

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МОРОЗОВА Софья Михайловна

«ИОННЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ»

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2018

Работа выполнена в лаборатории высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель

Шаплов Александр Сергеевич

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН, г. Москва

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, заведующий лабораторией термостойких термопластов Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва

Чесноков Сергей Артурович

доктор химических наук, заведующий лабораторией свободнорадикальной полимеризации Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится в 11 часов 13 декабря 2018 года на заседании диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ИНЭОС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан « » 2018 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002. 250.02

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Современные технологии предъявляют все более высокие и разнообразные требования к полимерам. С учетом уникальных свойств ионных жидкостей (ИЖ) их введение в структуры макромолекул открывает пути к созданию новых полимеров, в которых способность к образованию покрытий, гелей, пленок и мембран сочетается с ионной проводимостью, высокими хемо- и термостойкостью. Это привело к активному развитию нового научного направления, связанного с синтезом, исследованием свойств и применением полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ) - высокомолекулярных соединений, содержащих в мономерных звеньях фрагменты, схожие с ионами распространенных ИЖ. Отличительная особенность ПИЖ состоит в том, что благодаря их ионному строению, появляется дополнительная возможность регулирования свойств полимера. Подбором ионных пар можно в широких пределах изменять растворимость полиэлектролита, его гидрофильность/гидрофобность, электрохимические свойства, термостойкость и др. В связи с этим новые полиэлектролиты нашли применение в таких областях науки и техники, как электрохимия, газоразделение, катализ, сорбция, водородная энергетика, био- и мембранные технологии.

Проблема: к настоящему времени конденсационные ПИЖ малоизучены. Существующие примеры не включают в себя такие важные классы полимеров, как полиамиды (ПА) и полимочевины (ПМ), а ранее полученные ионные полиимиды (ПИ), полиэфирсульфоны, полиуретаны (ПУ) содержат в своей структуре лишь ограниченный набор катионов (имидазолия, пирролидиния или аммония), в то время как, изменяя природу ионного фрагмента можно управлять свойствами полимера. Данное исследование направлено на синтез новых ПИЖ на основе различных классов азотсодержащих конденсационных полимеров, отличающихся природой катионов и анионов.

Актуальность работы состоит в разработке методов синтеза новых конденсационных ПИЖ, характеризующихся высокой газопроницаемостью, CO_2 сорбцией, ионной проводимостью и другими ценными свойствами.

Целью исследования является разработка подходов к формированию нового типа полиэлектролитов, а именно, азотсодержащих конденсационных ПИЖ с заданным комплексом свойств: повышенной термостойкостью, улучшенной механической прочностью и высокой газопроницаемостью.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

- Осуществлен синтез ряда новых ионных мономеров, содержащих амино- и гидроксигруппы.
- Оптимизированы условия поликонденсации ионных диолов с диизоцианатами, а также ионных диаминов с дианггиридами тетракарбоновых кислот.

- Реакцией ионных мономеров с диизоцианатами, диангидами тетракарбонных кислот и дихлорангидами дикарбонных кислот, получены новые ПУ, ПИ, ПА и ПМ.
- Разработана схема синтеза, позволяющая модифицировать полиимиды, содержащие фрагменты вторичных или третичных аминов, превращая их в ПИЖ.
- Изучены термо-, термостойкость, молекулярно-массовые характеристики, гидролитическая устойчивость и механические свойства ионных полимеров. Установлена взаимосвязь между их химическим строением и свойствами.
- Исследована газопроницаемость и CO_2 сорбция полученных полиамидных, полиимидных и полиуретановых ПИЖ.
- Показана возможность создания твердотельных искусственных мышц с электролитом на основе ионного гребнеобразного ПИ, а также литиевых батарей с катодом на основе ионного ПИ.

Научная новизна и практическая значимость работы:

- Разработаны методы синтеза новых ионных диолов и диаминов. Синтезированы 9 новых ионных мономеров: 7 диолов и 2 диамина.
- Исследовано влияние различных факторов на молекулярную массу ПУ, полученных поликонденсацией аммониевого диола и алифатического диизоцианата. Подобраны условия модификации нейтральных ПИ реакцией N-алкилирования.
- Получены новые ПИЖ на основе различных классов конденсационных полимеров: ПА, ПИ, ПМ и ПУ.
- Установлено, что ионный ПУ с VF_4 анионом, отличается от известных на данный момент ПИЖ самой высокой CO_2 сорбцией.
- Показано, что ионный ПИ обладает наиболее высокой проницаемостью по CO_2 в ряду известных ПИЖ с $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ анионом.
- Впервые созданы искусственные твердотельные мышцы с электролитом на основе ионного гребнеобразного ПИ.
- Показано, что полиимидные ПИЖ могут быть применимы в качестве катодных материалов для литиевых батарей.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: ИНЭОС 60 (Москва, Россия, 2014), Polycondensation 2014 (Токио, Япония, 2014), 6th International Congress on Ionic Liquids “COIL-6” (Чеджу, Южная Корея, 2015), 1st French-Spanish Joint Congress for Young Researchers in Polymers (Сан Себастьян, Испания, 2015), Молодежный конкурс научных работ ИНЭОС-open (Москва, Россия, 2015), Ломоносов 2016 (Москва, Россия, 2016), 18th International congress on Li batteries, (Чикаго, США, 2016), Polycondensation 2016 (Москва и

Санкт-Петербург, Россия, 2016), 7-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, Россия, 2017).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых международных научных журналах, представлены 10 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – в планировании и выполнении экспериментов, в том числе: в синтезе новых ионных мономеров, получении конденсационных полимеров на их основе, синтезе и модификации соответствующих ПИ, а также обсуждении результатов, их анализе и оформлении публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, заключения, списка сокращений и списка литературы (138 наименований). Работа изложена на 182 страницах, включая 52 рисунка и 18 таблиц.

Работа выполнена в ИНЭОС РАН в лаборатории высокомолекулярных соединений в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНЭОС РАН при финансовой поддержке грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ, №14-29-04039_офи-м, 16-03-00768-а) и программы Европейской Комиссии по международному обмену ученых FP7-PEOPLE-2012-IRSES IONRUN (№318873).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования, поставлены задачи и определены цели диссертационной работы, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов.

В **литературном обзоре** предложены варианты классификации ПИЖ. Для конденсационных ПИЖ описаны методы синтеза, их термические и механические свойства. Рассмотрены области практического применения ПИЖ, связанные с диссертационным исследованием: CO₂ сорбция и газоразделение, катодные материалы для литиевых или натриевых батарей, а также искусственные мышцы.

Обсуждение результатов состоит из трех разделов:

1. Синтез ионных мономеров.

В первой части описан синтез новых ионных мономеров, а именно, ионных диаминов (схема 1, **3, 5, 10**) и ионных диолов (схема 1, **14-21**), содержащих катионы: хинуклидиниевый (**3, 5, 20, 21**), бензимидазолиевого (**10**), аммониевый (**17**), имидазолиевого (**18, 19**), пирролидиниевого (**14, 15**) и морфолиниевого (**16**).

