

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

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)^{1,2}. 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 LiBF_4 в γ -бутиролактоне.

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

¹Davletbaeva, 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.

²Davletbaeva, 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 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 LiBF_4 в γ -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^{1,2} 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).

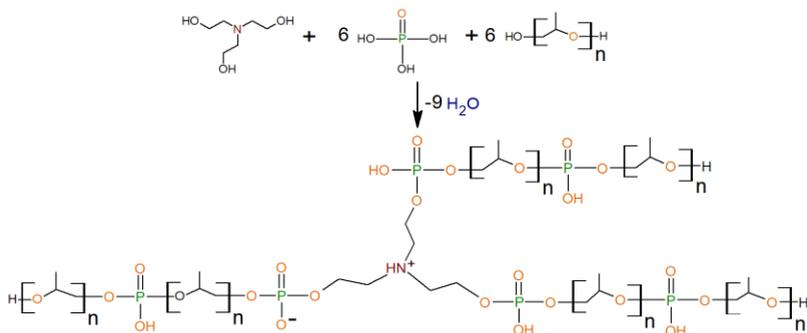


Рисунок 1 – Схема синтеза АЭФК-6^{1,2} (n=17)

В предыдущих работах^{1,2} 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 (ϵ') следует, что значения $\operatorname{tg}\delta$ и ϵ' 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 $[\text{ПИЦ}]:[\text{АЭФК}]=1:1$ (мас.%).

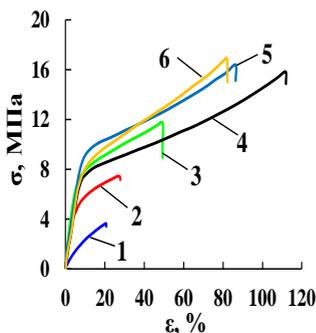


Рисунок 2 – Зависимости напряжение – деформация для АЭФК-ПУ, полученных при $[\text{ПИЦ}]:[\text{АЭФК}] = 1$ (1); 1,1 (2); 1,2 (3); 1,3 (4); 1,4 (4); 1,5 (6), мас.%

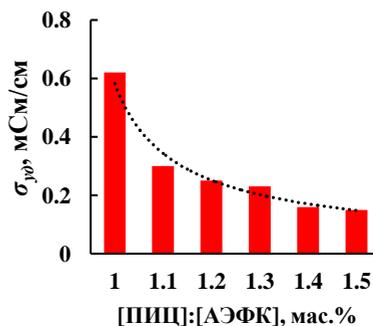


Рисунок 3 – Зависимость удельной объемной ионной проводимости активированных образцов АЭФК-ПУ, полученных при различном соотношении $[\text{ПИЦ}]:[\text{АЭФК}]$, мас.% при $T = 20$ °С

Далее была исследована ионная проводимость гель-электролитов на основе АЭФК-ПУ, синтезированных при различном массовом соотношении $[\text{ПИЦ}]:[\text{АЭФК}]$. Получение гель-электролитов проводили путем активации (пропитки) образцов АЭФК-ПУ в растворе LiBF_4 в γ -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 γ -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 (α -переходы) в области -20°C . Эти переходы проявляются для АЭФК-ПУ во всем использованном диапазоне соотношений [ПИЦ]:[АЭФК], (мас.%). Проявление низкотемпературных α -переходов подтверждает выводы о том, что полиоксипропиленовая составляющая АЭФК-ПУ объединяется в собственную микрофазу.

