161.
28. Мартынов М.А., Валегжанина К.А. // *Высокомолек. соед.* 1966. Т. 8. № 3. С. 376.
29. Shibryaeva L.S., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Petrov O.B., Korzh N.N., Popov A.A. // *Polymer Science A*. 2003. V. 45. № 3. P. 244.
30. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization*. Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press, 1987.
31. Shibryaeva L.S., Rishina L.A., Shatalova O.V., Krivandin A.V. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 11–12. P. 618.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ С СОЛЬВОФИЛЬНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И ОРИЕНТАЦИОННО-ПОДВИЖНЫМИ СОЛЬВОФОБНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2023 г. Г. А. Шульдяков^а, А. И. Буглаков^а, Д. Е. Ларин^{а,б,*}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: larin@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

Разработана теоретическая модель, описывающая самосборку в разбавленных растворах амфифильных макромолекул с остовом из сольвофильных звеньев (Р-групп) и сольвофобными боковыми цепями (Н-группами), обладающими ориентационной подвижностью относительно звеньев основной цепи. В рамках сильной сегрегации, при которой размер нерастворимых областей формируемых мицелл порядка размера гидрофобных боковых цепей, рассчитаны диаграммы состояния раствора без учета и с учетом вклада ориентационной энтропии боковых групп в полную свободную энергию раствора при различных термодинамическом качестве растворителя для макромолекул и частоте регулярной пришивки Н-групп и найдены области стабильности сферических, цилиндрических мицелл и плоских бислоев (везикул). Получено, что вклад ориентационной энтропии оказывает существенное влияние на вид диаграмм состояния. В случае учета ориентационной подвижности условия стабильности цилиндрических мицелл оказываются очень чувствительны к изменению плотности пришивки боковых групп, что может служить причиной, по которой формирование длинных цилиндрических (червеобразных) мицелл не наблюдается в эксперименте и компьютерном моделировании. Как было показано ранее на качественном уровне, ориентационная подвижность боковых групп может приводить к появлению ориентационно-индуцированного притяжения между полимерными мицеллами (Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V. // Polymer. 2021. V. 232. P. 124160). В настоящей работе были произведены точные аналитические расчеты энергии ориентационно-индуцированного притяжения для случая взаимодействия двух плоских бислоев мицелл. На расстояниях порядка размера боковой Н-группы, силы ориентационно-индуцированного притяжения намного больше сил Ван-дер-Ваальса и, следовательно, именно ориентационно-индуцированное притяжение может быть определяющим при образовании крупных агрегатов, наблюдаемых в экспериментах.

DOI: 10.31857/S2308112023700578, EDN: PYOLNV

ВВЕДЕНИЕ

Класс амфифильных макромолекул с растворимой основной цепью и нерастворимыми боковыми группами (цепями) включает в себя амфифильные гомополимеры и амфифильные гребнеобразные сополимеры. Амфифильный гомополимер представляет собой линейную цепь из амфифильных мономерных звеньев, причем боковые цепи-подвески достаточно короткие и содержат несколько атомов углерода в своем составе [1–3]. Амфифильные гребнеобразные сополимеры состоят из основной цепи, к части мономерных звеньев которой пришиты боковые цепи. Боковые цепи могут быть как линейными

[4–6], так и разветвленными полимерами [7–10]. Контурная длина линейных боковых цепей может быть больше или меньше куновского сегмента, что определяет их гибкость и набор возможных конформаций. Если размер боковой цепи больше расстояния между двумя последовательными пришивками вдоль основной цепи, то макромолекулы называются молекулярными щетками [11, 12].

Как и все высокомолекулярные амфифильные вещества, макромолекулы рассматриваемой архитектуры имеют малую критическую концентрацию мицеллообразования, которая экспоненциально зависит от макромолекулярной массы [13],

и высокую восприимчивость к внешним условиям, а также обладают сильным сродством к межфазным границам [14]. Благодаря этим свойствам амфифильные макромолекулы с растворимой основной цепью и нерастворимыми боковыми цепями используются в косметологии в роли загустителя и стабилизатора [15, 16], в нефтедобыче для уменьшения вязкости тяжелой нефти [17], при получении покрытий с регулируемыми адгезивными свойствами [18, 19], самозаживляющихся и легко перерабатываемых материалов [20, 21], в качестве платформы для создания лекарственных средств для борьбы с бактериями [22] и вирусными частицами [23] или наноконтейнеров для адресной доставки лекарств и диагностики [24, 25].

Макромолекулы с гидрофильной основной цепью и гидрофобными боковыми группами могут иметь природное происхождение [27], получаться в результате химической модификации полисахаридов путем присоединения гидрофобных боковых групп [28–30] или быть синтетическими [4, 30–33]. Полимеры на основе полисахаридов обладают низкой стоимостью и токсичностью, высокой биосовместимостью, а также являются биоразлагаемыми, что особенно важно с точки зрения противодействия загрязнению окружающей среды [34]. В частности, макромолекулы гидрофобно-модифицированной гиалуроновой кислоты формируют в растворе везикулы, размер которых контролируется степенью замещения, и составляет от нескольких десятков до сотен нанометров [35]. Макромолекулы гидрофобно-модифицированного гидроксиэтилкрахмала в результате самосборки образуют небольшие сферические мицеллы, размер r которых лежит в интервале $20 < r < 30$ нм, и крупные везикулы с размером $250 < r < 350$ нм [36]. В экспериментальных работах [30–33, 37] по изучению самосборки в разбавленных растворах синтетических амфифильных гомополимеров и амфифильных гребнеобразных сополимеров в хорошем для основной цепи растворителе наблюдалось формирование как сферических мицелл (их размер $r \sim 10$ нм) и везикул ($r \sim 10–100$ нм), так и больших агрегатов сферической формы (r достигал 500 нм), а также кластеров из нескольких везикул.

В разбавленных растворах макромолекулы с растворимой основной цепью и нерастворимыми боковыми группами помимо сферических, цилиндрических мицелл и везикул также могут образовывать внутримолекулярные и межмолекулярные мультидоменные, разветвленные структуры, физические гели [13, 28, 29, 38–45]. При большом контурном расстоянии L вдоль по цепи между ближайшими точками пришивки боковых гидрофобных групп (L намного превышает размер соответствующего куновского сегмента a_K) формирование мультидоменных и разветвленных

структур сопряжено с наличием мостикового притяжения [14], связанного с увеличением количества состояний цепей в результате выбора между конформациями “мостик” или “петля” [46–49]. При достаточно высоких концентрациях полимера в растворе мостиковое притяжение приводит к образованию физического геля [45], гидрофобные области в котором выступают в роли обратимых сшивок, а гидрофильные основные цепи — в качестве субцепей, что является причиной резкого роста вязкости раствора [50, 51]. Например, гидрофобно-модифицированные амфифильные макромолекулы с короткими алкильными боковыми цепями (менее 12 атомов углерода в цепи) формируют физический гель с хорошими механическими свойствами [52]. Увеличение длины алкильных боковых цепей приводит к нежелательной кристаллизации, которая существенно замедляет кинетические процессы при образовании геля и лишает такой гель возможности самозаживления и простого протокола переработки [53–55].

При $L \sim a_K$ участок растворимой основной цепи между двумя последовательными гидрофобными Н-группами-подвесками теряет гибкость [29]. В этом случае существенную роль начинает играть ориентационная подвижность сольвофобных групп, а не конформация полимерной цепи. В работе [41] на примере амфифильного гомополимера было показано, что именно ориентационная подвижность определяет различие в конформациях в растворителе селективном для основной цепи и для боковых групп.

В случае длинных боковых цепей (в сравнении с их куновским сегментом) ориентационная подвижность, определяемая, например, через направление вектора, соединяющего концы боковой цепи, задается главным образом их гибкостью, и ориентации для двух произвольно выбранных боковых цепей макромолекулы не скоррелированы. Для коротких боковых цепей ориентационная подвижность связана с вращением относительно звеньев основной цепи и может быть охарактеризована с помощью корреляционной функции $\langle \mathbf{u}_1^H \cdot \mathbf{u}_2^H \rangle$ между двумя любыми векторами $\mathbf{u}_1^H$ и $\mathbf{u}_2^H$ направлений боковых цепей (Н-групп). Значение $\langle \mathbf{u}_1^H \cdot \mathbf{u}_2^H \rangle$ пропорционально корреляционной функции $\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle$ для направлений $\mathbf{u}_1$ и $\mathbf{u}_2$ двух участков основной цепи, ковалентно связанных с Н-группами, в силу того что угол между векторами $\mathbf{u}_1$ и $\mathbf{u}_1^H$ фиксирован соответствующей химической связью. Как известно, радиус корреляции функции $\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle$ зависит от механизма гибкости и имеет порядок куновского сегмента a_K [56]. Таким образом, для $L \geq a_K$ ориентации Н-групп можно считать независимыми. Отсутствие корреляции

между векторами направлений боковых групп используется в так называемой двухбуквенной модели амфифильного мономерного звена.