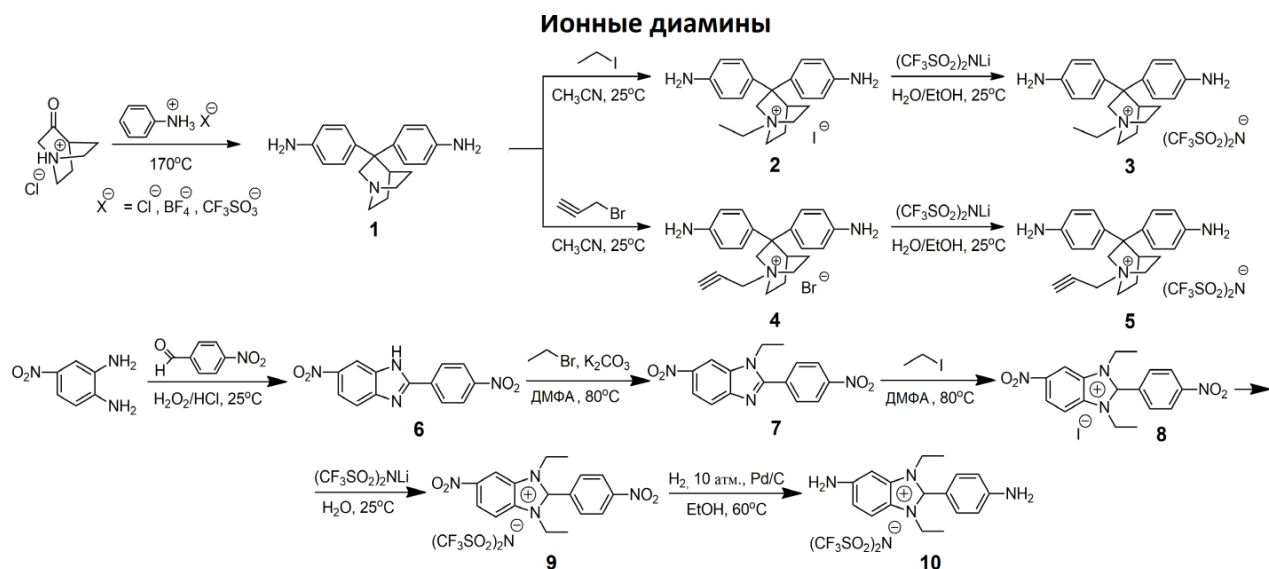


Схема.1. Синтез ионных мономеров.

Исследовано влияние природы аниона соли анилина в синтезе соединения **1**. Показано, что наилучшие результаты были получены с CF_3SO_3^- анионом. В случае мономеров с хинуклидиновым циклом **3**, **5** установлено, что алкилирование соединения **1** этилиодидом и 3-пропаргилбромидом протекает только по хинуклидиновому циклу вследствие его большей основности, чем у первичных ароматических аминогрупп.

Последующий ионный обмен приводил к получению бис(трифторметилсульфонил)имидных мономеров (схема 1, **3, 5**) с высокими выходами.

Для ионного диамина **10** был предложен метод синтеза, включающий получение динитропроизводного, его алкилирование, кватернизацию, ионный обмен и восстановление¹ нитрогрупп водородом над Pd/C при 10 атм. и 60°C.

В случае ионных диолов было разработано два способа синтеза: трехстадийный метод с защитой OH-группы для вторичных аминов (**14-16**) и одностадийный метод для третичных аминов, содержащих одну или две OH-группы (**17-21**). В обоих способах на стадии кватернизации температуру повышали постепенно в интервале 0-50°C.

Все мономеры растворимы в амидных растворителях, метаноле и ацетоне. Мономеры **14-21** растворимы в воде. Строение мономеров было доказано методами ¹H, ¹³C, ¹⁹F ЯМР и ИК- спектроскопии, а также элементным анализом. Разработанные методики синтеза позволяют получать продукты высокой степени чистоты с высокими выходами (до 90%).

2. Синтез и свойства поли(ионных жидкостей).

Вторая часть обсуждения результатов посвящена синтезу и изучению механических, термических свойств, а также молекулярно-массовых характеристик ионных полимеров.

2.1. Ионные полиимиды.

2.1.1. Синтез полиимидов.

Для синтеза ионных ПИ было разработано два способа (схема 2): модификация незаряженных полимерных прекурсоров (1) и поликонденсация (ПК) ионных диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот. Поликонденсацию осуществляли в одну или 2 стадии с термической (3) или химической (4) циклизацией полиамидокислоты.

Разработанная методика позволила переводить незаряженные ПИ (ПИ-1, ПИ-4), содержащие фрагменты вторичных и третичных аминов, в ионную форму. Для улучшения растворимости полимерных прекурсоров, а также для улучшения газопроницаемости конечных полимеров использовали диангидрид, содержащий CF₃ группу. Способ модификации ПИ был выбран в соответствии с типом амина гетероцикла: 3-стадийный метод для ПИ-1 с вторичным амином в бензимидазольном фрагменте или 2-стадийный метод для ПИ-4 с третичным амином в хинуклидиновом фрагменте. Для достижения высоких степеней модификации полимера ПИ-1 были исследованы такие параметры реакции, как природа депротонирующего агента и продолжительность процесса. Степени модификации для следующих депротонирующих агентов составили: 0,3 для LiH, 0,5 для

¹ Совместно с к.х.н. Афанасьевым О.А. и к.х.н., с.н.с. Чусовым Д.А. (ИНЭОС РАН).

NaH и 0,7 для K_2CO_3 (1H ЯМР). Изучение влияния продолжительности реакции N-алкилирования ПИ-1 бромэтаном в присутствии K_2CO_3 показало, что в данных условиях возможно получение моноалкилированного фрагмента за 25 ч. С более реакционноспособным галогеналканом, а именно йодэтаном, реакция протекает количественно за 30 часов. Ввиду этого йодэтан был выбран и для кватернизации ПИ-4 (схема 2). Ионный обмен в ДМФА с избытком $(CF_3SO_2)_2NLi$, приводит к получению ПИ-3. $(CF_3SO_2)_2N$ высокой степени чистоты.

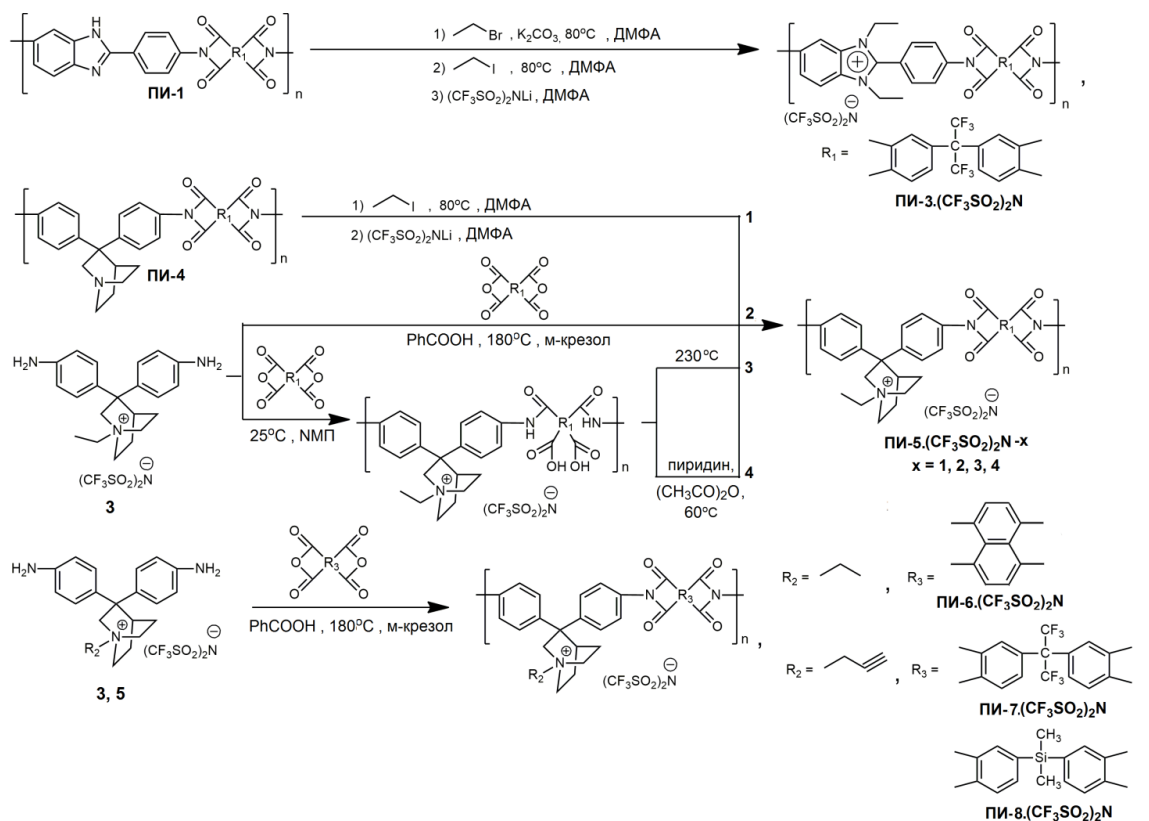


Схема 2. Получение ионных полиимидов: 1 – модификация, 2 – одностадийная высокотемпературная ПК, 3 – двухстадийная ПК с термической циклизацией, 4 – двухстадийная ПК с химической циклизацией.

