

*На правах рукописи*



**Низамов Айдар Азатович**

**ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ  
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ ДЛЯ  
ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
**Давлетбаева Ильдия Муллаяновна**

**Официальные оппоненты:**

**Балакина Марина Юрьевна**, доктор химических наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»; заведующий лабораторией функциональных материалов;

**Данилов Владимир Александрович**, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, доцент.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится 15 марта 2023 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте: <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=437980>

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: [upak@kstu.ru](mailto:upak@kstu.ru)

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 202 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в качестве источников тока, начиная от портативных электронных устройств и заканчивая электромобилями, авиационной техникой и устройствами для накопления и хранения энергии. Более того, сфера их применения стремительно расширяется, в том числе по мере появления принципиально новых видов устройств. Такое распространение литиевых источников тока (ЛИТ) связано с их рядом преимуществ перед другими типами электрохимических систем. Например, это отсутствие эффекта памяти, быстрая зарядка, высокая энергоемкость. Несмотря на достигнутые успехи в области ЛИТ, активно ведутся исследования по улучшению их характеристик. В этой связи одним из многообещающих перспективных подходов считается замена традиционно используемых жидких электролитов (ЖЭ) на полимерные гель-электролиты (ПГЭ), характеризующиеся высокой ионной проводимостью при комнатной температуре. Использование гель-электролитов делает возможным применение в ЛИА литиевого анода, который обладает значительно более высокой удельной электрической емкостью (3860 мА·ч/г) в сравнении с показателем широко используемого в современных ЛИА графитового анода (372 мА·ч/г). Применение ПГЭ относится к одному из общих способов улучшения характеристик литиевых аккумуляторов на основе различных видов электродных материалов. Аккумуляторы с гелевым электролитом, помимо всего прочего, имеют более высокий уровень безопасности, обусловленный отсутствием возможности утечки и возгорания жидкого органического растворителя, энергоемкости и срок службы. К настоящему времени в качестве матричного материала ПГЭ предложены различные полимеры, многие из которых, учитывая области их применения, можно считать универсальными. Между тем продолжают работы по улучшению свойств существующих и созданию новых матриц. Это обусловлено низкими показателями механических свойств, что в свою очередь является следствием наличия в составе такого электролита растворителя, вводимого для повышения ионной проводимости. В этом направлении основные усилия направлены на разработку гель-электролитов, проявляющих высокую проводимость с достаточным уровнем механических свойств. На сегодняшний день изучены гель-электролиты на основе полиэтиленоксида, поликарбоната, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата и поливинилиденфторида. ПГЭ на основе этих полимеров показывают достаточно хорошие значения ионной проводимости ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$  См/см). Тем не менее, продолжают исследования по разработке ПГЭ, характеризующихся сочетанием более высокой проводимости и механической прочности. В последнее время возрос интерес к ПГЭ на основе полиуретанов (ПУ). Особый интерес в связи с этим вызывают исследования ПГЭ с полимерной

матрицей на основе полиуретановых иономеров. Ранее были получены и исследованы полиуретановые иомеры, синтезированные на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ПУ)<sup>1,2</sup>. Особенности химической и надмолекулярной структуры АЭФК-ПУ делают их перспективными в качестве полиуретанового матричного материала для ПГЭ с высокими значениями проводимости и прочности.

**Целью настоящей работы** является разработка полимерных гель-электролитов с высокой ионной проводимостью на основе полиуретановых иономеров, полученных с использованием аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**:

- исследование влияния структуры полиизоцианата на электрофизические свойства полиуретанов, получаемых с использованием аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты;
- исследование влияния содержания полиизоцианата алифатической природы на электрофизические и физико-механические свойства полиуретанов, полученных на основе АЭФК;
- исследование строения и физико-химических свойств продуктов взаимодействия аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты с фталевым (ФА) и янтарным (ЯА) ангидридом (АЭФК-ФА/АЭФК-ЯА);
- синтез полиуретанов на основе АЭФК-ФА/АЭФК-ЯА и полиизоцианата алифатической природы и исследование особенностей надмолекулярной организации соответствующих АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ;
- исследование АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ в качестве основы для получения полимерных гель-электролитов.

**Объектами исследования** явились АЭФК и продукты взаимодействия АЭФК с ФА и ЯА; полиуретаны, синтезируемые на основе АЭФК и полиизоцианатов как алифатической, так и ароматической природы; полиуретаны, синтезируемые на основе АЭФК, АЭФК-ФА и АЭФК-ЯА и полиизоцианатов алифатической природы (АЭФК-ПУ, АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ); полиуретановые гель-электролиты, получаемые на основе АЭФК-ПУ, АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ и раствора  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне.

**Методы и методология исследования.** Изучение АЭФК-ФА и АЭФК-ЯА проводили с использованием ИК-спектроскопии и путем

<sup>1</sup>Davletbaeva, I.M. Organophosphorus polyurethane ionomers as water vapor permeable and pervaporation membranes / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin // Polymers. – 2021. – Vol. 13, Is 9 – Art. № 1442.

<sup>2</sup>Davletbaeva, I.M. Catalytic etherification of ortho-phosphoric acid for the synthesis of polyurethane ionomer films / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // Polymers. – 2022. – Vol. 14, Is. 16. – Art. № 3295.

измерений плотности, динамической вязкости, изотерм поверхностного натяжения. Свойства АЭФК-ПУ, АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ изучали с использованием термомеханического (ТМА) и динамически механического анализов (ДМА), физико-механических методов исследования и путем измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь. Морфологию поверхности полиуретанов исследовали с использованием атомно-силовой микроскопии. Ионную проводимость, электрохимическую стабильность ПГЭ, число переноса по катионам  $\text{Li}^+$  исследовали методами спектроскопии электрохимического импеданса, вольт- и хроноамперометрии.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов исследований и сделанных выводов подтверждается хорошей воспроизводимостью и взаимосогласованностью свойств аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, полиуретановых иономеров и гель-электролитов на их основе, изученных с использованием комплекса современных физико-химических и физико-механических методов.

**Научная новизна работы.** Впервые установлены особенности надмолекулярной организации полиуретанов, синтезированных с использованием аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и алифатического полиизоцианата, а также полиуретанов, синтезированных с использованием продуктов взаимодействия аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты с фталевым и янтарным ангидридами. Особенностью надмолекулярной организации АЭФК-ПУ, АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ является кластеризация ионогенных групп, приводящая к формированию катион-проводящих каналов. Введение карбоксилат-анионов в состав АЭФК приводит к увеличению размера катион-проводящих каналов и росту подвижности положительно заряженных ионов в объеме АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ.

**Теоретическая значимость работы.** Показана возможность значительного увеличения ионной проводимости полиуретановых гель-электролитов путем модификации АЭФК фталевым и янтарным ангидридами, обусловленная их влиянием на надмолекулярную организацию разработанных полиуретанов.