Для теоретического описания самосборки амфифильных гомополимеров и амфифильных гребнеобразных сополимеров может быть использована двухбуквенная $P-Graft-H$ модель амфифильного звена [57], где группа P представляет совокупность химических групп основной цепи, а группа H включает в себя химические группы боковой подвески. Группы P и H соединены бесстелесной связью, длина l которой предполагается пропорциональной линейному размеру боковой подвески. Боковая H -группа может свободно вращаться относительно своей P -группы. В рамках аналитических теорий [13, 41, 58–60] также предполагается, что длина l связи $P-H$ больше размера a звена сольвофильной цепи (P -группы). Условие $l > a$ отражает тот факт, что взаимодействие растворимых P -групп происходит на некотором удалении от границы гидрофобного ядра, что приводит к зависимости суммарного поверхностного натяжения от кривизны поверхности [61, 62]. В эксперименте неравенство $l > a$ соответствует случаю высокой степени замещения в гидрофобно-модифицированных гребнеобразных сополимерах, когда длина боковой цепи больше расстояния вдоль по цепи между двумя последовательными точками пришивки [31, 32, 52].

В настоящей работе теоретически изучается самосборка в разбавленном растворе амфифильных макромолекул с растворимой основной цепью и регулярно распределенными вдоль по цепи нерастворимыми боковыми группами, обладающими ориентационной подвижностью. Предполагается, что контурная длина участка основной цепи между двумя последовательными местами связей звеньев основной цепи и боковых H -групп порядка размера P -группы. Аналитическая теория строится в рамках сильной сегрегации: макромолекулярные агрегаты состоят из гидрофильных и гидрофобных областей, содержащих только группы P и растворитель и только группы H соответственно. Используя результаты работы [58], определяется вклад ориентационной энтропии. Диаграммы состояний раствора, зависящие от различных молекулярных параметров, рассчитываются с учетом и без учета вклада ориентационной энтропии H -групп. Основываясь на построенной ранее полуколичественной теории [41], дается точное определение энергии ориентационно-индуцированного притяжения, которая рассчитывается для случая взаимодействия плоских бислоев. Полученные результаты сравниваются с данными ранее проведенных теоретических и экспериментальных работ, в которых изучалась самосборка в растворах амфифильных

макромолекул с сольвофильным остовом и сольвофобными боковыми группами.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим раствор амфифильных макромолекул, которые состоят из $N \gg 1$ гидрофильных (полярных) P -групп в основной цепи и fN регулярно распределенных гидрофобных боковых H -групп, $f \sim 1$ — частота пришивки боковых групп (рис. 1а). Размер мономерного звена вдоль по цепи равен a , объемы полярной и гидрофобной групп равны $v_P = a^3$ и v_H соответственно. Для амфифильных мономерных звеньев макромолекулы используется двухбуквенная $P-Graft-H$ модель: бесстелесная связь между P и H может свободно вращаться относительно группы основной цепи, а ее длина $l \gg a$. Будем считать, что средняя концентрация c полимера в растворе меньше концентрации c^* перекрывания клубков: $c < c^* \sim v^{-1} N^{-1/2}$.

В рамках этой теории рассматривалась возможность формирования плоских мицелл или бислоев ($i = 1$), цилиндрических мицелл ($i = 2$) и сферических мицелл ($i = 3$). Предполагается сильная сегрегация групп H и P , так что макромолекулы в результате спонтанной самосборки образуют мицеллы с четко выраженной гидрофобной областью (ядром) из H -групп, которую окружает гидрофильная оболочка толщины l , содержащая растворимые P -звенья основной цепи. Как следствие, линейные поперечные размеры гидрофобных областей мицелл ограничены размером связи $P-H$, $R \leq l$ (рис. 1б). Заметим, что плоские мицеллы большого размера могут образовывать замкнутые бислои — везикулы [13, 43, 63]. В этой теории предполагается, что условия существования плоских бислоев и везикул близки в силу малой добавки энергии изгиба при больших агрегационных числах.

В случае сферической мицеллы область доступного пространства для полярной группы по толщине гидрофильного слоя уменьшается с падением R , начиная со значения $R = l/2$. В силу геометрических ограничений при $R < l/2$ полярная группа может находиться на расстоянии не ближе чем $l - 2R$ к поверхности гидрофобного ядра. В данной теории предполагается, что гидрофильный слой однородно заполнен P -группами для всех типов мицелл, поэтому значение линейного размера мицелл имеет нижний предел, равный половине длины связи $P-H$ ($R \geq l/2$).

В рамках настоящей работы трансляционная энтропия макромолекул и их агрегатов считается пренебрежимо малой в силу условия $N \gg 1$. В общем случае вклад трансляционной энтропии в полную свободную энергию не мал, и при очень

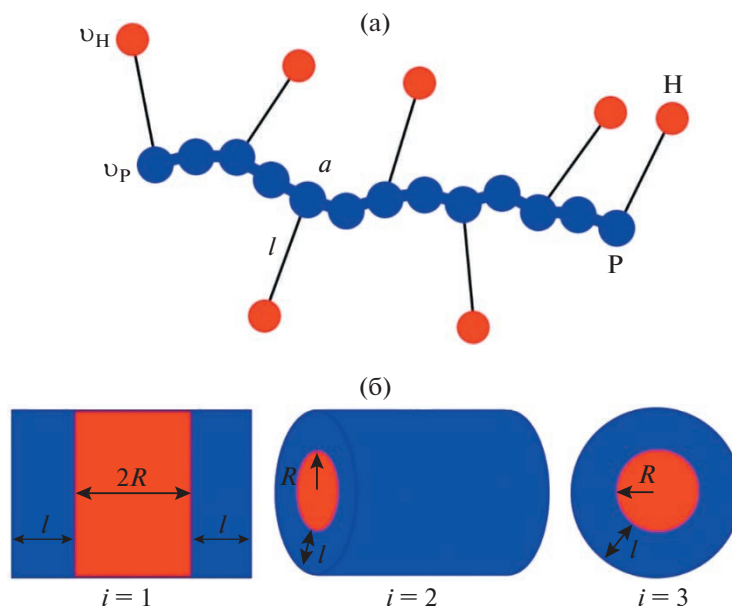


Рис. 1. Модель амфифильной P-Graft-H макромолекулы (частота регулярной пришивки $f = 0.5$) (а) и рассматриваемые типы мицелл: плоская ($i = 1$), цилиндрическая ($i = 2$), сферическая ($i = 3$) (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

низких концентрациях полимера трансляционная энтропия велика настолько, что может препятствовать выпадению в осадок полностью гидрофобных макромолекул [64]. Кроме того, учет трансляционной энтропии полимерных цепей и агрегатов в теоретической модели дает возможность оценить критическую концентрацию мицеллообразования и получить распределение по размерам агрегатов [13], а также изучить возможное макроскопическое фазовое расслоение в растворе [56]. Данное исследование направлено на изучение морфологических переходов, а не условий возникновения агрегации, которые зависят от вклада трансляционной энтропии макромолекул. В связи с этим ради простоты мы будем предполагать, что концентрация полимера c выше критической концентрации мицеллообразования $c_{\text{СМС}}$ ($c_{\text{СМС}} < c < c^*$) и вклад трансляционной энтропии мал, следовательно, форма мицелл определяется внутренней энергией агрегата. В рамках данной модели мы также будем пренебрегать влиянием краевых эффектов в случае цилиндрических и плоских мицелл, фактически считая их агрегационные числа стремящимися к бесконечности.

Для исследования самосборки в растворе амфифильных макромолекул (рис. 1а) используется канонический ансамбль с постоянной температурой T , неизменными объемом системы V и числом макромолекул cV/N . Полная свободная энергия раствора включает в себя свободную энергию гидрофобного ядра мицеллы F_{core} , по-

верхностную свободную энергию F_{surf}^i границы гидрофобное ядро—гидрофильная оболочка, свободную энергию гидрофильной оболочки F_{shell}^i , вклад ориентационной энтропии F_{orient}^i боковых Н-групп, а также свободную энергию конформационных потерь макромолекул F_{conf} :

$$F = F_{\text{core}} + F_{\text{surf}}^i + F_{\text{shell}}^i + \rho \cdot F_{\text{orient}}^i + F_{\text{conf}} \quad (1)$$

Значение параметра $\rho = 0$ соответствует случаю, когда вклад ориентационной энтропии боковых Н-групп F_{orient}^i не учитывается. При $\rho = 1$ принимается во внимание влияние ориентационной подвижности Н-групп на агрегацию макромолекул.

Теперь выпишем в явном виде каждое слагаемое в полной свободной энергии (1). Первое слагаемое F_{core} описывает гидрофобные взаимодействия Н-групп в ядре мицеллы и не зависит от его формы. Объемная доля ψ_H гидрофобных групп определяется как

$$\psi_H = \frac{fMNv_H}{V_i} \quad (2)$$

Здесь M — агрегационное число мицеллы, V_i — объем нерастворимого ядра. Предполагается, что ядро практически не содержит молекул растворителя, т.е. объемная доля ψ_H гидрофобных групп близка к единице, $\psi_H \approx 1$. Таким образом, сво-

бодная энергия ядра в расчете на мономерное звено такова:

$$\frac{F_{core}}{MN} = \frac{1}{2} f z \epsilon_{HH} = \text{const}, \quad (3)$$

где z — координационное число (для простой кубической решетки $z = 6$), ϵ_{HH} — энергия взаимодействия двух гидрофобных групп ($\epsilon_{HH} < 0$). Значение выражения $F_{core}/(MN)$ постоянно и может не учитываться при определении равновесных геометрических параметров мицелл.