Согласно данным 1H ЯМР степень модификации ПИ-3. $(CF_3SO_2)_2N$ достигает 96%. Использование аналогичных условий реакции позволило синтезировать ПИ-5. $(CF_3SO_2)_2N$ (схема 2, реакция 1), со степенью алкилирования 89% (1H ЯМР). Логарифмическая вязкость ($\eta_{лог}$) ПИ варьируется в диапазоне 0,24-0,73 дл/г (0,5М $(CF_3SO_2)_2NLi$ в ДМФА, $25^\circ C$), а молекулярная масса (ММ) $M_n=22-97 \times 10^3$ г/моль ($M_w/M_n=1,46-1,51$).

Для достижения количественных степеней модификации была исследована ПК ионного диамина **3** с диангидридом 2,2-бис(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Среди различных способов проведения реакции (схема 2) наилучшие результаты были получены одностадийной высокотемпературной ПК. Полученные ионные ПИ обладают наибольшей молекулярной массой ($M_w=112 \times 10^3$ г/моль) и степенью

циклизации (ИК). Полимеры ПИ-6.(CF₃SO₂)₂N, ПИ-7.(CF₃SO₂)₂N и ПИ-8.(CF₃SO₂)₂N были синтезированы одностадийным методом из мономеров **3** и **5**, соответственно.

2.1.2. Свойства полиимидов.

Полимеры, полученные одностадийной высокотемпературной ПК, обладали наилучшими механическими свойствами (σ_p до 81 МПа, ϵ до 12 %) по сравнению с ПИ, полученными двухстадийной ПК. Ионные ПИ характеризуются лучшей растворимостью, чем их незаряженные полимерные прекурсоры: помимо ДМФА, ДМСО и НМП они также растворимы в ацетоне, 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол (ГФИПе) и метаноле. Температура стеклования ПИ составляет 230-380°C, температуры начала разложения лежат в интервале от 170 до 400°C.

Продемонстрировано, что перевод ПИ в ионную форму, практически не влияет на механические свойства мембран.

2.1.3. Синтез гребнеобразных полиимидов.

Гребнеобразные пленкообразующие полиимиды с политриазольными боковыми цепями синтезировали в две стадии: 1) поликонденсацией α -азид- ω -алкинового мономера, который присоединялся к терминальной тройной C \equiv C-связи исходного ПИ; 2) кватернизацией образовавшихся триазольных циклов метил-бис(трифторметилсульфонил)имидом (схема 3).

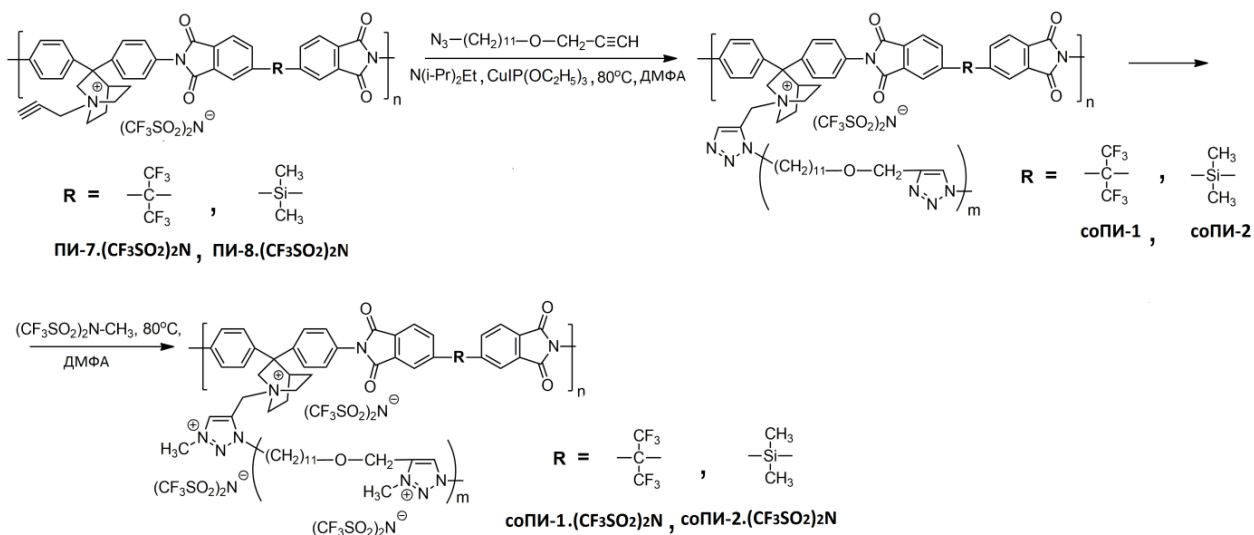


Схема 3. Синтез ионных гребнеобразных полимеров.

Доказательством поликонденсации α -азид- ω -алкинового мономера служило наличие соответствующих сигналов в ¹H ЯМР спектре (CH₂ алкильного спейсера и CH₃ кватернизованного политриазола).

2.1.4. Свойства гребнеобразных полиимидов.

Синтезированные гребнеобразные ПИ, как и их высокомолекулярные прекурсоры, растворимы в амидных растворителях (ДМФА, НМП), а также в ацетоне. Молекулярная

масса ионных ПИ составляет в случае соПИ-1.(CF₃SO₂)₂N (M_n=90×10³ г/моль) и в случае соПИ-2.(CF₃SO₂)₂N (M_n=77×10³ г/моль). Оба полимера имеют одну T_{ст} температуру стеклования на кривых ДСК (-21 и -31°С для соПИ-1.(CF₃SO₂)₂N и соПИ-2.(CF₃SO₂)₂N, соответственно), представляющую собой среднее значение между T_{ст} исходного ПИ и ионного политриазола. Температуры начала разложения полимеров составляют 270-280°С, что на 20-35°С ниже, чем у исходных ПИ. Модификация также влияет на механические свойства пленок: σ_p уменьшается с 51-60 МПа до 2,1-2,3 МПа, ε увеличивается с 7-10% до 120-140%. Полученные соПИ обладают ионной проводимостью σ =1,2·10⁻⁵ См/см, превышающей значения не только для исходных ионных ПИ, но и ионных политриазолов.

2.2. Ионные полиамиды.

2.2.1. Синтез полиамидов.

Поликонденсацией ионных диаминов **3** и **10** с дихлорангидридами дикарбоновых кислот получены ионные ПА (схема 4).

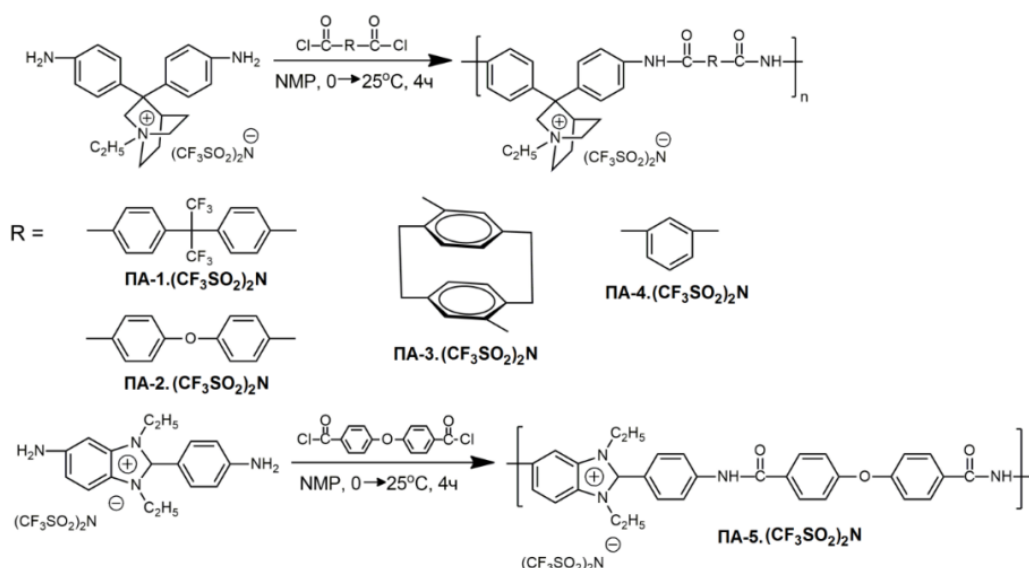


Схема 4. Синтез ионных полиамидов.