**Практическая значимость работы.** АЭФК-ФА/ЯА-ПУ, полученные с использованием полиизоцианата алифатической природы могут быть использованы в качестве полимерной матрицы для гель-электролитов, проявляющих сопоставимую с жидкими электролитами ионную проводимость. Полиуретановые гель-электролиты, полученные на основе АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ и раствора  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне проявляют высокую электрохимическую стабильность, а прототип аккумулятора – начальную разрядную емкость. Поэтому разработанные полиуретановые гель-электролиты перспективны для применения в литий-ионных аккумуляторах.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Электрофизические и физико-механические свойства полиуретанов на основе АЭФК и полиизоцианатов ароматической природы.

- Полиуретаны на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и полиизоцианата алифатической природы в качестве основы для приготовления нового полимерного гель-электролита.

- Модификация аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, фталевым и янтарным ангидридами.

- Особенности надмолекулярной организации полиуретанов на основе модифицированных аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты.

- Полиуретаны на основе АЭФК-ФА и АЭФК-ЯА и полиизоцианата алифатической природы в качестве основы для получения полимерных гель-электролитов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2020); XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2020); II Научной конференции, посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань, 2020); Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (Москва, 2020); XV Международной конференции «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (Москва, 2021); XVII Международной научно-практической конференции Микитаевские чтения «Новые полимерные композиционные материалы», (Нальчик, 2021); The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Saint-Petersburg, 2021).

**Работа выполнена** на кафедре технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-00315-20-01 и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-19-00136.

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 12 научных публикациях, в том числе 2 статьи, индексируемые в системе WoS (Q1), 2 статьи, рекомендованные ВАК для размещения материалов диссертаций, 1 патент Российской Федерации и 7 тезисов докладов.

**Соответствие паспорту специальности.** Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно п.п. 2, 3, 9 области исследований.

**Личный вклад автора** состоял в проведении синтеза полимерных материалов, подготовке образцов для исследований их свойств, проведении исследований и анализе полученных результатов, подготовке публикаций и докладов к научным конференциям.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы (156 наименований). Работа изложена на 123 страницах, включает 8 таблиц и 60 рисунков.

Автор выражает благодарность и признательность к.х.н. Сазонову О.О. доценту каф. ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ» за помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов экспериментальной работы, д.х.н., заведующему лабораторией электрохимической динамики и электролитных систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН Ярмоленко О.В. и коллективу под ее руководством за предоставленную возможность проведения электрохимических испытаний.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### 1. Электрофизические свойства полиуретанов на основе эфиров/аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и полиизоцианата ароматической природы

В предыдущих работах<sup>1,2</sup> на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты были синтезированы и исследованы полиуретановые иономеры (АЭФК-ПУ(Ar)). Синтез АЭФК основан на реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) в присутствии третичных аминов (рис. 1).

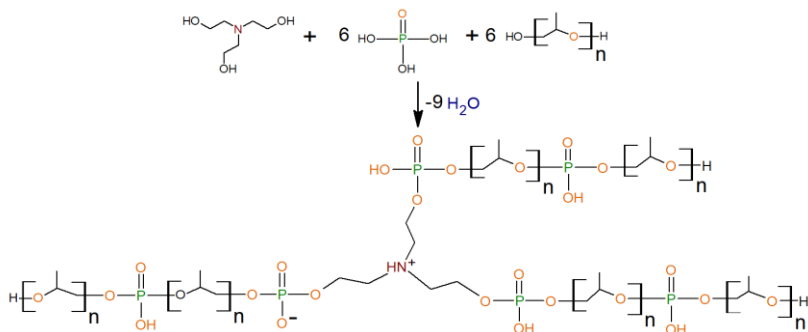


Рисунок 1 – Схема синтеза АЭФК-6<sup>1,2</sup> (n=17)

В предыдущих работах<sup>1,2</sup> было показано, что ход реакции во многом зависит от природы третичного амина. В частности, при использовании триэтанолamina (ТЭА), выполняющего функцию сореагента и катализатора, в реакцию этерификации *орто*-фосфорной кислоты вступает только часть

фосфорноокислых групп, использование же триэтиламина (ТЭЛА) приводит к полной этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем (ППГ), что приводит к преобладанию полифосфатных структур в образующихся в этом случае эфирах *орто*-фосфорной кислоты (ЭФК).

На первом этапе данной работы на основе АЭФК/ЭФК и полиизоцианата ароматической природы (ПИЦАг) были получены полиуретаны (АЭФК-ПУ(Аг)/ЭФК-ПУ(Аг)) и исследованы их диэлектрические и физико-механические свойства. При этом ЭФК были использованы в качестве модельных полиуретанов (ЭФК-ПУ(Аг)) не иономерной природы. Здесь обозначение «Аг» в наименовании соответствующих полиуретанов указывает на то, что для их получения был использован ПИЦАг.

По данным измерений тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg}\delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) следует, что значения  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\epsilon'$  для серии ЭФК-ПУ(Аг) и АЭФК-ПУ(Аг) по мере увеличения в их составе ОФК, возрастают, при этом этот рост имеет не монотонный характер. В области высоких частот ( $f > 10^4$  Гц) диэлектрические показатели образцов ЭФК-ПУ(Аг) практически не меняются и сохраняются на уровне  $\operatorname{tg}\delta \approx 0,01$  и  $\epsilon' = 1,66 \div 3,60$ , а в случае АЭФК-ПУ(Аг) –  $\operatorname{tg}\delta \approx 0,01 \div 0,02$  и  $\epsilon' = 1,45 \div 2,60$ .

Ионная проводимость полиуретанового гель-электролита, полученного на основе АЭФК-6-ПУ(Аг) оказалась порядка  $10^{-5}$  См/см при 20 °С и практически не зависит от содержания ПИЦАг.

Столь низкое значение ионной проводимости препятствует их практическому применению в качестве основы ПГЭ. В связи с этим для дальнейших исследований в направлении получения гель-электролитов с полиуретановой матрицей на основе АЭФК был использован полиизоцианат алифатической природы (ПИЦ), представляющий собой разветвленное за счет биуретовых связей производное гексаметилендиизоцианата.

## 2 Полиуретаны на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и полиизоцианата алифатической природы

### 2.1. Влияние содержания полиизоцианата алифатической природы на свойства АЭФК-ПУ

*Для упрощения далее в тексте аббревиатура АЭФК-6 заменена на аббревиатуру АЭФК.*

Так как содержание ПИЦ может оказывать значительное влияние на топологическую структуру полиуретанов и, соответственно, на их свободный объем, было исследовано влияние содержания ПИЦ алифатической природы на свойства АЭФК-ПУ. Оказалось, что содержание ПИЦ не влияет на характеристики термостойкости полимера. Так, для ряда образцов, полученных в диапазоне соотношения [ПИЦ]:[АЭФК]=(1:1)÷(1:1,5) (мас.%) температура 5% потери массы составляет 275 °С, температура 10% потери



массы находится в области 300 °С, а 50% потери массы приходится на 335 °С.