Поверхностная свободная энергия F_{surf}^i определяется энергетически невыгодными взаимодействиями Н-групп с Р-группами и растворителем. В рамках сильной сегрегации толщина δ границы гидрофобной области мицеллы имеет порядок размера Н-группы, $\delta \sim a$. Так как поверхностная свободная энергия описывает взаимодействия в узком поверхностном слое ($\delta/l \ll 1$), соответствующее поверхностное натяжение $\gamma = F_{surf}^i/S_i$ (S_i — площадь поверхности гидрофобной области мицеллы) не зависит от кривизны поверхности. Поверхностная свободная энергия определяется как:

$$F_{surf}^i = n_{surf}^i \cdot \Delta E_{int} \quad (4)$$

Здесь $n_{surf}^i = \delta S_i \psi_H / v_H$ — количество Н-групп в слое толщины δ , ΔE_{int} — это разность между энергиями взаимодействия Н-группы в поверхностном слое толщины δ и в объеме нерастворимого ядра [63]. Полагая энергии взаимодействия гидрофобных групп с растворителем и Р-группами равной нулю, получаем $\Delta E_{int} = -(z_{out}/z) F_{core}/(fMN) = k_B T (z_{out}/z) \chi_H$, где величина $\chi_H = -z \epsilon_{HH}/(2k_B T)$ — параметр Флори–Хаггинса для взаимодействия гидрофобных групп с полярной средой (растворителем и Р-группами). Параметр z_{out} равен количеству контактов гидрофобной Н-группы, находящихся в поверхностном слое ядра, с полярными группами или растворителем. Типичные значения отношения z_{out}/z лежат в интервале $1/6 \leq z_{out}/z \leq 1/2$. Используя выражение (4), а также найденное значение для ΔE_{int} можно оценить поверхностное натяжение γ нерастворимого ядра через параметр Флори–Хаггинса χ_H : $\gamma = k_B T (z_{out}/z) (a/v_H)_H$. Принимая во внимание, что характерная энергия в сильной сегрегации на одну Н-группу больше $k_B T$ ($|\epsilon_{HH}|/k_B T > 1$), получаем оценку для безразмерной величины $\gamma a^2/k_B T > 1$. Для расчетов нам потребуется поверхностная свободная энергия в расчете на мономерное звено:

$$\frac{F_{surf}^i}{MN k_B T} = i \cdot f \frac{v_H}{R} \gamma \quad (5)$$

Свободная энергия F_{shell}^i учитывает взаимодействия полярных Р-групп в оболочке — приповерхностном слое толщины l (рис. 1б). Выражение для $F_{shell}^i = F_{shell}(\psi_P^i)$ записывается в рамках теории Флори–Хаггинса [65]:

$$\frac{F_{shell}(\psi_P^i)}{MN k_B T} = \frac{1 - \psi_P^i}{\psi_P^i} \ln(1 - \psi_P^i) + (1 - \psi_P^i) \chi, \quad (6)$$

где χ — параметр Флори–Хаггинса. Предполагаемое хорошее качество растворителя для Р-групп означает, что $\chi \leq 1/2$. Объемная доля ψ_P^i полярных групп в оболочке равна: $\psi_P^i = MN v_P / V_{shell}^i$. Используя выражение (2) и приближенное равенство $\psi_H \approx 1$, объемную долю гидрофильных групп можно переписать как

$$\psi_P^i = \frac{1}{f} \frac{v_P}{v_H} \frac{V_i}{V_{shell}^i} \quad (7)$$

Отношение объемов гидрофобной области и гидрофильной оболочки зависит от формы агрегата:

$$\frac{V_{shell}^i}{V_i} = \begin{cases} 1, & i = 1 \\ \frac{2l}{R} + \left(\frac{l}{R}\right)^2, & i = 2 \\ 3 \frac{l}{R} + 3 \left(\frac{l}{R}\right)^2 + \left(\frac{l}{R}\right)^3, & i = 3 \end{cases} \quad (8)$$

Используя два последних выражения, можно найти условие на отношение объемов гидрофобной и гидрофильной групп, v_H/v_P , определяющее границы применимости данной теории. Для этого рассмотрим сферическую мицеллу, обладающую наименьшей объемной долей ψ_P^3 (наибольшим объемом гидрофильной оболочки) среди рассматриваемых типов мицелл при фиксированном значении R (см. выражения (7), (8)). При постоянном радиусе гидрофобного ядра R с уменьшением v_H количество гидрофобных групп, V_3/v_H , увеличивается. Рост V_3/v_H ограничен условием полного заполнения гидрофильной оболочки. Вычисляя ψ_P^3 при значении радиуса $R = l/2$ и принимая во внимание равенство $\psi_P^3 = 1$, получаем искомое условие: $v_H/v_P > 1/(26f)$.

Теперь перейдем к определению слагаемого $F_{or\ ent}^i$, которое описывает вклад ориентационной энтропии боковых Н-групп. Значение $F_{or\ ent}^i$ вычисляется следующим образом. Следуя работе Маресова и Семенова [58], рассматривается система не-взаимодействующих амфифильных Р–Н

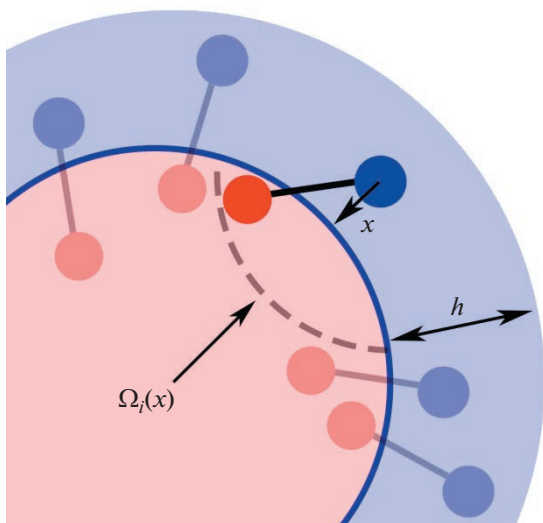


Рис. 2. Схематичное представление области пространства вблизи межфазной границы полярный растворитель—гидрофобная область (показана сплошной полужирной линией). Телесный угол $\Omega_i(x)$, соответствующий энергетически выгодным ориентационным состояниям Н-группы, отмечен штриховой линией.

димеров, Р-группы которых находятся в полярном окружении и равномерно распределены в слое толщины $h \leq l$ вблизи межфазной границы полярный растворитель—гидрофобная область (рис. 2). Концентрация полярных Р-групп равна ψ_P^i/v_P , положения Р-групп фиксированы. Рассматриваются три базовых геометрии межфазной границы: плоская ($i = 1$), цилиндрическая ($i = 2$) и сферическая ($i = 3$) геометрии. Цилиндрическая и сферическая межфазные поверхности охватывают гидрофобную область пространства. Площадь межфазной границы обозначается как S_i . Также вводится безразмерный параметр ϵ , выраженный в единицах $k_B T$ и характеризующий энергетический выигрыш Н-группы в результате ее нахождения в гидрофобной области. Для такой системы вычисляется свободная энергия:

$$\frac{F_{or}^i(h)}{k_B T} = -\frac{\psi_P^i}{v_P} S_i \int_0^h dx w_i(x) \ln \left(1 + \frac{\Omega_i(x)}{4\pi} (e^\epsilon - 1) \right) \quad (9)$$

Здесь $w_i(x)$ — множитель, связанный с геометрией межфазной поверхности:

$$w_i(x) = \left(1 + \frac{x}{R} \right)^{i-1} \quad (10)$$

Следует заметить, что в статье [58] рассматривался обратный случай (положения Н, а не Р-групп были фиксированы), которому соответствует знак “—” в скобка выражения (10).

Величина $\Omega_i(x)$ — это телесный угол, доступный для вращения связи Н—Р, когда Н-группа приобретает энергетический выигрыш ($-\epsilon$), а Р-группа расположена на расстоянии x от поверхности межфазной границы. Для цилиндрической геометрии ($i = 2$) телесный угол равен:

$$\Omega_2(x) = 4 \int_{\sin^{-1}(x/l)}^{\pi/2} \cos^{-1} \left(\frac{x(2R+x)}{2l(R+x)} \frac{1}{\sin \theta} + \frac{l}{2(R+x)} \sin \theta \right) \sin \theta d\theta \quad (11)$$

Для сферической геометрии ($i = 3$) телесный угол задается как

$$\Omega_3(x) = 2\pi \left(1 - \frac{2Rx + x^2 + l^2}{2l(R+x)} \right) \quad (12)$$

Значение телесного угла $\Omega_1(x)$ для плоской геометрии ($i = 1$) можно получить, устремив значение радиуса к бесконечности ($R/l \rightarrow \infty$) в формуле (11) или (12). Имеем следующее выражение:

$$\Omega_1(x) = 2\pi \left(1 - \frac{x}{l} \right) \quad (13)$$

В работе [58] выражение F_{or}^i раскладывалось в ряд по обратным радиусам кривизны, l/R , межфазной границы ($l/R \ll 1$). В настоящем исследовании такое разложение невозможно из-за предположения о сильной сегрегации групп Н и Р, что автоматически дает ограничение на значение радиуса кривизны для сферических и цилиндрических мицелл, $R \leq l$.