Логарифмические вязкости полученных ионных ПА лежат в диапазоне 0,28-0,35 дл/г (0,5 М (CF₃SO₂)₂NLi в ДМФА 25°С), а M_w составляют от 20×10³ до 39×10³ г/моль (ГПХ). Среди различных ароматических дихлорангидридов, исследованных в работе, наибольшие ММ ПА достигаются при использовании дихлорангидрида 4,4'-оксибензойной кислоты.

2.2.2. Свойства полиамидов.

Ионные ПА растворимы в амидных растворителях (ДМФА, НМП), а также в ДМСО, ГФИПе, ацетоне, при нагревании растворяются в метаноле. Полимер ПА-3.(CF₃SO₂)₂N, возможно вследствие наличия в нем парациклофанового фрагмента, растворим только в ДМФА и НМП.

Полученные ПА характеризуются высокими значениями температур начала разложения (350-400°C). Температуры стеклования полученных ПА находятся в интервале 230-290°C. Ионные ПА на основе 4,4'-оксидибензойной кислоты способны образовывать прочные пленки ($\sigma_p = 51-55$ МПа, $\varepsilon = 5-7\%$).

2.3. Ионные полиуретаны.

2.3.1. Синтез полиуретанов.

На примере взаимодействия аммониевого диола **17** и 1,6-гексаметилендиизоцианата изучено влияние на молекулярную массу ПУ таких параметров, как концентрация катализатора, температура и продолжительность реакции, природа растворителя. Установлено, что оптимальными условиями для получения высокомолекулярных ионных ПУ ($M_n = 25 \times 10^3$ г/моль) с количественным выходом являются: температура 60°C, продолжительность реакции 15ч, растворитель ДМСО, концентрации катализатора (2-(этил)гексаноат олова (II)) 0,025 моль на 1 моль мономера. В найденных оптимальных условиях синтезированы ионные полиуретаны, отличающиеся природой диизоцианата, катиона и аниона (схема 5).

Для изучения влияния природы диизоцианата на свойства ионных ПУ синтезирована серия полимеров на основе ионного диола **17** и различными диизоцианатами: 4,4'-метилден-бис(циклогексидиизоцианатом), 4,4'-метилдифенилдиизоцианатом, изофорондиизоцианатом, 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексаном и 2,4-толуилдендиизоцианатом. Величины $\eta_{\text{лог}}$, измеренные для ряда ПУ, отличающихся природой диизоцианата, варьируются от 0,15 до 0,48 дл/г. Наибольшими значениями $\eta_{\text{лог}}$ характеризуются ПУ на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата ($\eta_{\text{лог}} = 0,36$ дл/г) и 4,4'-метилден-бис(циклогексидиизоцианата) ($\eta_{\text{лог}} = 0,48$ дл/г). Высокие величины M_w для этих ПУ (53×10^3 и 23×10^3 г/моль) наряду с пленкообразующими свойствами данных полимеров подтверждают их высокомолекулярную природу.

На основе данных диизоцианатов и ионных диолов **15-21** синтезированы полимеры с различными по своей природе катионами: пирролидиниевым, морфолидиниевым, хинуклидиниевым и имидазолиевым.

Значения $\eta_{\text{лог}}$ полученных ПУ варьируется в диапазоне 0,12-0,48 дл/г, а молекулярная масса $M_w = (20 - 80) \times 10^3$ г/моль, при этом наибольшие значения достигаются для ПУ на основе 4, 4'-метилден-бис(циклогексидиизоцианата). Из дихинуклидиниевого диола **21** и 4,4'-метилден-бис(циклогексидиизоцианата), синтезированы ПУ, который в дальнейшем подвергали ионному обмену для получения серии ПУ, отличающихся анионом (схема 5).

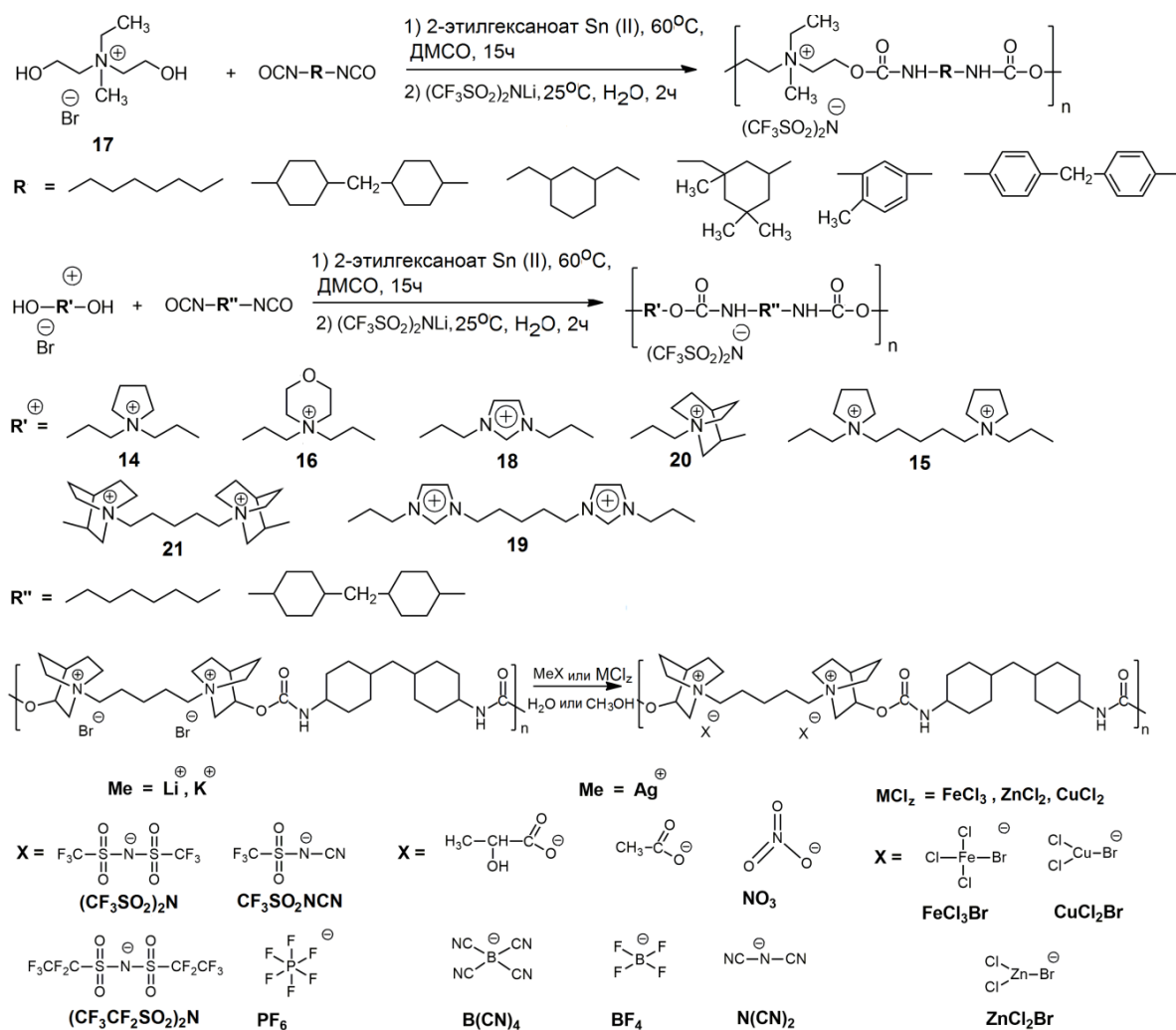


Схема 5. Синтез ионных полиуретанов.