Согласно физико-механическим испытаниям образцов АЭФК-ПУ (рис. 2), их прочность и удлинение растут по мере увеличения содержания ПИЦ. Максимальная прочность АЭФК-ПУ достигается при 1,3-1,5 массовом избытке ПИЦ относительно АЭФК. Наблюдаемая здесь высокоэластическая деформация обусловлена объединением гибкоцепной полиэфирной составляющей в собственную микрофазу. При этом наименьшая возможная степень сшивки, достаточная для получения полимерных пленок, достигается при  $[PIЦ]:[AЭФК]=1:1$  (мас.%).

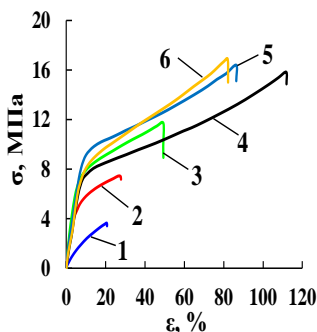


Рисунок 2 — Зависимости напряжение — деформация для АЭФК-ПУ, полученных при  $[PIЦ]:[AЭФК] = 1$  (1); 1,1 (2); 1,2 (3); 1,3 (4); 1,4 (4); 1,5 (6), мас.%

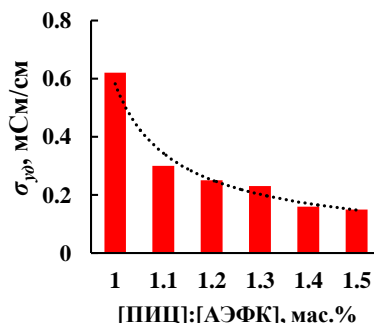


Рисунок 3 — Зависимость удельной объемной ионной проводимости активированных образцов АЭФК-ПУ, полученных при различном соотношении  $[PIЦ]:[AЭФК]$ , мас.% при  $T = 20$  °С

Далее была исследована ионная проводимость гель-электролитов на основе АЭФК-ПУ, синтезированных при различном массовом соотношении  $[PIЦ]:[AЭФК]$ . Получение гель-электролитов проводили путем активации (пропитки) образцов АЭФК-ПУ в растворе  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне с концентрацией 1 моль/л. Выбор данного раствора для исследования ионной проводимости АЭФК-ПУ делался на основании того, что он входит в число тех электролитов, которые широко используются в первичных литиевых источниках тока. Кроме того, он считается лучшим составом для активации полимерных матриц, поскольку соль  $LiBF_4$  является стабильной, а растворитель  $\gamma$ -бутиролактон имеет приемлемую вязкость и высокую диэлектрическую константу.

Из данных ионной проводимости полимерных матриц (рис. 3) следует, что данный показатель образцов резко падает по мере увеличения в их составе ПИЦ. При этом максимальное значение удельной объемной ионной

проводимости 0,62 мСм/см наблюдается для гель-электролита, полиуретановая матрица которой была получена при соотношении [ПИЦ]:[АЭФК]=1:1 (мас.%). Несмотря на более высокие прочностные свойства образцов с большим содержанием ПИЦ (рис. 2), их проводимость оказалась по меньшей мере в 2 раза ниже в сравнении с образцами, полученными при минимальном содержании ПИЦ. Поэтому в последующем для получения полиуретановых гель-электролитов было использовано массовое соотношение [ПИЦ]:[АЭФК]=1:1, так как при таком содержании ПИЦ полимерная основа характеризуется достаточной прочностью и высокой ионной проводимостью.

Для изучения надмолекулярной организации АЭФК-ПУ были измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). На рисунке 4 наблюдаются температуры начала сегментальной подвижности ( $\alpha$ -переходы) в области  $-20^\circ\text{C}$ . Эти переходы проявляются для АЭФК-ПУ во всем использованном диапазоне соотношений [ПИЦ]:[АЭФК], (мас.%). Проявление низкотемпературных  $\alpha$ -переходов подтверждает выводы о том, что полиоксипропиленовая составляющая АЭФК-ПУ объединяется в собственную микрофазу.

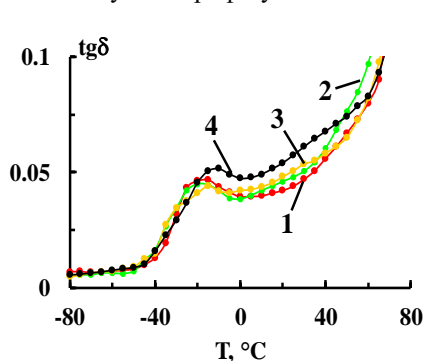


Рисунок 4 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для АЭФК-ПУ, полученных при [ПИЦ]:[АЭФК]=1,1 (1); 1,2 (2); 1,3 (3); 1,4 (4) мас.%

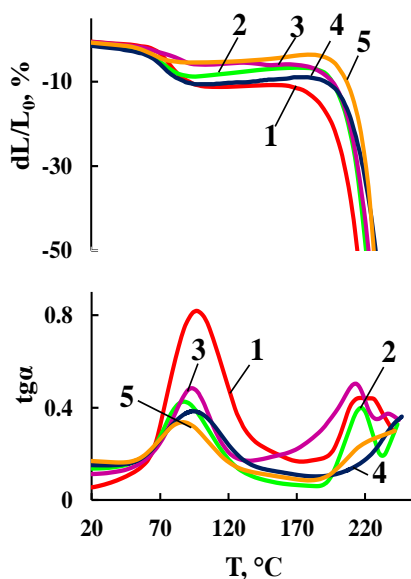


Рисунок 5 – Кривые ТМА и ДМА для АЭФК-ПУ, полученных при [ПИЦ]:[АЭФК]=1,1 (1); 1,2 (2); 1,3 (3); 1,4 (4); 1,5 (5) мас.%

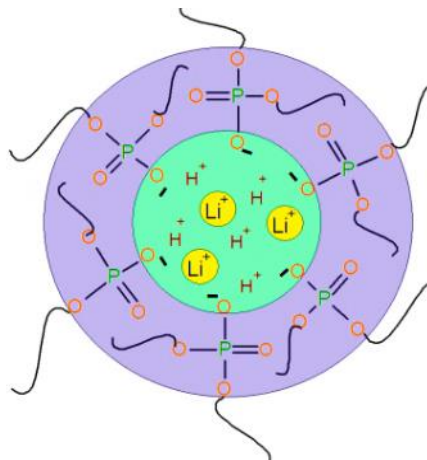


Рисунок 6 – Схема формирования катион-проводящих каналов в ПГЭ, получаемых на основе АЭФК-ПУ

Одна из основных особенностей надмолекулярной организации иономеров заключается в кластеризации ионогенных групп, а об их образовании судят по возникновению релаксационных переходов в относительно высокотемпературных областях. Для исследуемых АЭФК-ПУ на кривых ТМА и ДМА (рис. 5) в температурной области 80-100 °С наблюдаются релаксационные переходы, по которым можно сделать заключение о возникновении в АЭФК-ПУ надмолекулярных образований, обусловленных кластеризацией ионогенных групп. При этом, по мере повышения содержания ПИЦ в АЭФК-ПУ интенсивность высокотемпературных переходов понижается, а температура начала термодеструктивного течения АЭФК-ПУ возрастает с 200 до 220 °С.