При условии $\epsilon \gg 1$, Н-группа находится только в гидрофобном ядре, т.е. ее ориентационная подвижность ограничена телесным углом $\Omega_i(x)$. Формально устремляя $\epsilon \rightarrow \infty$, выражение (9) можно разбить на два слагаемых:

$$\frac{F_{or}^i(h)}{k_B T} = -\epsilon \frac{\psi_P^i}{v_P} S_i \int_0^h dx w_i(x) + \frac{\hat{F}_{or\ ent}^i(h)}{k_B T} \quad (14)$$

Величина $(\psi_P^i/v_P) S_i \int_0^h dx w_i(x)$ — общее количество димеров Р—Н. Тогда первое слагаемое в выражении (14) — это суммарный энергетический выигрыш Н-групп, который является постоянной величиной. Второе слагаемое $\hat{F}_{or\ ent}^i(h)$ является вкладом ориентационной энтропии димеров Р—Н и определяется как

$$\frac{\hat{F}_{or\ ent}^i(h)}{k_B T} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\Psi_P^i}{\nu_P} S_i \times \int_0^h dx w_i(x) \left\{ -\varepsilon + \ln \left(1 + \frac{\Omega_i(x)}{4\pi} (e^\varepsilon - 1) \right) \right\} \quad (15)$$

Найденное выражение $\hat{F}_{or\ ent}^i(h)$ соответствует вкладу ориентационной энтропии Н-групп в гидрофобном ядре мицеллы при $f = 1$ и $h = l$: $F_{or\ ent}^i = \hat{F}_{or\ ent}^i(l)$. При произвольном f вклад $F_{or\ ent}^i$ в расчете на одно мономерное звено записывается как:

$$\frac{F_{or\ ent}^i}{MNk_B T} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} f \frac{S_i}{V_{shell}^i} \times \int_0^l dx w_i(x) \left\{ -\varepsilon + \ln \left(1 + \frac{\Omega_i(x)}{4\pi} (e^\varepsilon - 1) \right) \right\} \quad (16)$$

Отношение объема V_{shell}^i оболочки к площади S_i поверхности ядра зависит от формы мицеллы и может быть найдено из следующего выражения:

$$\frac{V_{shell}^i}{S_i l} = \begin{cases} 1, & i = 1 \\ 1 + \frac{l}{2R}, & i = 2 \\ 1 + \frac{l}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{l}{R} \right)^2, & i = 3 \end{cases} \quad (17)$$

Последнее слагаемое F_{conf} в выражении (1) отвечает за конформационные потери растворимой основной цепи из-за пространственных ограничений — нахождения в гидрофильной оболочке толщины l . Конформационные потери в расчете на мономерное звено можно оценить следующим образом [56]: $F_{conf}/(MNk_B T) \sim (a/l)^{5/3} \ll 1$, поскольку $l \gg a$. Легко показать, что $F_{shell}^i/(NM)$ и $F_{or\ ent}^i/(NM)$ порядка $k_B T$, тогда как $F_{surf}/(MNk_B T) \sim |\varepsilon_{HH}| \cdot (a/l) \gg F_{conf}/(MNk_B T)$, поэтому вкладом конформационных потерь можно пренебречь [13, 41].

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ РАСТВОРА

Диаграммы рассчитывали следующим образом. Для каждой из рассмотренных типов мицелл проводилась минимизация свободной энергии по соответствующим переменным (радиусы R гидрофобных областей цилиндрических и сферических мицелл, полутолщина R гидрофобной области плоской мицеллы). Далее сравнивались минимальные (равновесные) значения свободных энергий и находились значения молекулярных

параметров, определяющих линии переходов между различными формами мицелл.

В зависимости от степени полимеризации N в рамках данной теоретической модели возможно проанализировать как внутри-, так и межмолекулярную агрегацию. При достаточно малом значении N агрегационное число сферических мицелл $M = ((4/3)\pi R^3)/(fN\nu_H) > 1$, что соответствует межмолекулярной самосборке. Для очень больших $N \gg ((4/3)\pi R^3)/(f\nu_H)$ формирование сферической мицеллы радиуса $R \leq l$ из одной макромолекулы не представляется возможным. Как результат, образуется система из $1/M \gg 1$ мицелл, соединенных основной цепью, — конформация “ожерелье”. Из-за того, что основная цепь является растворимой, формирование разветвленной конформации “ожерелье” будет предпочтительно по энтропийным причинам [44]. На диаграммах состояний раствора (рис. 3, 4) область существования сферических мицелл для случая очень длинных макромолекул соответствует области стабильности конформации “ожерелье”.

Для начала рассмотрим теоретическую модель, не учитывающую вклад $F_{or\ ent}^i$ ориентационной энтропии боковых Н-групп ($\rho = 0$ в свободной энергии (1)). На рис. 3 представлены диаграммы состояний в зависимости от параметра Флори–Хаггинса χ и поверхностного натяжения γ нерастворимого ядра мицеллы при различных частотах пришивки боковых групп $f = 1$ и 0.7 , при которых все типы рассматриваемых мицелл имеют области стабильности. Уменьшение степени сродства растворителя и Р-групп (увеличение χ) при фиксированной несовместимости гидрофобных групп с полярной средой (фиксированном поверхностном натяжении γ) приводит к серии переходов: сферические мицеллы (“ожерелье”) → цилиндрические мицеллы → плоские мицеллы (везикулы). С ростом γ наблюдаются переходы от сферических к цилиндрическим мицеллам при малых χ и от цилиндрических мицелл к плоским мицеллам при больших χ .

Обнаруженные серии переходов можно объяснить следующим образом. При фиксированной переменной R (см. выражение (8)) отношение объема оболочки к объему гидрофобной области наибольшее для сферы и наименьшее для плоскости: $V_{shell}^3/V_3 > V_{shell}^2/V_2 > V_{shell}^1/V_1$. Выражение V_{shell}^i/V_i пропорционально обратной объемной доли полярных групп в гидрофильной оболочке, $1/\Psi_P^i \sim V_{shell}^i/V_i$. Рост χ приводит к уменьшению влияния отталкивательных взаимодействий между полярными группами в гидрофильной оболочке (слагаемое $F_{shell}^i \sim \chi$ и является возрастающей

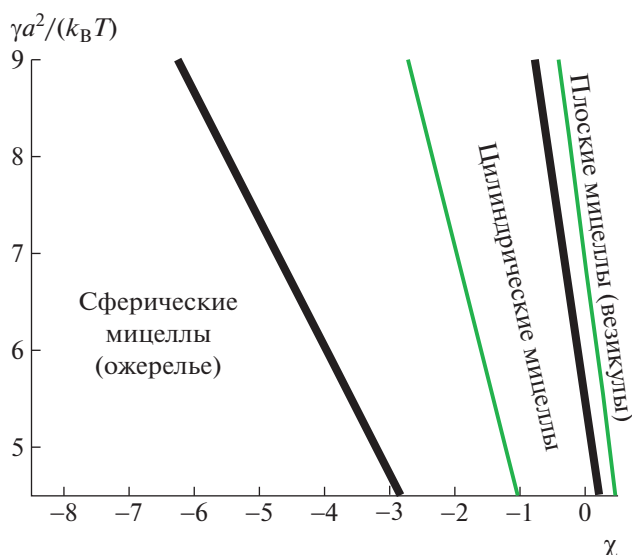


Рис. 3. Диаграммы состояний раствора в координатах параметр Флори–Хаггинса χ для Р-групп и растворителя—поверхностное натяжение γ гидрофобной области мицеллы, построенные без учета ориентационного вклада $F_{or\ ent}^i$ ($\rho = 0$), при двух значениях частоты пришивки гидрофобных групп $f = 1$ (полужирные линии), $f = 0.7$ (тонкие линии). Остальные параметры: $l/a = 10$, $v_P/v_H = 1$, $v_P/a^3 = 1$.

функцией переменной ψ_P^i) и, как следствие, наблюдаются переходы между типами мицелл, сопровождающиеся уменьшением значения V_{shell}^i/V_i .

Здесь и далее для обсуждения морфологических переходов при изменении поверхностного

натяжения нам потребуется отношение площади к объему гидрофобной области $S_i/V_i = i/R$, показывающее относительное число гидрофобных Н-групп, находящихся в контакте с Р-группами и растворителем. В зависимости от степени сродства Р-групп и растворителя увеличение γ приводит к трансформации формы мицеллы $i + 1 \rightarrow i$ из-за возрастания вклада $F_{surf}^i \sim \gamma \cdot S_i \cdot V_i \sim \gamma \cdot i$ в полную свободную энергию (1).

Уменьшение частоты пришивки f смещает линии переходов в сторону больших значений χ , при этом площадь области стабильности сферических мицелл (“ожерелья”) увеличивается, а площадь области стабильности цилиндрических и плоских уменьшается. Относительное увеличение области существования сферических мицелл (“ожерелья”) происходит из-за уменьшения вклада поверхностной свободной энергии $F_{surf}^i \sim f$ и роста объемной доли $\psi_P^i \sim 1/f$ (т.е. возрастания свободной энергии взаимодействия Р-групп, F_{shell}^i).