2.3.2. Свойства полиуретанов.

На растворимость ПУ в основном влияет природа аниона. Все ПУ с $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ анионом растворимы в ДМФА, ДМСО, НМП и ацетоне. Они также хорошо растворяются в спиртах (в метаноле, этаноле, ГФИПе) а при нагревании до 60°C - в ТГФ и ацетонитриле. ПУ, содержащие такие анионы как Br^- , BF_4^- , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$, CH_3COO^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$ и $\text{B}(\text{CN})_4^-$, растворимы в воде, в то время как полимеры с фторированными анионами ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N}^-\text{-CN}$, PF_6^-) являются гидрофобными. Только полимеры с фторированными анионами растворимы в ацетоне. ПУ с комплексными анионами на основе металлов нерастворимы в воде, метаноле, ацетоне и ацетонитриле.

При исследовании термических свойств ионных ПУ показано, что полимеры на основе ароматических диизоцианатов более теплостойки, чем их алифатические аналоги. При сравнении $T_{\text{ст}}$ для двух серий ПУ на основе двух алифатических мономеров, а именно, 1,6-гексаметилендиизоцианата и 4,4'-метилден-бис(циклогексализоцианата), обнаружено, что независимо от природы ионного диола, использование

циклоалифатического диизоцианата приводило к повышению теплостойкости соответствующих ПУ. В зависимости от природы катиона для обеих серий ПУ значения $T_{ст}$ варьировались в широких пределах: от 12 до 76 °С. Среди ПУ, отличающихся типом противоиона, $T_{ст}$ также изменялись в пределах от 34 до 78°С.

Температуры разложения ПУ на основе алифатических диизоцианатов практически не зависят от природы катиона и диизоцианата и находятся в интервале 225-275°С. Напротив, природа противоиона влияла на термостойкость ПУ: полимеры с фторированными анионами были более термостойкими (260-275°С), в то время как ПУ с ацетатным и лактатным анионом характеризуются меньшими температурами начала разложения (155 и 220°С, соответственно). Несмотря на высокомолекулярную природу синтезированных ПУ (M_w до 80×10^3), лишь некоторые из них обладают пленкообразующими свойствами. Большинство полученных пленок отличались высокой эластичностью (ϵ до 800%) и относительно невысокой прочностью ($\sigma_p < 2$ МПа). Исключение составляет пленка из ПУ на основе ионного диола **17** и 4,4'-метилена-бис(циклогексализоцианата), характеризующаяся прочностью ($\sigma_p = 30$ МПа) %).

2.3.3. Синтез сополиуретанов.

С целью улучшения механических свойств ПУ, было принято решение о переходе к синтезу сополимеров и введении в структуру гибких олигоэфирных фрагментов. В качестве последних были выбраны мономеры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и политетраметиленгликоля (ПТМГ) различной молекулярной массы (схема 6).

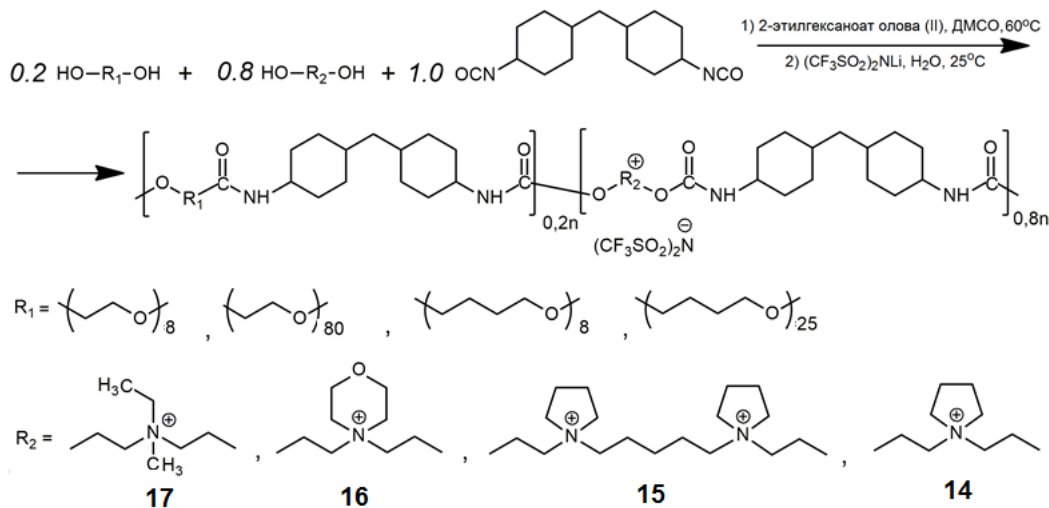


Схема 6. Синтез ионных соПУ.

Изучены различные варианты синтеза сополимеров на примере получения соПУ на основе диола **14**, ПТМГ ($M_n = 650$ г/моль) и 4,4'-метилена-бис(циклогексализоцианата). При одностадийном синтезе (I) проводили одновременную реакцию между тремя мономерами, получая статистический сополимер. При двухстадийном синтезе IIa сначала проводили конденсацию ПТМГ с диизоцианатом в течение 4 часов, образовавшийся

макродиизоцианат на второй стадии реагировал с ионным диолом. При двухстадийном синтезе Пб меняли порядок загрузки: на первой стадии получали ионный макродиизоцианат, который затем конденсировали с ПТМГ. Установлено, что наибольшую ММ ($\eta_{\text{лог}} = 0,36$ дл/г) имеет ПУ, полученный по методу Пб, а способность к образованию прочных пленок проявляют ПУ, полученные по способам I и Пб. Изучено взаимодействие ионного диола **14** с различными макродиолами на основе ПЭГ и ПТМГ по способу I. Найдено, что сополиконденсация с диолами на основе ПЭГ, независимо от их молекулярной массы, приводит к формированию низкомолекулярных соПУ, неспособных к образованию пленок.

Напротив, все соПУ, содержащие в своем составе фрагменты ПТМГ, образуют прочные пленки. В оптимизированных условиях были получены соПУ на основе ПТМГ ($M_n = 650$ г/моль), отличающиеся природой катиона (схема 6). Логарифмическая вязкость полученных соПУ варьируется в диапазоне 0,29-0,36 дл/г, а их $M_w = (21-25) \times 10^3$ г/моль.

2.3.4. Свойства сополиуретанов

Полученные соПУ растворимы в таких полярных растворителях, как ДМСО, ДМФА, НМП, ацетон и метанол. Температуры начала разложения соПУ составляют 230-240°C. Несмотря на то, что согласно выбранному методу синтеза, соПУ представляли собой блок-сополимеры, они характеризовались наличием одной $T_{\text{ст}}$, находящейся в диапазоне 20-35°C. Все полученные сополиуретаны, кроме соПУ на основе диола **16**, способны образовывать прочные пленки ($\sigma_p = 2,0-2,8$ МПа, $\epsilon = 5-400\%$).

2.4. Ионные полимочевины.

2.4.1. Синтез полимочевин.

Принимая во внимание задачу диссертации, состоящую в исследовании поликонденсации ионных мономеров, следующим этапом работы стал синтез ионных полимочевин (ПМ) (схема 7).

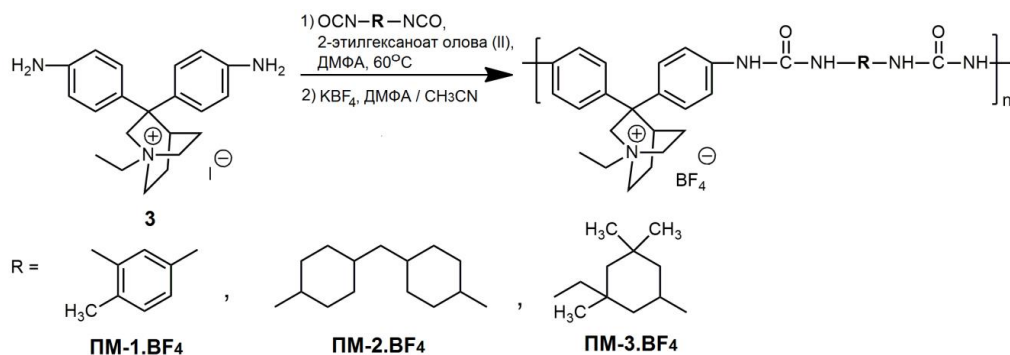


Схема 7. Синтез ионных полимочевин.