В условиях набухания АЭФК-ПУ в жидкостях полярной природы становится возможной диссоциация групп Р-ОН в катион-проводящих каналах (рис. 6), возникающих как результат кластеризации ионогенных групп. Падение ионной проводимости с увеличением количества вводимого ПИЦ алифатической природы объясняется возрастанием плотности узлов пространственной полимерной сетки и соответствующим уменьшением свободного объема в АЭФК-ПУ. В результате уменьшается вероятность выстраивания ионных кластеров в единый проводящий канал, способствующий транспорту ионов лития сквозь полимерную матрицу.

## 2.2 Исследование физико-химических свойств продуктов взаимодействия АЭФК с фталевым ангидридом

Для увеличения содержания в структуре АЭФК ионогенных групп и свободного объема в АЭФК-ПУ, было проведено взаимодействие АЭФК с ФА (рис. 7). Предполагалось, что наличие в полимерной матрице наравне с фосфат-анионами и карбоксилат-анионов может служить дополнительными центрами для координации ионов  $\text{Li}^+$  и приведет к повышению свободного

объема в полимере за счет создания пространственных затруднений в структуре АЭФК-ФА.

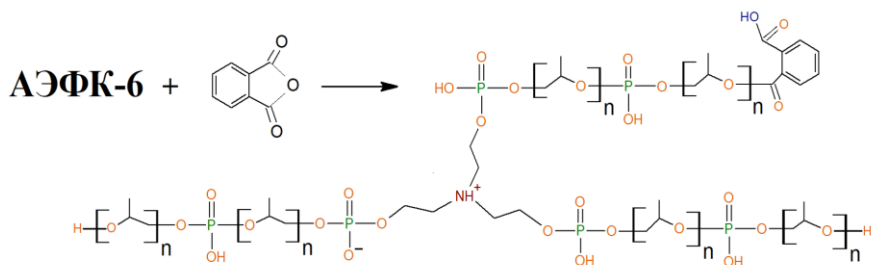


Рисунок 7 – Схема синтеза АЭФК-ФА (n=17)

Полноту взаимодействия АЭФК с ФА определяли путем титриметрического анализа карбоксильных групп. Рассчитанное теоретически содержание карбоксильных групп совпадает с их содержанием, определенным экспериментально.

Взаимодействие АЭФК с ФА было подтверждено также данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах продукта взаимодействия АЭФК с ФА (АЭФК-ФА) исчезает полоса в области  $1760\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями связи  $\text{C}=\text{O}$ , входящими в структуру ФА. Между тем полоса, отвечающая за валентные колебания связи  $\text{C}=\text{O}$ , возникающей в продукте взаимодействия ФА с АЭФК, проявляется уже в области  $1736\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы  $1736\text{ см}^{-1}$  возрастает по мере повышения содержания ФА в реакционной системе.

Так как установленная максимальная проводимость оказалась у образца, полученного при  $[\text{ПИЦ}]:[\text{АЭФК}]=1:1$  (мас.%), для синтеза соответствующих АЭФК-ФА-ПУ было использовано это соотношение. Согласно зависимости, приведенной на рисунке 8, внедрение в разветвленную структуру АЭФК ароматического карбоксилсодержащего фрагмента приводит к повышению ионной проводимости АЭФК-ФА-ПУ в сравнении с АЭФК-ПУ более чем в 3 раза. При этом зависимость значений проводимости от содержания ФА носит сложный характер. Наиболее высокие значения проводимости наблюдаются при соотношении  $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}]=0,2\div 0,5$ , то есть в области относительно низкого содержания фталевого ангидрида.

В связи с тем, что зависимость проводимости АЭФК-ФА-ПУ от содержания ФА в составе АЭФК-ФА имеет не аддитивный характер, возникла необходимость изучения причин обнаруженной закономерности. Для этих целей были изучены закономерности изменения физико-химических свойств АЭФК-ФА и физико-механических свойств полученных на их основе АЭФК-ФА-ПУ от содержания ФА. Как видно из рисунка 9,

зависимости динамической вязкости ( $\eta$ ) и плотности ( $\rho$ ) АЭФК-ФА от содержания ФА так же являются не аддитивными. В области, где наблюдается необычное увеличение ионной проводимости образцов АЭФК-ФА-ПУ, имеет место резкое увеличение  $\eta$  и  $\rho$  АЭФК-ФА с последующим небольшим уменьшением их значений. Начиная с мольного соотношения  $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}]=(0,5\div 3,0):1$  наклон зависимостей становится меньше.

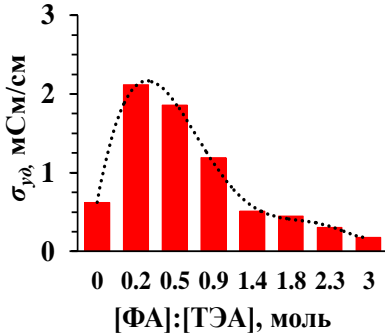


Рисунок 8 – Зависимость ионной проводимости гель-электролита на основе АЭФК-ФА-ПУ от мольного избытка ФА относительно ТЭА,  $T=20^\circ\text{C}$

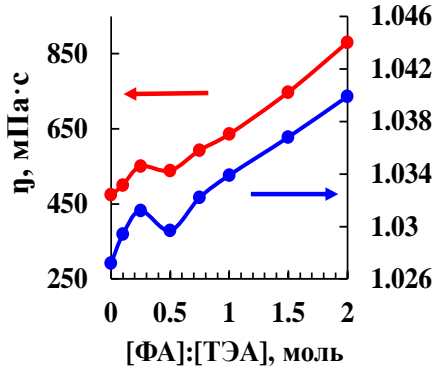


Рисунок 9 – Зависимости плотности и динамической вязкости АЭФК-ФА от мольного избытка ФА относительно ТЭА,  $T=20^\circ\text{C}$

Полученные закономерности позволяют судить о том, что при небольшом содержании ФА усиливаются когезионные взаимодействия между частицами АЭФК-ФА. Характер зависимостей динамической вязкости и плотности АЭФК-ФА от содержания ФА не является аддитивным и имеет две различающиеся области проявления. Особенности возрастания значений  $\eta$  и  $\rho$  предположительно обусловлены формированием специфической надмолекулярной структуры АЭФК-ФА, основанной на объединении фосфат-анионов в кластеры. Внедрение карбоксилатных анионов в кластеры должно приводить к соответствующим изменениям в размерах и упаковке соответствующих макромолекулярных образований.