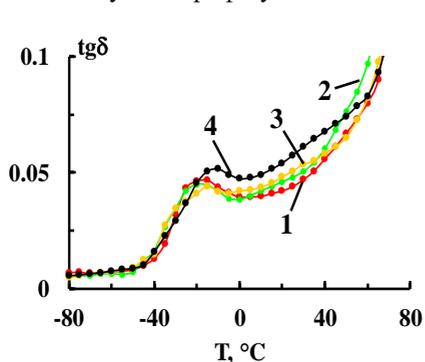


Рисунок 4 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для АЭФК-ПУ, полученных при [ПИЦ]:[АЭФК]=1,1 (1); 1,2 (2); 1,3 (3); 1,4 (4) мас.%

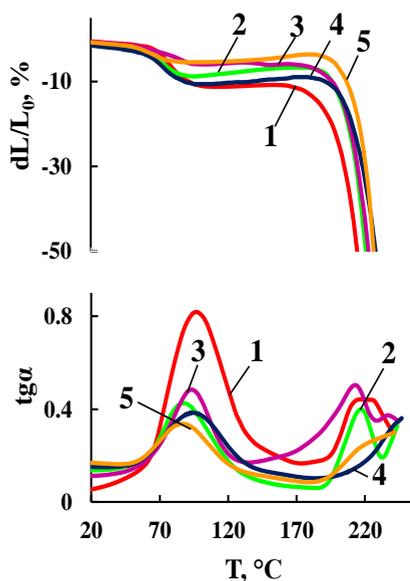


Рисунок 5 – Кривые ТМА и ДМА для АЭФК-ПУ, полученных при [ПИЦ]:[АЭФК]=1,1 (1); 1,2 (2); 1,3 (3); 1,4 (4); 1,5 (5) мас.%

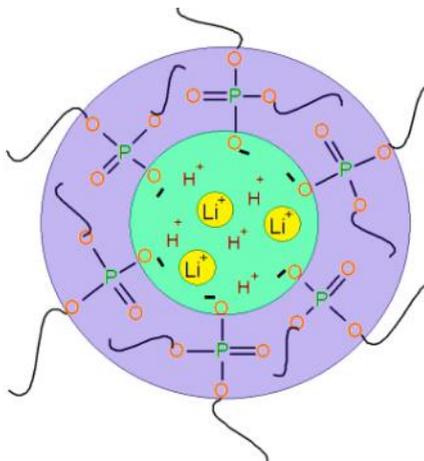


Рисунок 6 – Схема формирования катион-проводящих каналов в ПГЭ, получаемых на основе АЭФК-ПУ

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 Li^+ и приведет к повышению свободного

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

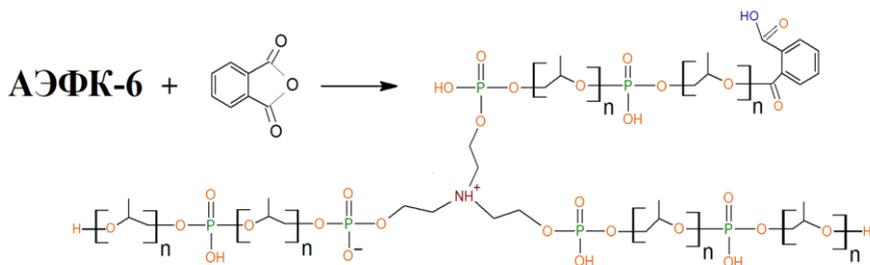


Рисунок 7 – Схема синтеза АЭФК-ФА (n=17)

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 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 см^{-1} . Интенсивность полосы 1736 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 (η) и плотности (ρ) 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 η и ρ 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.

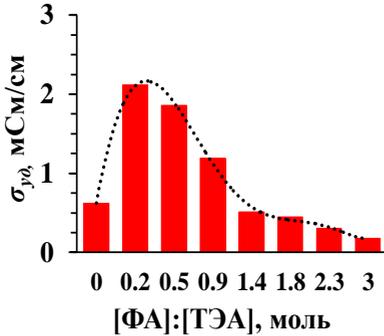


Рисунок 8 – Зависимость ионной проводимости гель-электролита на основе АЭФК-ФА-ПУ от мольного избытка ФА относительно ТЭА, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