Один из наиболее распространенных способов получения такого класса полимеров – поликонденсация диаминов и диизоцианатов – аналогичен синтезу полиуретанов. Ввиду

этого, синтез ионных ПМ проводили в условиях, найденных оптимальными для получения ПУ (60°C, ДМСО, 15ч, 0,025 мол.% катализатора 2-(этил)гексаноат олова (II)). Наибольшую $\eta_{\text{лог}}$ демонстрирует ПМ, полученная взаимодействием диамина **3** с ароматическим диизоцианатом (0,58 дл/г). Средневесовая молекулярная масса ПМ-1.BF₄ составляет 12×10^3 г/моль.

2.4.2. Свойства полимочевин.

Все синтезированные ПМ растворимы в полярных растворителях: ДМСО, ДМФА, НМП, и нерастворимы в ацетоне и MeOH. Показано, что образцы ПМ-2.BF₄ и ПМ-3.BF₄ на основе алифатических диизоцианатов, отличаются большей термостойкостью (300 °C и 280 °C, соответственно), чем полимер ПМ-1.BF₄ на основе ароматического диизоцианата (260 °C). Температуры стеклования синтезированных полимочевин незначительно варьировались в зависимости от природы диизоцианата и находились в пределах 60-70 °C.

3. Области практического применения полимеров.

Третья часть обсуждения результатов связана с изучением специфических свойств ПИЖ и их возможным применением в качестве гидрофобных покрытий (ПИ), газоразделительных мембран (ПИ, ПА, соПУ), CO₂ сорбентов (ПУ, ПМ), катодных материалов литиевых батарей (ПИ) и полимерных электролитов для искусственных мышц (соПИ).

3.1. Гидрофобные покрытия.

Изучено изменение вязкости незаряженного ПИ и его ионного аналога при нагревании в воде при 100°C. Снижение вязкости ПИ-1 до 40% от первоначальной происходит в течение 1,5 часов (схема 8).

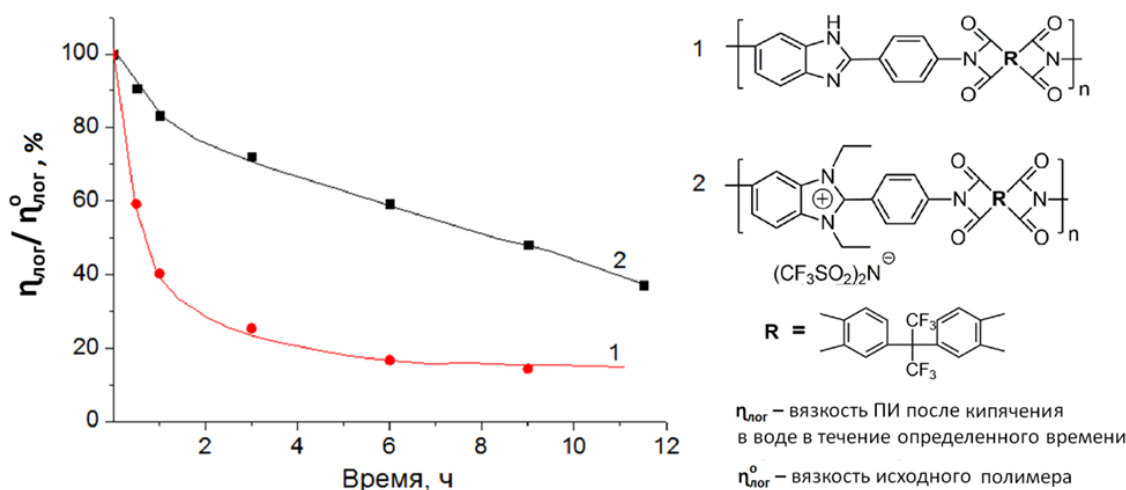


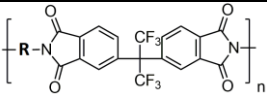
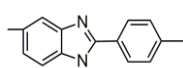
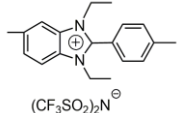
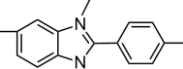
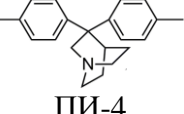
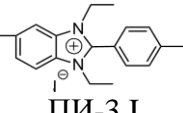
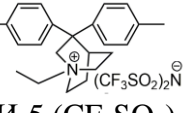
Схема 8. Гидролитическая устойчивость незаряженного ПИ-1 (1) и ионного ПИ-3.(CF₃SO₂)₂N (2) при кипячении в воде.

В отличие от ПИ-1, падение $\eta_{\text{лог}}$ до 40% в случае ионного ПИ-3.(CF₃SO₂)₂N протекала за 11 часов. Исследовано влияние воды на механические свойства пленок

полиимидов: мембраны на основе нейтрального и ионного ПИ выдерживали 48 ч. в деионизированной воде при 25 °С. Изменение механических свойств ионного ПИ менее значительно, по сравнению с незаряженным полимером. В целом, выдерживание мембран в воде приводило к незначительному уменьшению их прочности, модуля упругости при растяжении и разрывного удлинения.

Изучена гидрофобность полимеров измерением контактного угла с водой (угол смачивания) методом лежащих капель (таблица 1).

Таблица 1. Контактный угол с водой для полиимидов

					
№	R = шифр полимера	Контактный угол с водой, °	№	R = шифр полимера	Контактный угол с водой, °
1	 ПИ-1	84	4	 ПИ-3.(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺	94
2	 ПИ-2	79	5	 ПИ-4	74
3	 ПИ-3.I	71	6	 ПИ-5.(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺	89

Переход от незаряженного ПИ-1 к ионному ПИ-3.I, содержащему йодид-анион, приводит к уменьшению контактного угла с 84° до 71° (таблица 1, № 1, 2). При последующей замене на гидрофобный (CF₃SO₂)₂N анион угол смачивания увеличивается до 94°, что значительно выше значения, соответствующего исходному ПИ-1. Аналогично, при сравнении немодифицированного ПИ-4 и ионного ПИ-5.(CF₃SO₂)₂N, видно, что угол смачивания также возрастает с 74° до 89° (таблица 1, № 5, 6). Таким образом, можно сделать вывод, что поверхностные свойства ионных ПИ являются чувствительными к природе противоиона, и контактный угол с водой можно изменять в широких пределах, варьируя природу аниона. Следует отметить, что переход от незаряженных ПИ к их ионным аналогам с (CF₃SO₂)₂N анионом сопровождается значительным повышением гидрофобности и гидролитической устойчивости.

3.2. Газоразделительные мембраны.

ПИЖ, способные образовывать прочные пленки, а именно, ионные ПИ, ПА и соПУ, использовали в качестве мембран для разделения CO₂ от легких газов (метан, азот). Была изучена газопроницаемость не только полимерных пленок, но и мембран,

наполненных ИЖ (1-этил-3-метилимидазолий) бис[трифторсульфонил)имидом]². На схеме 9 представлены данные по газопроницаемости плёнок соПУ и ПА при давлении 1 бар.