В пользу приведенных рассуждений свидетельствуют также результаты измерений поверхностно-активных свойств АЭФК-ФА (рис. 10). Оказалось, что характер изменения поверхностного натяжения АЭФК-ФА от мольного соотношения  $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}]$  коррелирует с закономерностями изменения их ионной проводимости, плотности и динамической вязкости. Повышение поверхностного натяжения АЭФК-ФА в области  $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}]=0,1\div 0,5$  обусловлено увеличением размеров формирующихся здесь кластерных структур.

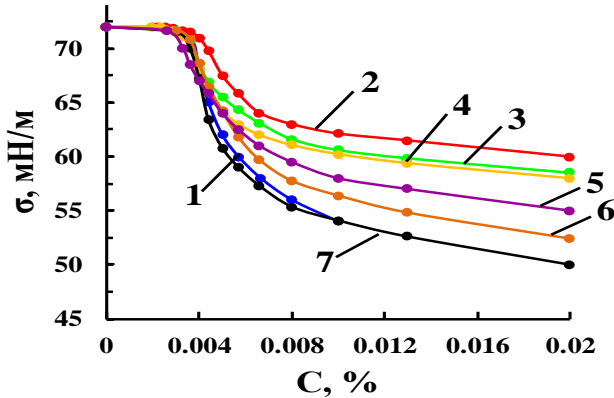


Рисунок 10 – Изотермы поверхностного натяжения для АЭФК-ФА, полученных при мольном соотношении [ФА]:[ТЭА]=0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 1,3 (5); 2,25 (6); 3,0 (7)

### 2.3 Полиуретаны на основе АЭФК-ФА

О том, что формирование надмолекулярной структуры АЭФК-ФА-ПУ обусловлено особенностями структурной организации исходных АЭФК-ФА, можно судить также по физико-механическим, термомеханическим свойствам и температурным зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь для АЭФК-ФА-ПУ, полученным при разном мольном избытке ФА относительно ТЭА в композиции АЭФК-ФА.

Согласно измерениям температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, в низкотемпературной области для исходного АЭФК-ПУ, не содержащего ФА, наблюдается  $\alpha$ -переход в области  $-20$  °С (рис. 11). При мольном соотношении [ФА]:[ТЭА]=0,25÷0,5 происходит скачкообразное падение температуры  $\alpha$ -перехода до  $-40$  °С. Наблюдаемое понижение температуры начала сегментальной подвижности для АЭФК-(0,25÷0,5)ФА-ПУ является следствием усиления процессов выделения полиоксипропиленовой составляющей в собственную микрофазу.

Относительно резкое повышение значений  $\text{tg}\delta$  в при  $T > 60$  °С образцов АЭФК-(0,25÷0,5)ФА-ПУ в сравнении с АЭФК-ПУ и АЭФК-(0,9÷1,8)ФА-ПУ (рис. 11) обусловлено их более рыхлой макромолекулярной структурой. Такой же вывод можно сделать и на основе анализа кривых ТМА и ДМА (рис. 12). Так, для АЭФК-ПУ наблюдается релаксационный переход в области  $80-110$  °С, а для АЭФК-0,5ФА-ПУ этот переход смещается в более низкотемпературную область ( $60-85$  °С).

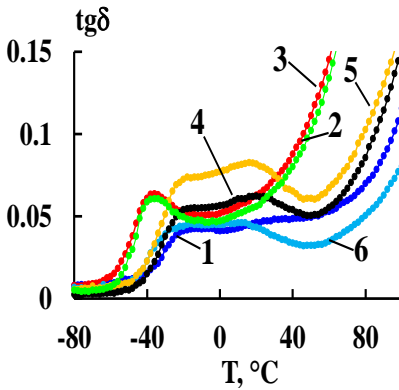


Рисунок 11 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для АЭФК-ПУ (1), АЭФК-0,25ФА-ПУ (2), АЭФК-0,5ФА-ПУ (3), АЭФК-0,9ФА-ПУ (4), АЭФК-1,4ФА-ПУ (5), АЭФК-1,8ФА-ПУ (6)

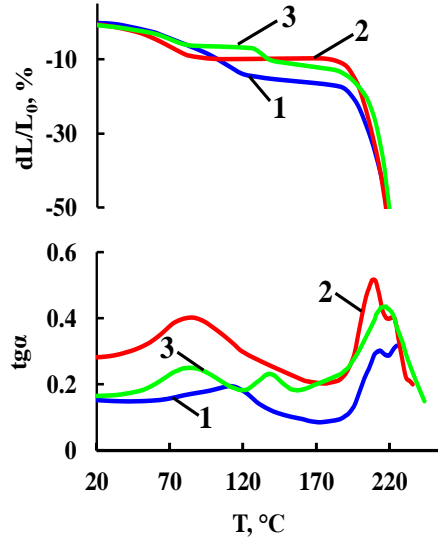


Рисунок 12 – Кривые ТМА и ДМА для АЭФК-ПУ (1), АЭФК-0,5ФА-ПУ (2), АЭФК-0,9ФА-ПУ (3)

Увеличение прочности АЭФК-ФА-ПУ с ростом мольного избытка ФА относительно ТЭА в композиции АЭФК-ФА подтверждает сегрегацию ароматических сложноэфирных фрагментов (рис. 13). Повышение значений относительного удлинения при разрыве для АЭФК-(0,25÷0,5)ФА-ПУ (рис. 14) является дополнительным подтверждением усиления объединения в этих полимерах гибкого полиоксипропиленового компонента в собственную микрофазу.

Таким образом, в АЭФК-(0,25÷0,5)ФА-ПУ происходит образование центров макромолекулярной упаковки, которые в результате кооперативного эффекта приводят к значительным изменениям в надмолекулярной организации этих полимеров. Судя по заметному росту проводимости АЭФК-(0,25÷0,5)ФА-ПУ в сравнении с АЭФК-ПУ (рис. 8), особенности надмолекулярной структуры АЭФК-(0,25÷0,5)ФА-ПУ являются причиной увеличения объемов катион-проводящих каналов (рис. 15) и лучшей подвижности ионов  $Li^+$  в полимерной матрице.