Теперь перейдем к рассмотрению диаграмм состояния в координатах χ – γ , рассчитанных с учетом вклада ориентационной энтропии $F_{or\ ent}^i$ боковых Н-групп ($\rho = 1$). При $f = 1$ общий вид диаграммы в координатах χ – γ не меняется по сравнению с аналогичной диаграммой, построенной при $\rho = 0$ (рис. 4а), однако, линии переходов смещены в сторону меньших значений χ . Небольшое уменьшение плотности регулярной пришивки f с 1 до 0.7, приводит к исчезновению области стабильности цилиндрических мицелл, и при изменении степени сродства Р-групп и рас-

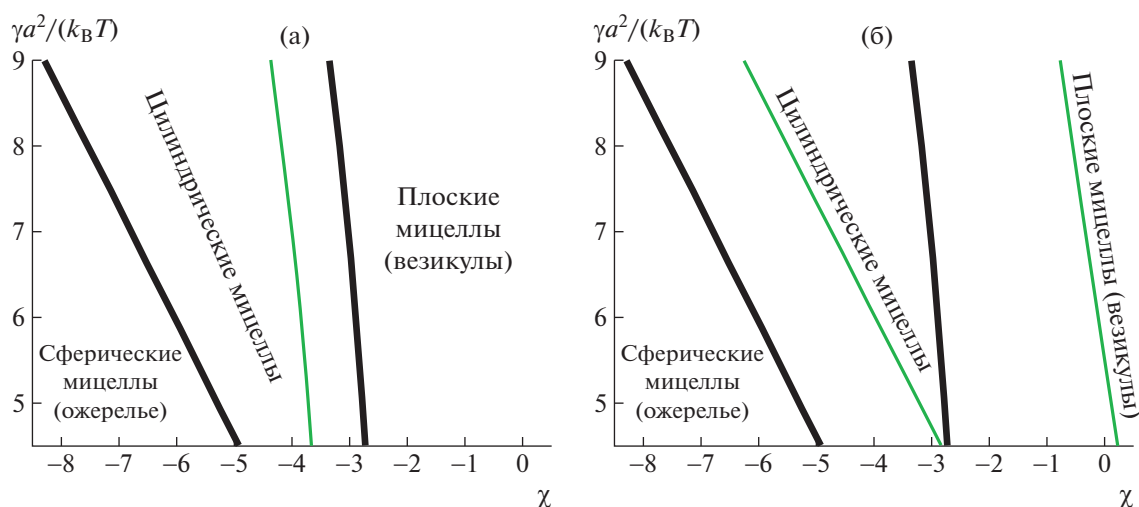


Рис. 4. Диаграммы состояний раствора в координатах χ – γ (а) с учетом ориентационного вклада $F_{or\ ent}^i$ ($\rho = 1$) при $f = 1$ (полужирные линии) и $f = 0.7$ (тонкие линии), а также с учетом (полужирные кривые) и без учета (тонкие линии) ориентационного вклада $F_{or\ ent}^i$ при $f = 1$. Остальные параметры: $l/a = 10$, $v_P/v_H = 1$, $v_P/a^3 = 1$.

творителя происходит переход сферические мицеллы (“ожерелье”) → плоские мицеллы (везикулы).

На рис. 46 построены диаграммы состояния при $\rho = 0$ и 1 при максимальной плотности пришивки $f = 1$ боковых Н-групп. Учет вклада ориентационной энтропии приводит к тому, что области существования мицелл со сферической и цилиндрической геометриями уменьшается, а область стабильности плоских мицелл существенно возрастает.

Сдвиг линий переходов при учете $F_{or\ ent}^i$ происходит по следующей причине. Вклад ориентационной энтропии определяется телесным углом $\Omega_i(x)$ (выражения (11)–(13)), характеризующим подвижность боковых Н-групп в гидрофобной области (чем больше $\Omega_i(x)$, тем меньше $F_{or\ ent}^i$). Легко показать, что при фиксированном R справедливы неравенства $\Omega_1(x) > \Omega_2(x) > \Omega_3(x)$. В связи с этим с учетом слагаемого $F_{or\ ent}^i$ формирование стабильных сферических (“ожерелья”) и цилиндрических мицелл возможно только для малых значений параметра Флори–Хаггинса χ , при которых данные типы мицелл предпочтительны из-за большего объема гидрофильной оболочки ($V_{shell}^i/V_i > V_{shell}^1/V_1$, $i = 2, 3$).

Мицеллы с цилиндрической геометрией имеют промежуточные значения S_2/V_2 , V_{shell}^2/V_2 и $\Omega_2(x)$ при фиксированном значении R , поэтому их формирование возможно при умеренных значениях параметра Флори–Хаггинса χ . При некоторой критической частоте пришивки $f = f_c \sim 1$ увеличение χ приводит к переходу от сферической мицеллы (“ожерелья”) к плоской мицелле, а не цилиндрической мицелле. Дело в том, что при $f < f_c$ потери в ориентационной подвижности боковых групп в цилиндрической гидрофобной области, а также большие значения поверхностной энергии ($S_2/V_2 > S_1/V_1$) не компенсируются энергетическим выигрышем из-за меньшей объемной доли полярных групп ψ_P^2 ($V_{shell}^2/V_2 > V_{shell}^1/V_1$).

Полученная серия трансформаций форм мицелл (сферические мицеллы → цилиндрические мицеллы → везикулы) при уменьшении степени сродства основной цепи и растворителя наблюдалась ранее в компьютерном моделировании для раствора амфифильных гомополимеров в селективном (хорошем) для основной цепи растворителе при сильной несовместимости боковых Н-групп и растворителя [13].

Согласно результатам эксперимента и компьютерного моделирования, макромолекулы с полярной основной цепью и гидрофобными бо-

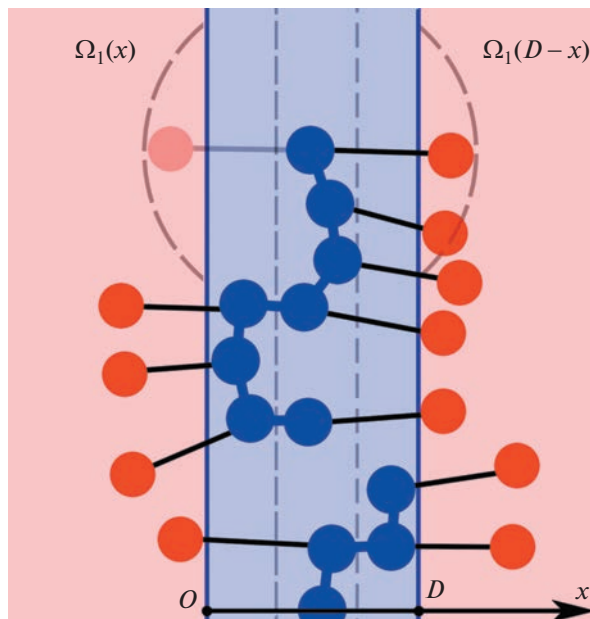


Рис. 5. Схематический рисунок области контакта двух мицелл. При взаимном проникновении оболочек Н-группы, Р-группы которых расположены в слое между штриховыми линиями, могут находиться в гидрофобных областях обеих мицелл.

ковыми группами при изменении внешних условий образуют сферические мицеллы и везикулы [5, 30–33, 36, 37, 43], либо короткие цилиндрические агрегаты [13], не обладающие гибкостью. Основываясь на представленной теории, можно заключить, что причиной, по которой формирование цилиндрических агрегатов затруднено, является высокая восприимчивость условий стабильности данного типа мицелл к вариации частоты пришивки f из-за потерь в ориентационной энтропии боковых групп.

ОРИЕНТАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ПРИТЯЖЕНИЕ ПЛОСКИХ БИСЛОЕВ

Полуколичественная теория ориентационно-индуцированного притяжения была описана в работе [41]. Озвучим основные положения данной теории на конкретном примере. Пусть имеется раствор амфифильных макромолекул (рис. 1а), в котором в результате спонтанной самосборки формируются плоские мицеллы (рис. 1б). Количество W_1 ориентационных состояний Н-групп ограничено областью гидрофобного ядра (рис. 2).

Слияние гидрофильных оболочек мицелл позволяет амфифильным звеньям Р–Н, Р-группы которых находятся в объеме V_s пересечения оболочек, увеличивать количество ориентационных состояний $W_2 > W_1$ за счет “перескоков” между соседними гидрофобными областями (рис. 5). Как следствие, увеличивается ориентационная энтро-

пия Н-групп на величину $\Delta S \sim V_s \cdot \ln(W_2/W_1) > 0$ и появляется соответствующая добавка к свободной энергии $\Delta F = -T \cdot \Delta S < 0$. Таким образом, рост количества ориентационных состояний ($W_1 \rightarrow W_2$) порождает эффективное притяжение мицеллы — ориентационно-индуцированное притяжение. Энергия ΔF_{OIA} ориентационно-индуцированного притяжения пропорциональна добавке ΔF (точное определение ΔF_{OIA} будет дано ниже).

Рассчитаем энергию ориентационно-индуцированного притяжения для двух плоских бислоев, расположенных параллельно друг другу (рис. 5). Для простоты анализа влияния ориентационно-индуцированного притяжения будем полагать, что при слиянии гидрофильных оболочек геометрические параметры бислоев не меняются, т.е. толщина их гидрофобных областей фиксирована ($2R = \text{const}$) и не происходит перераспределения амфифильных мономерных звеньев между моно-слоями плоских мицелл.