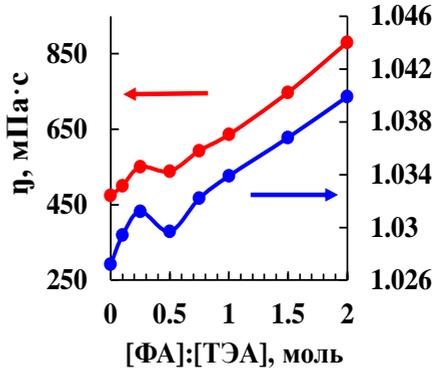


Рисунок 9 – Зависимости плотности и динамической вязкости АЭФК-ФА от мольного избытка ФА относительно ТЭА, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

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 η и ρ 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.

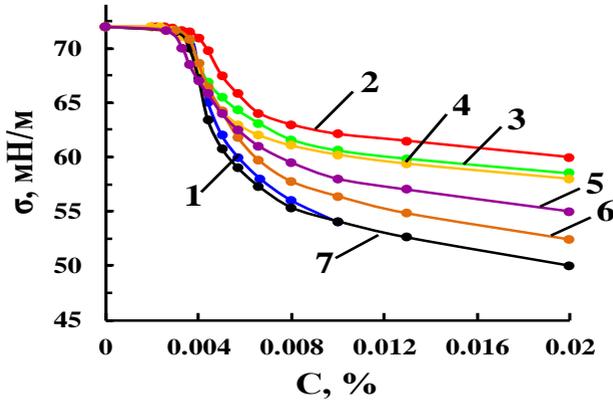


Рисунок 10 – Изотермы поверхностного натяжения для АЭФК-ФА, полученных при мольном соотношении [ФА]:[ТЭА]=0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 1,3 (5); 2,25 (6); 3,0 (7)

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 α -переход в области -20 °С (рис. 11). При мольном соотношении [ФА]:[ТЭА]=0,25÷0,5 происходит скачкообразное падение температуры α -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).

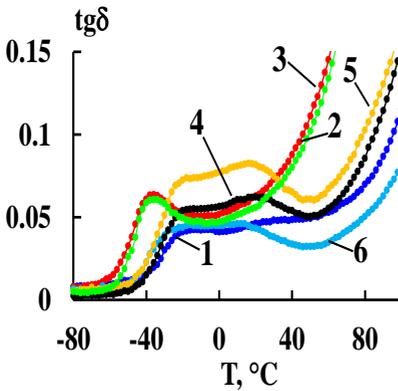


Рисунок 11 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для АЭФК-ПУ (1), АЭФК-0,25ФА-ПУ (2), АЭФК-0,5ФА-ПУ (3), АЭФК-0,9ФА-ПУ (4), АЭФК-1,4ФА-ПУ (5), АЭФК-1,8ФА-ПУ (6)

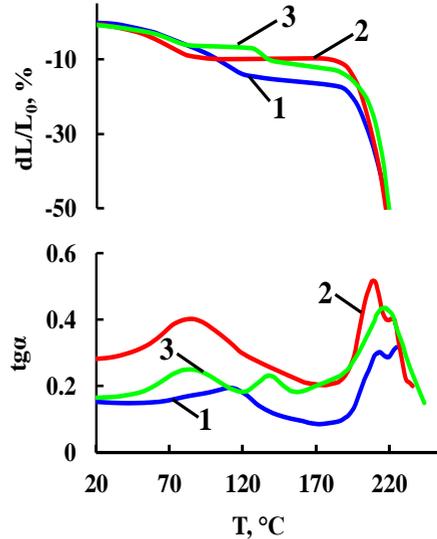


Рисунок 12 – Кривые ТМА и ДМА для АЭФК-ПУ (1), АЭФК-0,5ФА-ПУ (2), АЭФК-0,9ФА-ПУ (3)

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.