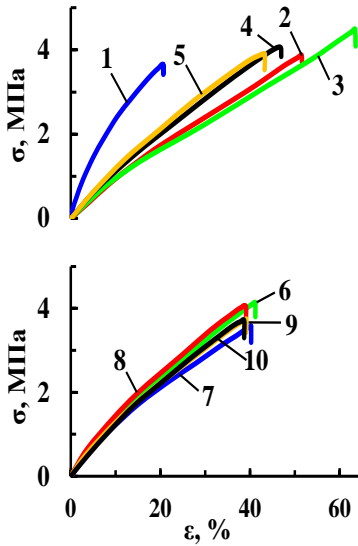


Рисунок 13 – Зависимости напряжение – деформация для АЭФК-ФА-ПУ, полученных при мольных соотношениях  $[ФА]:[ТЭА]=0$  (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); 0,6 (7); 0,7 (8); 0,8 (9); 0,9 (10)

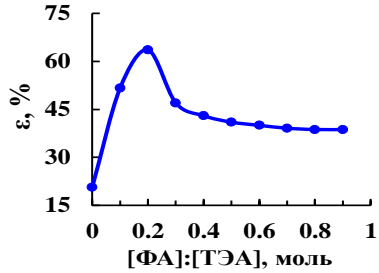


Рисунок 14 – Зависимость удлинения при разрыве для АЭФК-ФА-ПУ от мольного соотношения  $[ФА]:[ТЭА]$

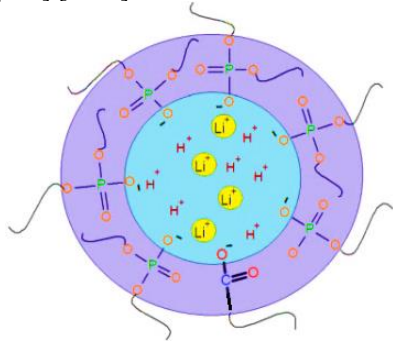


Рисунок 15 – Схема формирования катион-проводящих каналов в ПГЭ, получаемых на основе АЭФК-ФА-ПУ

## 2.4 Полиуретаны на основе АЭФК-ЯА

Наличие ароматического фрагмента в составе ФА может послужить причиной понижения подвижности карбоксильных групп и уменьшения вероятности их вовлечения в формирование катион-проводящих каналов. Для того, чтобы подтвердить вовлечение карбоксильных групп в катион-проводящие каналы фталевый ангидрид был заменён на янтарный ангидрид (ЯА). Схема взаимодействия АЭФК с ЯА приведена на рисунке 16.



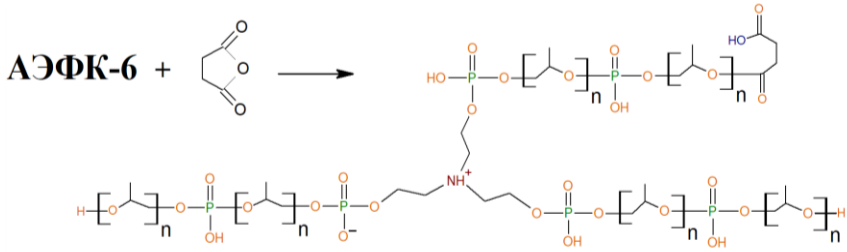


Рисунок 16 – Схема синтеза АЭФК-ЯА (n=17)

Аналогично изучению взаимодействия АЭФК с фталевым ангидридом, полноту протекания реакции АЭФК с ЯА определяли с использованием титриметрического анализа (рис. 17) и ИК-спектроскопии (рис. 18). Рассчитанное теоретически содержание карбоксильных групп совпадает с определённым экспериментально.

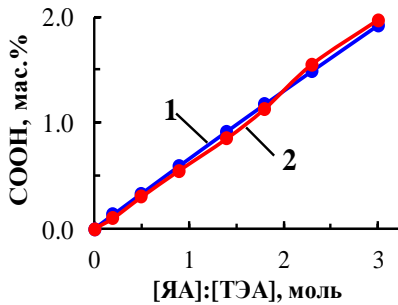


Рисунок 17 – Зависимости рассчитанного теоретически (1) и определенного экспериментально (2) содержания карбоксильных групп в составе АЭФК-ЯА от соотношения [ЯА]:[ТЭА]

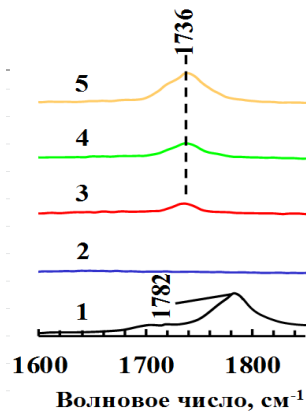


Рисунок 18 – Фрагменты ИК-спектров для ЯА (1); АЭФК (2); АЭФК-1,8ЯА (3); АЭФК-2,3ЯА (4); АЭФК-3,0ЯА (5)

На ИК-спектрах продукта взаимодействия АЭФК с ЯА исчезает полоса в области  $1782\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями карбонила в составе янтарного ангидрида. При модификации АЭФК янтарным ангидридом по мере повышения содержания ЯА в реакционной системе появляется полоса  $1736\text{ см}^{-1}$ , а её интенсивность возрастает. Отличие положения спектров в области  $1680\text{--}1730\text{ см}^{-1}$  для ЯА и для продукта взаимодействия АЭФК с ЯА свидетельствует о раскрытии ангидридного цикла. В свою очередь, форма фиксируемого спектра (наличие плеча)

означает присутствие в составе АЭФК-ЯА двух видов карбонильных групп. Одна карбонильная группа является составной частью карбоксильной группы, а другая входит в состав образующейся здесь сложноэфирной группы.

Для синтеза АЭФК-ЯА-ПУ использовалось массовое соотношение [ПИЦ]:[АЭФК]=1:1 (мас.%) аналогично использованному при синтезе АЭФК-ФА-ПУ. Внедрение в разветвленную структуру АЭФК-6 карбоксилсодержащего фрагмента как результата использования ангидрида алифатической природы приводит к повышению ионной проводимости АЭФК-ЯА-ПУ в сравнении с АЭФК-ПУ почти 4 раза, а при сравнении с АЭФК-ФА-ПУ проводимость увеличивается с 2,1 мСм/см до 3,0 мСм/см.