Пусть D — расстояние между гидрофобными областями бислоев. Если расстояние между бислоями больше удвоенной толщины гидрофильной оболочки ($D > 2l$), то Н-группы амфифильных мономерных звеньев могут находиться только в “своих” гидрофобных областях. С уменьшением D ($D < 2l$) растет объем V_s области пересечения гидрофильных оболочек ($V_s \sim 2l - D$) и, следовательно, увеличивается количество амфифильных мономерных звеньев, способных находиться в обеих гидрофобных областях бислоев. Будем предполагать, что в области контакта (между гидрофобными областями бислоев) полярные группы распределены однородно, и их объемная доля ψ_p^{int} выражается как

$$\psi_p^{int}(D) = \frac{2l}{D} \psi_p^1, \quad (18)$$

где ψ_p^1 — это объемная доля в гидрофильных оболочках бислоев, установившаяся в процессе самосборки. Область значений D определяется интервалом $D_{min} \leq D \leq 2l$, где $D_{min} = 2l \cdot \psi_p^1$ соответствует условию $\psi_p^{int} = 1$.

Чтобы рассчитать свободную энергию F_{or}^{int} , связанную с ориентацией Н-групп, в случае взаи-

модействующих плоских бислоев необходимо вычислить интеграл, аналогичный выражению (9). Вначале рассмотрим случай, когда расстояние между гидрофобными слоями удовлетворяет неравенствам $l < D \leq 2l$. При таком условии только часть амфифильных мономерных звеньев обладает возможностью располагать свои Н-группы в обеих нерастворимых областях бислоев. Введем перпендикулярную к поверхности бислоев ось Ox (рис. 5) и разобьем пространство между гидрофобными областями на три подобласти. Первой и второй подобластям отвечают интервалы $0 \leq x \leq D - l$ и $l \leq x \leq D$ одинаковой длины, соответствующие слоям, прилегающим к границам гидрофобных областей (слой, ограниченный штриховыми линиями, рис. 5). Если координата x гидрофильной группы амфифильного звена лежит внутри этих интервалов, то ее гидрофобная группа может находиться *только* в нерастворимой области ближайшего к ней бислоя. В этом случае телесный угол, задающий область возможных ориентационных состояний Н-групп, равен $\Omega_1(x)$. Третья подобласть соответствует области пересечения оболочек. Амфифильные мономерные звенья, у которых координата растворимых групп принадлежит интервалу $D - l \leq x \leq l$, обладают возможностью увеличить количество своих ориентационных состояний за счет нахождения их Н-групп в обеих гидрофобных областях. Соответствующий телесный угол задается формулой (рис. 5)

$$\Omega_{int} = \Omega_1(x) + \Omega_1(D - x) = 4\pi \left(1 - \frac{D}{2l}\right) \quad (19)$$

Для $l < D \leq 2l$ выражение F_{or}^{int} определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{F_{or}^{int}}{k_B T} = & -f \frac{\psi_p^{int}}{\nu_p} S_1 \left(2 \int_0^{D-l} dx \ln \left(1 + \frac{\Omega_1(x)}{4\pi} (e^\varepsilon - 1) \right) + \right. \\ & \left. + \int_{D-l}^l dx \ln \left(1 + \frac{\Omega_{int}}{4\pi} (e^\varepsilon - 1) \right) \right) \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь площадь одной стороны бислоя равна S_1 и фиксирована в силу предположения о постоянстве геометрических размеров.

Вычисляя интеграл (20), получаем такой ответ:

$$\begin{aligned} \frac{F_{or}^{int}}{k_B T} = & f \frac{\psi_p^{int}}{\nu_p} S_1 D \left[\frac{4}{e^\varepsilon - 1} \frac{l}{D} \left\{ \left(1 + (e^\varepsilon - 1) \left(1 - \frac{D}{2l} \right) \right) \ln \left(\frac{1 + (e^\varepsilon - 1) \left(1 - \frac{D}{2l} \right)}{e} \right) - \frac{e^\varepsilon + 1}{2} \ln \left(\frac{e^\varepsilon + 1}{2e} \right) \right\} - \right. \\ & \left. - \left(\frac{2l}{D} - 1 \right) \ln \left(1 + (e^\varepsilon - 1) \left(1 - \frac{D}{2l} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

Если плоские бислои не взаимодействуют ($D \geq 2l$), то $F_{or}^{int} = F_{or}^{int}(D = 2l) = F_{or}^1$.

Теперь перейдем к вычислению F_{or}^{int} при малых расстояниях между бислоями, $D_{min} \leq D \leq l$. В этом случае все амфифильные звенья Р–Н способны увеличить количество ориентационных состояний за счет слияния гидрофильных оболочек, и вид функциональной зависимости телесного угла не зависит от x и равен Ω_{int} . Вклад, связанный с ориентационной подвижностью Н-групп, задается выражением

$$\frac{F_{or}^{int}}{k_B T} = -f \frac{\Psi_P^{int}}{\nu_P} S_1 D \ln \left[1 + (e^\varepsilon - 1) \left(1 - \frac{D}{2l} \right) \right] \quad (22)$$

По аналогии с описанной ранее процедурой (см. формулу (15)) выделим вклад ориентационной энтропии в расчете на мономерное звено для всего интервала значений D :

$$\frac{F_{or\ ent}^{int}}{n_m k_B T} = f \begin{cases} -\ln(1 - \xi), & \Psi_P^1 \leq \xi \leq 1/2 \\ \left(\frac{1}{\xi} - 1 \right) \ln \left(\frac{2}{e} (1 - \xi) \right) + \ln 2 + 1, & 1/2 < \xi \leq 1 \end{cases} \quad (23)$$

Здесь безразмерный параметр $\xi = D/2l$ – относительное расстояние между гидрофобными областями бислоев; $n_{int} = 2S_1 l_P^{int} / \nu_P$ – количество Р-звеньев, находящихся в области контакта.

Как было сказано ранее, энергия ΔF_{OIA} ориентационно-индуцированного притяжения пропорциональна вкладу $F_{or\ ent}^{int}$ ориентационной энтропии после слияния. При заданном D будем определять ΔF_{OIA} как разницу вкладов ориентационной энтропии с учетом ($F_{or\ ent}^{int}$) и без учета ($\hat{F}_{or\ ent}^{int}$) “перескоков” Н-групп между гидрофобными областями соседних мицелл: $\Delta F_{OIA} = F_{or\ ent}^{int} - \hat{F}_{or\ ent}^{int}$.

Вклад $\hat{F}_{or\ ent}^{int}$ учитывает ориентационную подвижность Н-групп только в “своей” гидрофобной области (расстояние от положения Р-группы до “своей” гидрофобной области $\leq D/2$) и равен $\hat{F}_{or\ ent}^{int} = 2f\hat{F}_{or\ ent}^1(D/2)$. Таким образом, вклад ориентационной энтропии можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$F_{or\ ent}^{int} = \Delta F_{OIA} + \hat{F}_{or\ ent}^{int} \quad (24)$$

Энергия ориентационно-индуцированного притяжения такова:

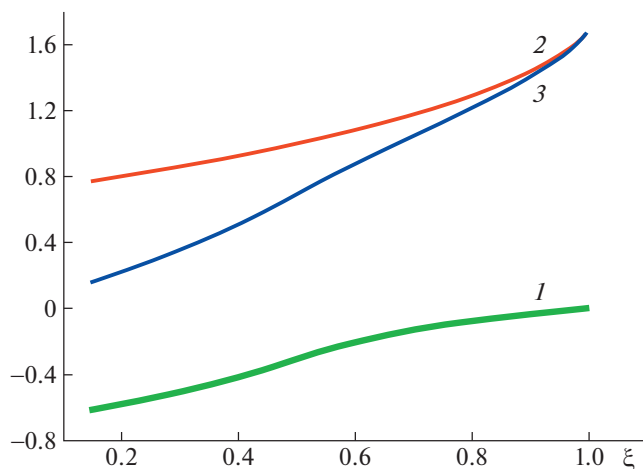


Рис. 6. Зависимости энергии ориентационно-индуцированного притяжения $\Delta F_{OIA} / (f n_m k_B T)$ (1), вклада $\hat{F}_{or\ ent}^{int} / (f n_m k_B T)$ ориентационной энтропии амфифильных звеньев без “перескоков” Н-групп между соседними гидрофобными областями (2), а также их суммы $F_{or\ ent}^{int} / (f n_m k_B T)$ от относительного расстояния $\xi = D/2l$ (3).

$$\frac{\Delta F_{OIA}}{n_m k_B T} = f \begin{cases} -\frac{1}{\xi} \ln(1 - \xi) - \ln 2 - 1, & \Psi_P^1 \leq \xi \leq 1/2 \\ -\left(\frac{1}{\xi} - 1 \right) \ln \left(\frac{e}{2} \right), & 1/2 < \xi \leq 1 \end{cases} \quad (25)$$

Второе слагаемое в выражении (22) равно:

$$\frac{\hat{F}_{or\ ent}^{int}}{n_m k_B T} = f \left(\left(\frac{1}{\xi} - 1 \right) \ln(1 - \xi) + \ln 2 + 1 \right) \quad (26)$$

На рис. 6 представлены зависимости вклада $F_{or\ ent}^{int}$, также слагаемых ΔF_{OIA} и $\hat{F}_{or\ ent}^{int}$ от расстояния между бислоями. При $D \geq 2l$ энергия $\Delta F_{OIA} = 0$, так что радиус действия ориентационно-индуцированного притяжения ограничен удвоенной длиной связи Р–Н. С уменьшением D значение энергии ориентационно-индуцированного притяжения $\Delta F_{OIA} < 0$ уменьшается, т.е. бислои сильнее притягиваются друг к другу. Сближение бислоев также увеличивает количество ориентационных состояний для Н-групп в “своих” гидрофобных областях, о чем свидетельствует падение $\hat{F}_{or\ ent}^{int}$ с уменьшением D . Таким образом, слияние оболочек мицелл приводит к увеличению модуля суммарного вклада ориентационной энтропии боковых групп $F_{or\ ent}^{int}$.