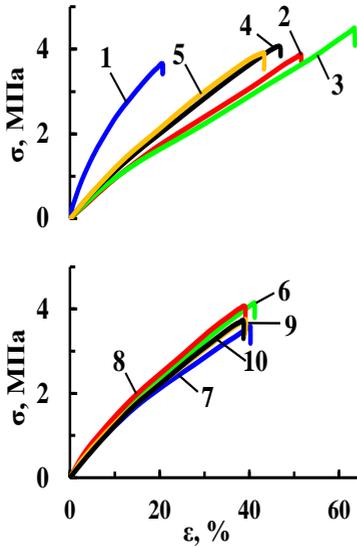


Рисунок 13 – Зависимости напряжение – деформация для АЭФК-ФА-ПУ, полученных при мольных соотношениях $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}] = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); 0,6 (7); 0,7 (8); 0,8 (9); 0,9 (10)

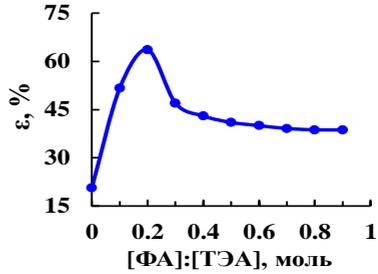


Рисунок 14 – Зависимость удлинения при разрыве для АЭФК-ФА-ПУ от мольного соотношения $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}]$

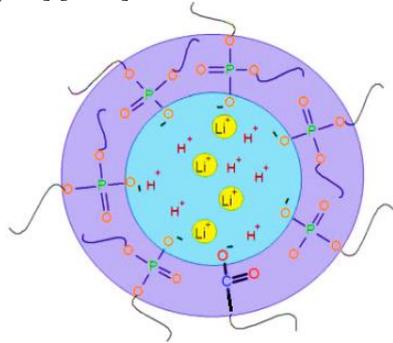


Рисунок 15 – Схема формирования катион-проводящих каналов в ПГЭ, получаемых на основе АЭФК-ФА-ПУ

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.

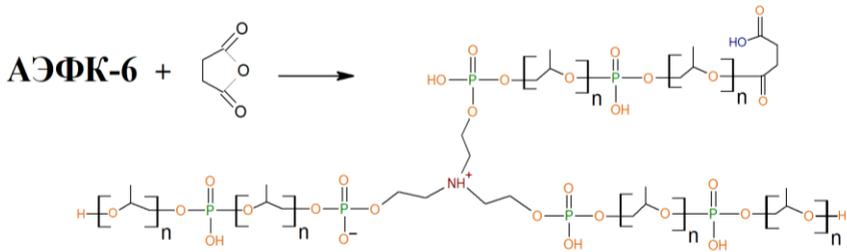


Рисунок 16 – Схема синтеза АЭФК-ЯА (n=17)

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.

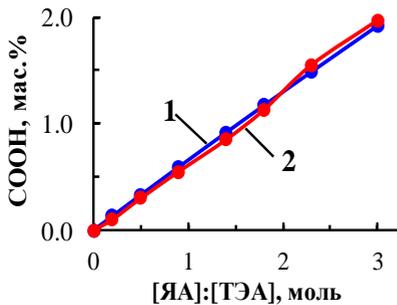


Рисунок 17 – Зависимости рассчитанного теоретически (1) и определенного экспериментально (2) содержания карбоксильных групп в составе АЭФК-ЯА от соотношения [ЯА]:[ТЭА]

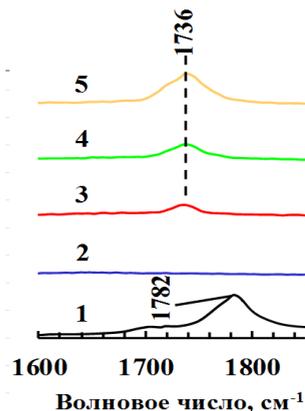


Рисунок 18 – Фрагменты ИК-спектров для ЯА (1); АЭФК (2); АЭФК-1,8ЯА (3); АЭФК-2,3ЯА (4); АЭФК-3,0ЯА (5)

На ИК-спектрах продукта взаимодействия АЭФК с ЯА исчезает полоса в области 1782 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 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.