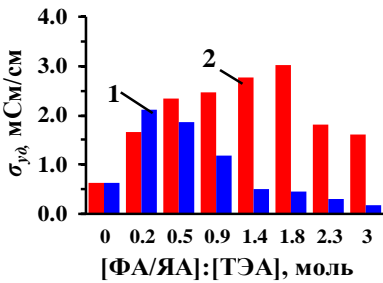


Рисунок 19 – Ионная проводимость полимерных гель-электролитов на основе АЭФК-ФА-ПУ (1) и АЭФК-ЯА-ПУ (2)

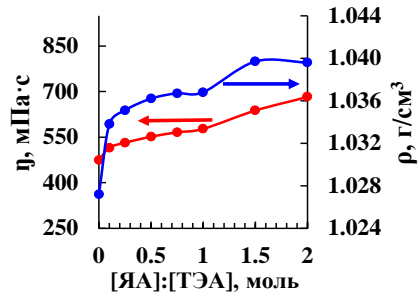


Рисунок 20 – Зависимости плотности и динамической вязкости АЭФК-ЯА от мольного избытка ЯА относительно ТЭА. Т=20 °С

Аналогично АЭФК-ФА-ПУ, зависимость значений проводимости от содержания ЯА для АЭФК-ЯА-ПУ носит сложный характер. Однако, если в случае АЭФК-ФА-ПУ наиболее высокие значения проводимости наблюдаются при соотношении [ФА]:[ТЭА]=0,2÷0,5, то в случае АЭФК-ЯА-ПУ – при более высоком содержании янтарного ангидрида.

Согласно анализу рисунков 19 и 20, в области, где начинается повышение ионной проводимости образцов АЭФК-ЯА-ПУ, наблюдается резкое увеличение динамической вязкости и плотности АЭФК-ФА. Столь высокое возрастание показателей плотности и вязкости позволяет судить о значительном вкладе карбоксильных групп в межмолекулярные взаимодействия с участием АЭФК-ЯА. Объединение фосфат-анионов в кластеры и внедрение в структуру кластеров карбоксилат-анионов, приводит к соответствующим изменениям в упаковке макромолекулярных образований. Сопутствующее этим эффектам возрастание ионной проводимости является подтверждением того, что ионная проводимость обусловлена размерами, протяжённостью и, соответственно, подвижностью катионов в катион-проводящих каналах.

Результаты ТМА и ДМА исследований свидетельствуют о более плотной упаковке катион-проводящих каналов в составе АЭФК-ЯА-ПУ в сравнении с АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ПУ.

Согласно результатам термогравиметрического анализа термостабильность полиуретанов, полученных на основе АЭФК-ФА и АЭФК-ФА-ЯА практически совпадают с характеристиками термостабильности АЭФК-ПУ. Отсюда следует, что термостабильность АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ФА-ЯА полностью определяется особенностями химического строения аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты.

## 2.5 Электрохимические испытания гель-электролитов на основе АЭФК-ПУ, АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ

Исследованы электрохимическая стабильность и числа переноса ионов лития ПГЭ, полученных на основе исходного АЭФК-ПУ, АЭФК-0,2ФА-ПУ и АЭФК-1,8ЯА-ПУ, которые проявили максимальную проводимость. Также гель-электролиты указанных составов были испытаны в прототипах аккумуляторов с катодом на основе литиевой соли производного тетразапентацена (LiOTAP) и лития в качестве анода при величине тока  $C/10$ .

Вольтамперометрические исследования (рис. 21) показали, что верхний предел окна электрохимической стабильности (относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) ПГЭ на основе АЭФК-ПУ, АЭФК-0,2ФА-ПУ и АЭФК-1,8ЯА-ПУ составляет 5,37, 5,29 и 4,95 В соответственно.

Результаты расчета числа переноса ионов  $\text{Li}^+$  ( $t_+$ ) приведены в таблице 1. Из таблицы следует, что максимальное число переноса, близкое к аналогичному значению в жидких электролитах, принадлежит гель-электролиту на основе АЭФК-1,8ЯА-ПУ.

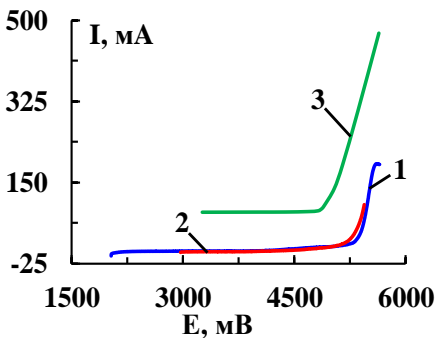
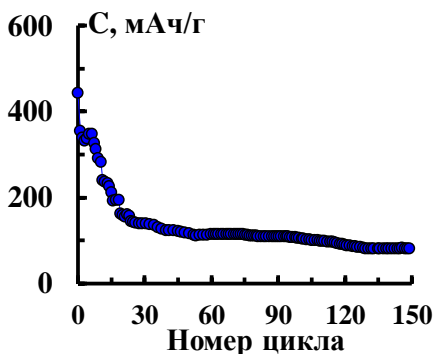


Рисунок 21 – Вольтамперограммы  $\text{Li}/\text{ПГЭ}/\text{НС}$  ячеек для электролитов на основе АЭФК-ПУ (1), АЭФК-0,2ФА-ПУ (2) и АЭФК-1,8ЯА-ПУ (3). Скорость развертки потенциала  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , приведенный потенциал по сравнению с парой  $\text{Li}^+/\text{Li}$

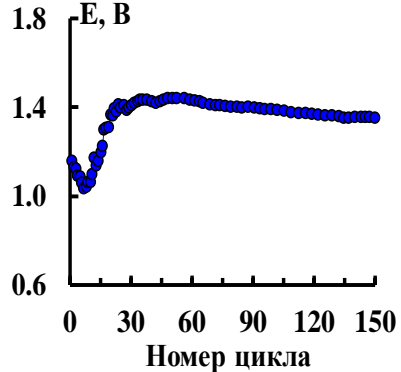
Таблица 1 – Результаты расчета чисел переноса ионов  $\text{Li}^+$  для ПГЭ разного состава

Состав матрицы ПГЭ	$I_0$ , мкА	$I_{ss}$ , мкА	$R_0$ , Ом	$R_{ss}$ , Ом	$t_+$
АЭФК-ПУ	14,5	7,86	869	2659	0,13
АЭФК-0,2ФА-ПУ	16,0	11,0	732	1780	0,12
АЭФК-1,8ЯА-ПУ	22,1	8,6	303	579	0,254

В соответствии с данными испытаний гель-электролитов в прототипах аккумуляторов, лучшим составом является АЭФК-1,8ЯА-ПУ. Так, аккумулятор с гель-электролитом данного состава показал свою работоспособность в течение 150 циклов заряда-разряда (рис. 22). При этом разрядная емкость (рис. 22а) в течение первых 30 циклов изменялась с 450 до 140 мА·ч/г. Также при этом номере циклов наблюдалась стабилизация среднего потенциала ячейки на значении 1,4 В (рис. 22б). Далее емкость плавно снижалась до 150 цикла, установившись на значении 82 мА·ч/г. Аккумуляторы с гель-электролитами на основе АЭФК-ПУ и АЭФК-0,2ФА-ПУ смогли проработать не более пяти циклов.