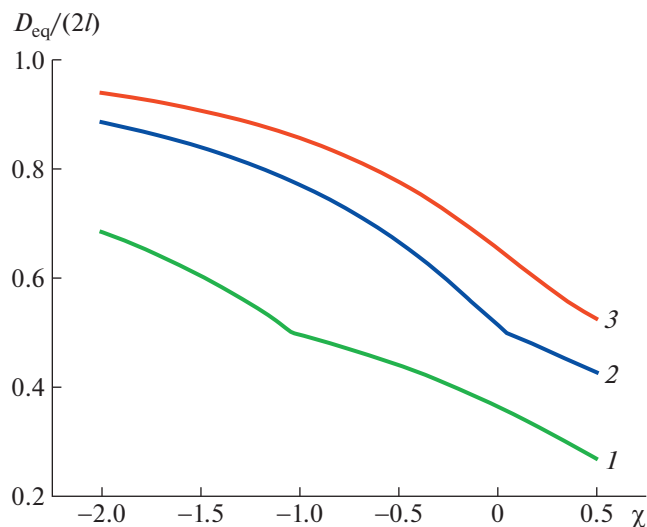


Рис. 7. График зависимости равновесного расстояния D_{eq} между гидрофобными областями взаимодействующих бислоев от параметра χ Флори–Хаггинса при значениях объемной доли ψ_P^1 полярных групп в гидрофильных оболочках до взаимодействия 0.15 (1), 0.3 (2) и 0.4 (3). Частота пришивки гидрофобных групп $f = 0.5$.

При слиянии оболочек бислоев ($D < 2l$), растет $\psi_P^{int}(D) \sim 1/D$ и, следовательно, увеличивается свободная энергия отталкивания Р-групп $F_{shell}^{int} = F_{shell}(\psi_P^{int}(D))$. Таким образом, равновесное значение D определяется из минимума свободной энергии:

$$F^{int} = F_{or\ ent}^{int} + F_{shell}^{int} \quad (27)$$

Равновесные значения $D = D_{eq}$, найденные из уравнения $\partial F^{int} / \partial D = 0$, представлены на рис. 7. С уменьшением параметра Флори–Хаггинса χ , т.е. ростом сродства полярных Р-групп и растворителя, расстояние D_{eq} между бислоями монотонно увеличивается. Рост объемной доли Р-групп ψ_P^1 в гидрофильных оболочках бислоев до взаимодействия, возникающей за счет увеличения объема полярных групп ψ_P и/или уменьшения объема гидрофильной оболочки, $V_{shell}^1 \sim 1/R$, также приводит к росту значения D_{eq} . Следует отметить, что излом для кривых 1 и 2 на рис. 7 связан с изменением вида функциональной зависимости вклада ориентационно-индуцированного притяжения ΔF_{OIA} (см. выражение (25)) от расстояния между бислоями D .

Как известно, силы Ван-дер-Ваальса играют определяющую роль при коагуляции коллоидных частиц, мицелл. Энергия ван-дер-ваальсова при-

тяжения на единицу площади для двух плоских частиц равна $f_{vdw} = -A/(12\pi D^2)$ (константа Гаммакера $A \sim 10k_B T$), а эффективный радиус данного взаимодействия ограничен значением $D_{eff} \sim 10$ нм [61]. Сравним энергию ориентационно-индуцированного притяжения с энергией ван-дер-ваальсова притяжения для двух параллельно расположенных плоских бислоев, находящихся на расстоянии, равном размеру длины связи между Р- и Н-группами $D = l$. Значение f_{vdw} можно оценить как:

$$\frac{f_{vdw} \cdot l^2}{k_B T} = -\frac{A}{12\pi k_B T} \sim 1 \quad (28)$$

Принимая во внимание $\psi_P^{int} \sim 1$, энергия ориентационно-индуцированного притяжения $\Delta f_{OIA} = \Delta F_{OIA}/S_1$ двух мицелл на единицу площади равна:

$$\frac{\Delta f_{OIA} \cdot l^2}{k_B T} = -2(1 - \ln 2) \psi_P^{int} \left(\frac{l}{a}\right)^3 \sim \left(\frac{l}{a}\right)^3 \quad (29)$$

При близком расположении бислоев, $D \sim l$, энергия ориентационно-индуцированного притяжения существенно больше энергии ван-дер-ваальсова притяжения:

$$\frac{\Delta f_{OIA}}{f_{vdw}} \sim \left(\frac{l}{a}\right)^3 \gg 1 \quad (30)$$

Таким образом, слияние отдельных мицелл из макромолекул с гидрофильной основной цепью и боковыми гидрофобными подвесками может происходить согласно следующему механизму. При больших расстояниях $D \gg l$ ($D \leq D_{eff}$) притяжение отдельных мицелл происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса, тогда как на расстояниях порядка размера боковой подвески $D \sim l$ (значение l можно оценить, зная количество атомов углерода С в боковой цепи [31] и длину связи С–С [61]: $l \sim 1$ нм) ориентационно-индуцированное притяжение начинает проявлять себя и становится определяющим в формировании крупных агрегатов из нескольких мицелл.

Приведенные выше теоретические результаты могут быть напрямую использованы в случае взаимодействия крупных везикул, имеющих локально плоскую геометрию. Экспериментально было найдено, что в растворах амфифильных гребнеобразных сополимеров с гидрофильной полиакриловой кислотой в качестве основной цепи и гидрофобными боковыми цепями полиметилметакрилата наблюдалось формирование везикул и агрегатов из “слипшихся” везикул [30]. Следует заметить, что гидрофильность остова полиакриловой кислоты обеспечивается в том числе наличием заряда на цепи, образующегося в результате

диссоциации кислотных групп. Несмотря на электростатическое отталкивание, гидрофильные оболочки везикул находятся в плотном контакте, что может быть объяснено возникновением ориентационно-индуцированного притяжения между сферическими бислоями.

Представленная теория может также применена для случая взаимодействия мицелл произвольной формы. За счет ориентационно-индуцированного притяжения мицеллы, объединяя свои гидрофильные оболочки, могут формировать крупные агрегаты с внутренней микроструктурой. Например, в растворах амфифильных гребнеобразных сополимеров [31] и амфифильных гомополимеров [32] с растворимым остовом и нерастворимыми боковыми цепями наблюдалось формирование крупных мицелл (размером около 500 нм), гидродинамический радиус которых существенно больше контурной длины амфифильных макромолекул. Образование таких больших агрегатов при условии того, что полярные и нерастворимые части макромолекул не могут смешиваться и формировать однородное ядро, было высказано предположение о формировании гидрофильных и гидрофобных областей [32]. Для доказательства наличия микроструктуры в крупных мицеллах помимо растворов амфифильных макромолекул изучаемой архитектуры рассматривались растворы диблок-сополимеров, мицеллы которых имели небольшой размер (≈ 73 нм) — обычные мицеллы, состоящие из гидрофильной короны и гидрофобного ядра. В раствор добавлялись растворимые в воде молекулы родамина 6G, которые дают меньшую интенсивность флуоресценции при нахождении внутри мицелл по сравнению с их водным раствором. Раствор мицелл из диблок-сополимеров не изменял интенсивность флуоресценции раствора, тогда как в растворе амфифильного гомополимера интенсивность снижалась в два раза, что свидетельствовало об инкапсуляции родамина 6G внутри крупных мицелл благодаря перколирующим гидрофильным областям (объединенным гидрофильным оболочкам отдельных мицелл).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследована агрегация в разбавленном растворе амфифильных макромолекул с полярной основной цепью и гидрофобными боковыми группами. Для описания свойств таких макромолекул применялась огрубленная двухбуквенная P—*Graft*—H модель амфифильного звена с ориентационно-подвижными боковыми H-группами.

Методами молекулярно-статистической теории анализировалось формирование сферических, цилиндрических мицелл и плоских бислоев (везикул). Построены диаграммы состояний раз-

бавленного раствора амфифильных макромолекул с учетом и без учета вклада ориентационной энтропии боковых групп и определены области существования рассматриваемых типов мицелл в зависимости от частоты пришивки боковых групп. Ориентационная подвижность H-групп оказывает существенное влияние на вид диаграмм состояний. Небольшое уменьшение частоты боковых гидрофобных групп относительно ее максимального значения в модели, учитывающей вклад ориентационной энтропии H-групп, приводит к исчезновению области стабильности цилиндрических мицелл на диаграмме. Высокая чувствительность цилиндрических мицелл к изменению частоты пришивки (пропорциональная степени замещения в гидрофобно-модифицированных макромолекулах) из-за потерь в ориентационной энтропии боковых групп может быть причиной, по которой длинные червеобразные агрегаты не формируются в эксперименте [5, 30–33, 37] и компьютерном моделировании [13, 43].