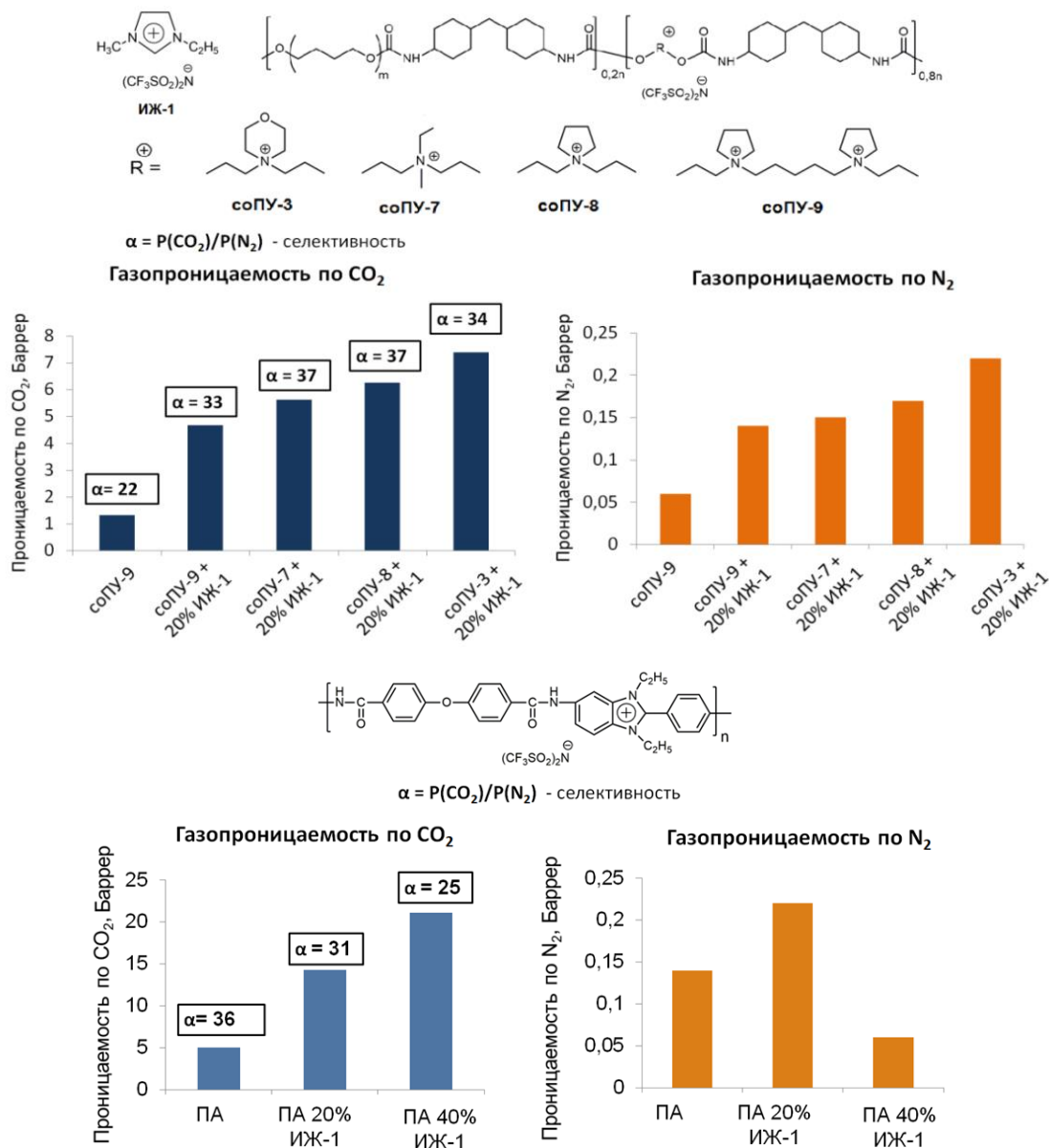


Схема 9. Газопроницаемость по CO₂ ионных ПУ и ПА (20°C, 1 бар).

Ионные соПУ характеризуются низкой проницаемостью – 1,4 Баррер, но весьма высокой селективностью по отношению к азоту $\alpha = P_{CO_2}/P_{N_2} = 22$. При введении 20 масс.% ИЖ в соПУ проницаемость по CO₂ возрастает до 12,7 и 7,4 Баррер для соПУ-3.(CF₃SO₂)₂N и соПУ-8.(CF₃SO₂)₂N, соответственно. Для соПУ-3.(CF₃SO₂)₂N наблюдается значительное возрастание селективности до $\alpha = 34$.

Плётка на основе ПА отличается большей проницаемостью по CO₂ и селективностью по разделению CO₂/N₂, чем её аналог на основе соПУ: $P_{CO_2} = 5,0$ и 1,4; $\alpha = 36$ и 22 для ПА-7.(CF₃SO₂)₂N и соПУ-9.(CF₃SO₂)₂N, соответственно (схема 9, б). При

² Совместно с Isabel Marrucho, Liliana Tomé и Andreia Gouvea

наполнении пленок ПА 20 мас.% ИЖ происходит увеличение проницаемости с 5,0 до 14,3 Баррер, и уменьшение селективности с 36 до 31. При сравнении пленок, содержащих 20% ИЖ на основе соПУ и ПА, можно отметить, что, мембраны из ПА характеризуются вдвое более высокой проницаемостью по CO_2 . В отличие от соПУ, полиамидные пленки выдерживают наполнение ИЖ до 40 масс.%, при сохранении прочностных характеристик и повышении проницаемости – 21,1 Баррер при незначительном уменьшении селективности ($\alpha = 25$).

Исследована газопроницаемость по CO_2 и селективность разделения CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 для ионных ПИ и их незаряженных аналогов при 20 и 35 °С (схема 10).

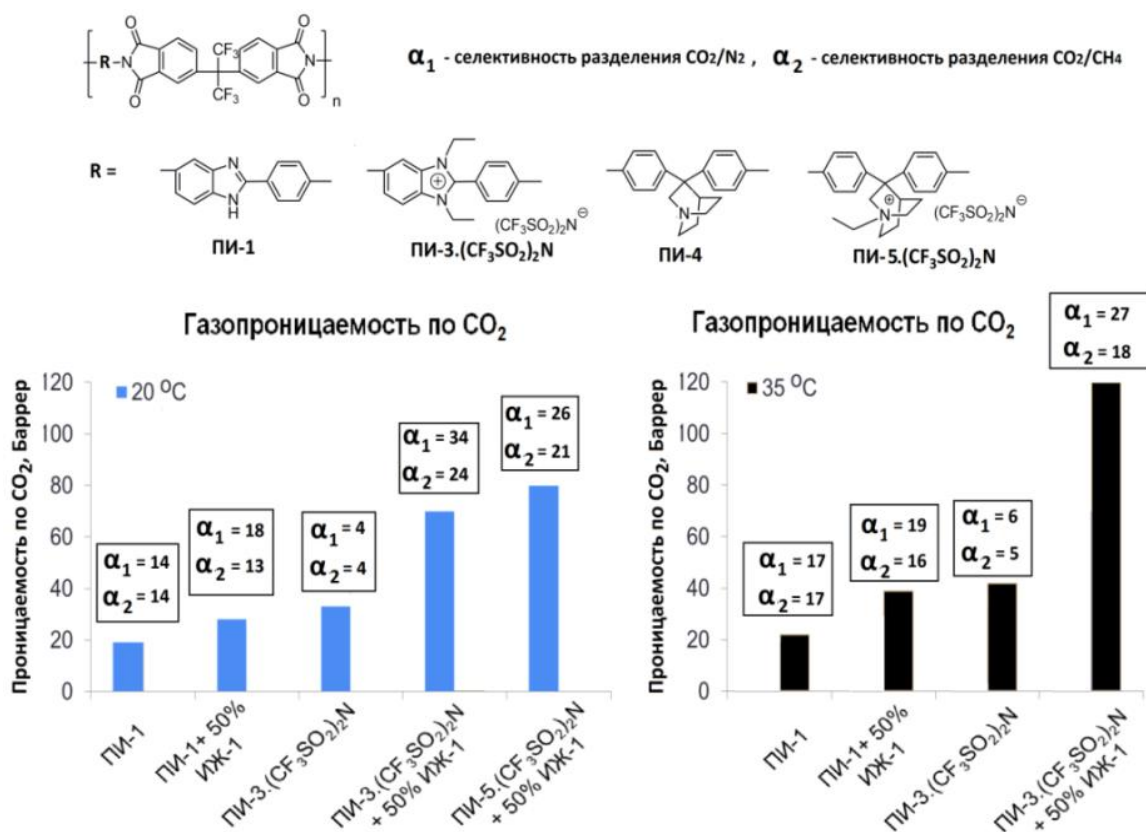


Схема 10. Газопроницаемость по CO_2 ионных ПИ (1 бар).