(а)



(б)

Рисунок 22 – Зависимости разрядной емкости (а) и среднего потенциала (б) от номера цикла ячейки  $\text{Li}/\text{ПГЭ}/\text{LiOTAP}$  с полимерным электролитом на основе АЭФК-1,8ЯА-ПУ

По результатам электрохимических испытаний можно сделать вывод, что наиболее подходящим ангидридом для модификации АЭФК с целью получения на их основе полиуретановых матриц ПГЭ является янтарный ангидрид. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения исследованных полиуретанов в литий-ионных аккумуляторах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Получены полиуретановые иономеры с использованием эфиров/аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и полиизоцианата ароматической природы. Проанализировано влияние содержания ионогенных групп и полифосфатных структур на электрофизические свойства соответствующих полиуретанов. Показано, что ионная проводимость полиуретанового гель-электролита, синтезированного на основе АЭФК-ПУ(Аг) оказалась низкой (не более  $10^{-5}$  См/см при 20 °С) и практически не зависит от содержания ПИЦАг.

2. Установлено влияние содержания полиизоцианата алифатической природы на свойства АЭФК-ПУ и гель-электролитов, полученных с их использованием. С уменьшением содержания ПИЦ прочностные свойства АЭФК-ПУ понижаются, но при этом проводимость соответствующих гель-электролитов возрастает по меньшей мере в 2 раза, достигая значений  $6,2 \cdot 10^{-4}$  См/см при 20 °С.

3. Установлены строение и физико-химические свойства продуктов взаимодействия аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты с фталевым и янтарным ангидридом. Выявлена корреляция между закономерностями изменения физико-химических свойств АЭФК-ФА/АЭФК-ЯА и физико-механических, термомеханических, электрофизических свойств полиуретанов, полученных с их использованием.

4. Установлено, что особенностью надмолекулярной организации АЭФК-ПУ является кластеризация ионогенных групп, приводящая к формированию катион-проводящих каналов.

5. Введение карбоксилат-анионов в состав АЭФК приводит к увеличению размера катион-проводящих каналов и росту подвижности положительно заряженных ионов в объеме АЭФК-ФА-ПУ и АЭФК-ЯА-ПУ. В результате проводимость полиуретановых литий-ионных гелевых электролитов, полученных на основе АЭФК-ЯА-ПУ увеличилась до  $3,0 \cdot 10^{-3}$  См/см при 20 °С.

6. На основе анализа результатов электрохимических исследований было установлено, что наиболее подходящим ангидридом для модификации АЭФК с целью получения на их основе полиуретановых гель-электролитов является янтарный ангидрид. Ячейка Li/АЭФК-1,8ЯА-ПУ/LiOTAP показала свою работоспособность в течение 150 циклов заряда-разряда. При этом, разрядная емкость в течение первых 30 циклов изменялась с 450 до 140 мА·ч/г, далее плавно снижалась до значения 82 мА·ч/г. Средний потенциал ячейки, начиная с 30 номера цикла, сохранялся на уровне 1,4 В. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования исследованных полиуретановых гель-электролитов в литий-ионных аккумуляторах.

**Перспективным направлением дальнейших работ** является внесение в химическое строение аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты пространственных затруднений для влияния на размеры катион-проводящих каналов и проводимость полиуретановых литий-ионных гелевых электролитов, получаемых с их использованием.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций**

1. Сазонов, О.О. ЯМР исследование аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты / О.О. Сазонов, **А.А. Низамов**, С.В. Ефимов, В.В. Ключков, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2019. – Т 22. – № 10. – С. 91-95.
2. Сазонов, О.О. Исследование полиуретанов на основе фосфорорганических полиолов, модифицированных фталевым ангидридом / О.О. Сазонов, **А.А. Низамов**, Н.А. Архипов, А.Р. Сайфиева, В.М. Капралова, Н.Т. Сударь, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 11. – С. 66-69.
3. Davletbaeva, I.M. Gel-polymer electrolytes based on polyurethane ionomers for lithium power sources / I.M. Davletbaeva, **A.A. Nizamov**, A.V. Yudina, G.R. Baymuratova, O.V. Yarmolenko, O.O. Sazonov, R.S. Davletbaev // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – № 35. – P. 21548-21559.
4. Davletbaeva, I. Dielectric properties of organophosphorus polyurethane ionomers / I. Davletbaeva, O. Sazonov, E. Nikitina, V. Kapralova, **A. Nizamov**, I. Akhmetov, A. Arkhipov, N. Sudar // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – Vol. 139. – № 10. – P. 51751.

### **Патент**

5. Пат. RU 2737743 С1 Российская Федерация, С08G 18/48 (2006.01). Полиуретановая композиция для защитных покрытий / Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Гумеров А.М., **Низамов А.А.**, Давлетбаев Р.С. заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 2020110939, заявл. 16.03.2020. опубл. 02.12.2020. Бюл. № 34.

### **Тезисы докладов**

6. **Низамов, А.А.** Полиуретановые иономеры в качестве основы для получения гель-полимерных электролитов для литиевых источников тока / А.А. Низамов, О.В. Ярмоленко, Г.Р. Баймуратова, А.В. Юдина, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // Сборник тезисов докладов и сообщений XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Йошкар-Ола. – 2020. – С. 131.
7. **Низамов, А.А.** Исследование гель-полимерных электролитов на основе полиуретановых иономеров / А.А. Низамов, И.М. Давлетбаева, Г.Р. Баймуратова, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко, Сазонов О.О. // Сборник тезисов докладов II Научной конференции, посвященной 75-летию ИОФХ

им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова. – 2020. – С. 34.

8. **Низамов, А.А.** Гель-полимерные электролиты для литиевых источников тока на основе полиуретановых иономеров / А.А. Низамов, Г.Р. Баймуратова, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // Материалы Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2020. – С. 458.

9. **Низамов, А.А.** Синтез и исследование полиуретановых литийпроводящих гель-электролитов / А.А. Низамов, И.М. Давлетбаева, Г.Р. Баймуратова, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко, О.О. Сазонов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021». – 2021. – С. 188.

10. **Низамов, А.А.** Полиуретановые иомеры в качестве полимерной матрицы для гель-электролитов / А.А. Низамов, И.М. Давлетбаева, Г.Р. Баймуратова, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко, О.О. Сазонов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения, Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр». 2021. – С. 173.

11. **Nizamov, A.A.** Polyurethane gel-polymer electrolytes for lithium power sources / A.A. Nizamov, A.V. Yudina, G.R. Baymuratova, O.V. Yarmolenko, O.O. Sazonov, I.M. Davletbaeva // The XII international conference on chemistry for young scientists. Saint-Peterburg, Mendeleev 2021 Russia: VVM Publishing Ltd. – 2021. – P. 744.

12. **Низамов, А.А.** Литийпроводящие гель-полимерные электролиты на основе полиуретановых иономеров / А.А. Низамов, И.М. Давлетбаева, Г.Р. Баймуратова, А.В. Юдина, О.В. Ярмоленко, О.О. Сазонов // Сборник тезисов докладов «Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – 2021. 2-8.