Ориентационная подвижность может способствовать объединению растворимых мицелл со структурой ядро—оболочка из-за ориентационно-индуцированного притяжения, связанного с увеличением количества ориентационных состояний боковых групп при сближении гидрофобных областей на расстоянии меньшее, чем удвоенная длина связи P—H (удвоенный линейный размер боковой цепи). Была дана количественная оценка энергии ориентационно-индуцированного притяжения для случая взаимодействия параллельно расположенных двух плоских мицелл. Показано, что на расстояниях порядка длины связи между гидрофильной и гидрофобной группами энергия ориентационно-индуцированного притяжения существенно больше энергии ван-дер-ваальсова притяжения. Предложен механизм образования крупных агрегатов из мицелл амфифильных макромолекул рассмотренного типа. На больших расстояниях притяжение между мицеллами осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, а при контакте гидрофильных оболочек ориентационно-индуцированное притяжение обеспечивает формирование стабильных кластеров из мицелл.

Формирование крупных агрегатов, состоящих из гидрофобных и гидрофильных областей, и кластеров из везикул в растворах макромолекул с полярным остовом и гидрофобными боковыми цепями наблюдалось в экспериментальных работах [30–32]. Представленная теория воспроизводит и объясняет экспериментальные результаты: объединение мицелл и бислоев (везикул) в крупные агрегаты происходит за счет ориентационно-индуцированного притяжения.

Мицеллы амфифильных полимеров являются многофункциональными платформами в биоме-

дицинских приложениях. Агрегаты из мицелл обладают преимуществом по сравнению с обычными мицеллами со структурой ядро–оболочка за счет наличия внутренней микроструктуры, возникающей на масштабе порядка размера гидрофобной подвески. Наличие гидрофильных и гидрофобных областей в объеме крупных мицелл позволяет одновременно инкапсулировать как гидрофильные, так и гидрофобные вещества [32], что является необходимым для таргетной терапии рака с использованием нескольких лекарственных средств с различной растворимостью [66].

В настоящей работе нами были представлены первые количественные результаты, проливающие свет на фундаментальные основы агрегации в растворах амфифильных макромолекул с растворимой основной цепью и боковыми гидрофобными группами. Вообще говоря, ориентационно-индуцированное притяжение может приводить к образованию агрегатов из мицелл различной формы или даже служить движущей силой макроскопического фазового расслоения с образованием концентрированной полимерной фазы с внутренней микроструктурой. В связи с этим при детальном анализе самосборки в растворах макромолекул с растворимой основной цепью и нерастворимыми боковыми группами необходимо учитывать как ориентационную подвижность боковых групп, так и возникающее в результате их вращения ориентационно-индуцированное притяжение. Кроме того, на реальную картину агрегации влияет степень несовместимости боковых гидрофобных групп и растворителя [41]. При большой степени гидрофобности боковые группы будут обладать большим временем жизни в гидрофобном ядре, что отрицательно скажется на вероятности “перескока” в соседнее ядро за время контакта (соударения) двух мицелл. Как следствие, высокая степень несовместимости Н-групп и молекул растворителя будет приводить к существенному уменьшению влияния ориентационно-индуцированного притяжения. Анализ перечисленных эффектов будет представлен в будущих публикациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-00323).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kale T.S., Klaikherd A., Popere B., Thayumanavan S. // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 9660.
2. Zhang J., Liu K., Müllen K., Yin M. // *Chem. Commun.* 2015. P. 5111541.
3. Vasilevskaya V.V., Govorun E.N. // *Polym. Rev.* 2019. V. 59. P. 625.
4. Zhang H., Ruckenstein E. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 814.
5. Peng D., Zhang X., Huang X. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 6072.
6. Ivanova A.S., Mikhailov I.V., Polotsky A.A., Darinskii A.A., Birshtein T.M., Borisov O.V. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 081101.
7. Borisov O.V., Polotsky A.A., Rud O.V., Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M. // *Soft Matter*. 2014. V. 10. P. 2093.
8. Liang X., Liu Y., Huang J., Wei L., Wang G. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 466.
9. Uhrig D., Mays J.W. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 7182.
10. Rosen B.M., Wilson C.J., Wilson D.A., Peterca M., Imam M.R., Perec V. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6275.
11. Zhulina E.B., Sheiko S.S., Borisov O.V. // *Soft Matter*. 2022. V. 18. P. 8714.
12. Erukhimovich I., Theodorakis P.E., Paul W., Binder K. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 054906.
13. Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 12. P. 4783.
14. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. // *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Second Ed. New York: Wiley, 2002.
15. Glagoleva A.A., Vasilevskaya V.V. // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 585. P. 408.
16. Ahsan H. // *J. Carbohydr. Chem.* 2019. V. 38. P. 213.
17. Wang X., Zhang H., Liang X., Shi L., Chen M., Wang X., Liu W., Ye Z. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 1143.
18. Rouzes C., Durand A., Leonard M., Dellacherie E.J. // *Colloid Interface Sci.* 2002. V. 253. P. 217.
19. Lazutin A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. P. 184904.
20. Chen Y., Kushner A.M., Williams G.A., Guan Z. // *Nat. Chem.* 2012. V. 4. P. 467.
21. Nichifor M. // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1065.
22. Du X., Liu Y., Wang X., Yan H., Wang L., Qu L., Kong D., Qiao M., Wang L. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 104. P. 109930.
23. Bianculli R.H., Mase J.D., Schulz M.D. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 9158.
24. Wang F., Xiao J., Chen S., Sun H., Yang B., Jiang J., Zhou X., Du J. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 17. P. 1705674.
25. Myrick J.M., Vendra V.K., Krishnan S. // *Nanotechnol. Rev.* 2014. V. 3. P. 319.
26. Foght J.M., Gutnick D.L., Westlake D.W. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1989. V. 55. P. 36.
27. Wu Z., Li H., Zhao X., Ye F., Zhao G. // *Carbohydr. Polym.* V. 284. P. 119182.
28. Akiyoshi K., Deguchi S., Moriguchi N., Yamaguchi S., Sunamoto J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 3062.
29. Sato T., Yang J., Terao K. // *Polym. J.* 2022. V. 54. P. 403.
30. Peng D., Zhang X., Feng C., Lu G., Zhang S., Huang X. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 5250.
31. Li Y., Zhang Y., Yang D., Feng C., Zhai S., Hu J., Lu G., Huang X. // *Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 6032.
32. Ding A., Xu J., Gu G., Lu G., Huang X. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 12601.

33. *Halamish H.M., Trousil J., Rak D., Knudsen K.D., Pavlova E., Nyström B., Štěpánek P., Sosnik A.* // J. Colloid Interface Sci. V. 553. P. 512.
34. *Ярославов А.А., Аржаков М.С., Хохлов А.Р.* // Вестн. РАН. 2022. Т. 92. С. 961.
35. *Zhang C., Zhang R., Zhu Y., Wei W., Gu Y., Liu X.* // Mater. Lett. 2016. V. 164. P. 15.
36. *Besheer A., Hause G., Kressler J., Mäder K.* // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 359.
37. *Ma Y., Cao T., Webber S.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1773.
38. *Kuroda K., Fujimoto K., Sunamoto J., Akiyoshi K.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3780.
39. *Michailova V.I., Momekova D.B., Velichkova H.A., Ivanov E.H., Kotsilkova R.K., Karashanova D.B., Mileva E.D., Dimitrov I.V., Rangelov S.M.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 22. P. 60728.
40. *Riemer S., Prévost S., Dzionara M., Gasser U., Gradziel-ski M.* // Polymer. 2017. V. 128. P. 78.
41. *Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V.* // Polymer. 2021. V. 232. P. 124160.
42. *Buglakov A.I., Vasilevskaya V.V.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 614. P. 181.
43. *Glagoleva A.A., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2015. V. 24. P. 393.
44. *Borisov O.V., Halperin A.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 2911.
45. *Esquenet C., Terech P., Boué F., Buhler E.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 9. P. 3583.
46. *Borisov O.V., Halperin A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2612.
47. *Milner S.T., Witten T.A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5495.
48. *Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 1066.
49. *Halperin A.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1418.
50. *Witten T.A.* // J. phys. France. 1988. V. 49. P. 1055.
51. *Tam K.C., Ng W.K., Jenkins R.D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. P. 5166.
52. *Pan J., Gao L., Sun W., Wang S., Shi X.* // Macromolecules. 2021. V. 54. № 13. P. 5962.
53. *Wang S., Liu M., Gao L., Guo G., Huo Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 19554.
54. *Wang S., Li S., Gao L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 43622.
55. *Yanagisawa Y., Nan Y., Okuro K., Aida T.* // Science. 2018. V. 359. P. 72.
56. *Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Statistical Physics of Macromolecules. New York: AIP Press, 1994.
57. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
58. *Maresov E.A., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 9439.
59. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polymer Science C. 2012. V. 54. № 1. P. 36.
60. *Larin D.E., Govorun E.N.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 710.
61. *Israelachvili J.N.* // Intermolecular and Surface Forces. San Diego: Elsevier, 2011.
62. *Helfrich W.Z.* // Naturforsch. 1973. V. 28. P. 693.
63. *Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V.* // Polymer. 2018. V. 146. P. 230.
64. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683.
65. *Flory P.J.* // Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
66. *Pramod P.S., Takamura K., Chaphekar S., Balasubramanian N., Jayakannan M.* // Biomacromolecules. 2012. V. 13. P. 3627.