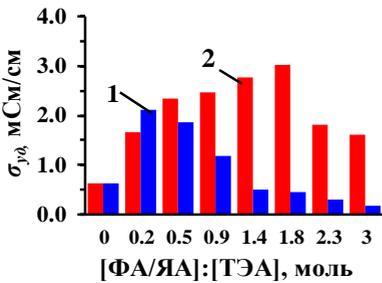


Рисунок 19 – Ионная проводимость полимерных гель-электролитов на основе АЭФК-ФА-ПУ (1) и АЭФК-ЯА-ПУ (2)

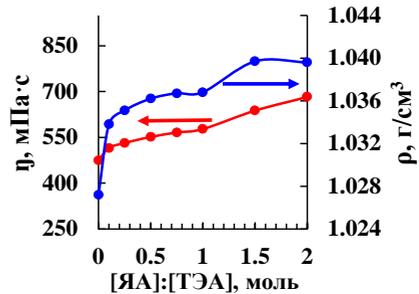


Рисунок 20 – Зависимости плотности и динамической вязкости АЭФК-ЯА от мольного избытка ЯА относительно ТЭА. Т=20 °С

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 Li^+/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 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.

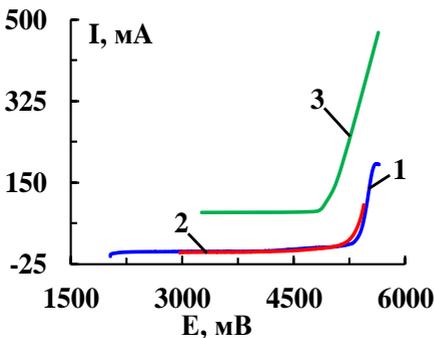


Рисунок 21 – Вольтамперограммы $\text{Li}/\text{ПГЭ}/\text{НС}$ ячеек для электролитов на основе АЭФК-ПУ (1), АЭФК-0,2ФА-ПУ (2) и АЭФК-1,8ЯА-ПУ (3). Скорость развертки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, приведенный потенциал по сравнению с парой Li^+/Li

Таблица 1 – Результаты расчета чисел переноса ионов 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.

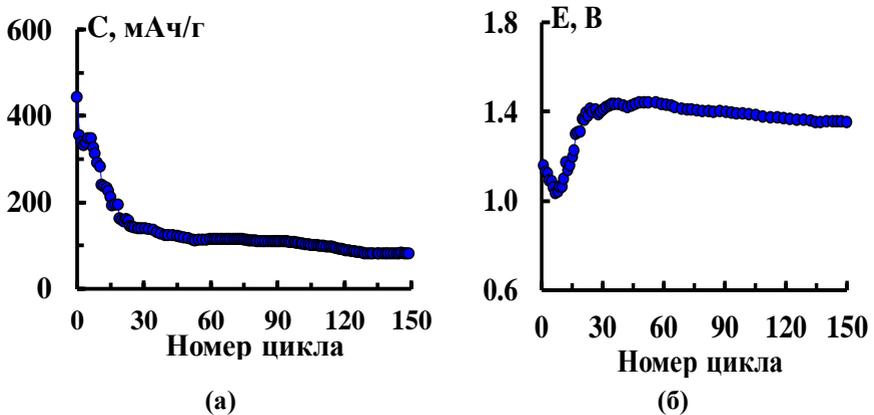


Рисунок 22 – Зависимости разрядной емкости (а) и среднего потенциала (б) от номера цикла ячейки $\text{Li}/\text{ПГЭ}/\text{LiOTAP}$ с полимерным электролитом на основе АЭФК-1,8ЯА-ПУ

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.