Показано, что проницаемость по CO_2 , CH_4 и N_2 для всех мембран возрастает с повышением температуры. Согласно схеме 10, плёнки ионных ПИ характеризуются большей проницаемостью по CO_2 , CH_4 и N_2 , чем мембраны на основе их незаряженных аналогов. Обнаружено, что проницаемость по CO_2 для плёнки ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (28,9 Баррер, при 25 °С, 1 бар) является наиболее высокой среди известных ПИЖ с анионом $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$. Добавление в полимерные мембраны ИЖ (50% масс.) незаряженного ПИ-1, так и для ионного ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ приводит к увеличению и газопроницаемости, и селективности по CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 . Наполнение пленок ИЖ (до 50% масс) позволило увеличить проницаемость для ионных ПИ по CO_2 до 85,2 Баррер (20 °С, 1 бар) и селективность $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ до 34. Таким образом, среди изученных ПИЖ наилучшими

результатами по газопроницаемости характеризуются ионные ПИ, при этом полимерные мембраны наполненные ИЖ, независимо от природы ПИЖ, демонстрируют высокие значения селективности $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$, находящиеся в диапазоне от 22 до 36.

3.3. CO₂ сорбенты

Варьированием строения ионных ПУ было исследовано влияние на сорбционные свойства полимеров таких параметров, как природа катиона, строение диизоцианата и природа аниона³. При изменении природы диизоцианата величина CO₂ сорбции меняется от 1,5 до 7,6 мг/г (схема 11, а). ПУ на основе циклоалифатических диизоцианатов демонстрируют большую CO₂ сорбцию, чем на основе ароматических диизоцианатов (7,6 и 6,8 мг/г для ПУ-4 и ПУ-2, и 3,8 и 3,1 мг/г для ПУ-3 и ПУ-6, соответственно).

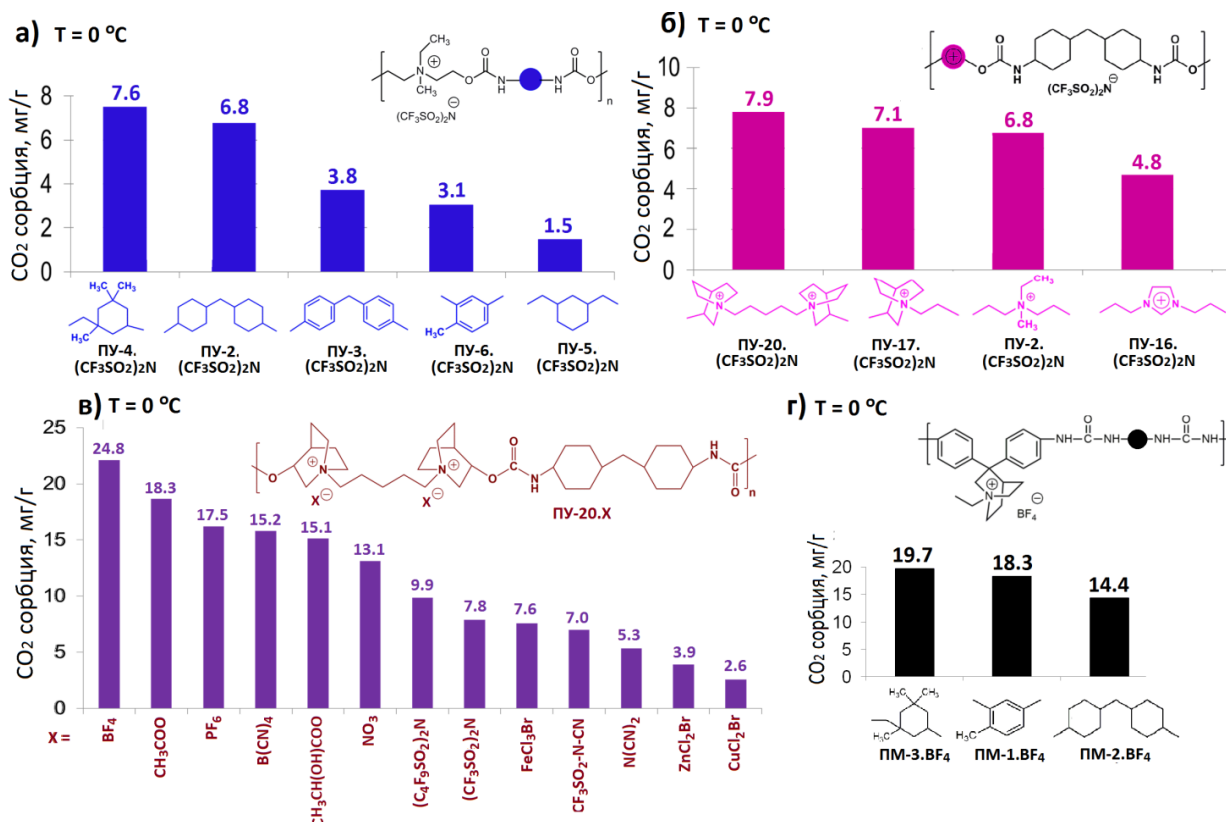


Схема 11. CO₂ сорбция ионных ПУ и ПМ (0 °C, 1 бар).

Влияние природы катиона на CO₂ сорбцию ПИЖ исследовали на примере ионных ПУ на основе 4,4'-метилден-бис(циклогексализоцианата) и ряда ионных диолов. Установлено (схема 11, б), что полимеры, содержащие алифатические аммониевый и хинуклидиниевый катионы, отличаются большей сорбционной способностью (6,8-7,9 мг/г), чем ПУ с ароматическим имидазольным катионом (4,8 мг/г). Более того, увеличение содержания катионов хинуклидиния в мономерном звене для ПУ-20.(CF₃SO₂)₂N способствует достижению наиболее высоких характеристик CO₂ сорбции (7,9 мг/г). При

³ Совместно с David Meccerreyes, Haritz Sardon, Fabian Suarez-Garcia и Sonia Zulfiqar.

последующем ионном обмене ПУ-20 получали ПУ с идентичными макромолекулярными характеристиками, но с различной природой аниона.

Параметры сорбции CO_2 для синтезированной серии ПУ повышаются от 2,6 до 24,8 мг/г (0°C , 1 бар) (схема 11, в). Самыми низкими значениями CO_2 сорбции (2,6-7,6 мг/г) характеризуются ПУ с металлосодержащими анионами, а наибольшими (17,5-24,8) ПУ на основе фторсодержащих PF_6 и BF_4 анионов и гидрофильного ацетатного аниона. Таким образом, природа катиона и основной полимерной цепи, хотя и влияет на CO_2 сорбцию ионных ПУ, но наибольший вклад вносит именно природа аниона.

Учитывая результаты CO_2 сорбции, полученные для ионных ПУ, были синтезированы ионные ПМ, содержащие оптимальный хинуклидиниевый катион и BF_4 анион, и исследованы их сорбционные свойства (схема 11, г). Аналогично ПУ среди ионных ПМ наибольшими величинами CO_2 сорбции (19,7 мг/г) характеризовался ПМ на основе изофторондиизоцианата. Согласно схеме 11, сорбция CO_2 у ПМ находится на уровне, измеренном для ионных ПУ. При повышении температуры до 25°C , значения CO_2 сорбции ПМ становятся практически одинаковыми, хотя и остаются на довольно высоком уровне – 12,4, 12,4 и 11,9 мг/г для ПМ-3. BF_4 , ПМ-1. BF_4 и ПМ-2. BF_4 , соответственно.

Для образцов, отличающихся наиболее высокой сорбцией CO_2 , а именно, ПУ-20. BF_4 , ПУ-20. $\text{B}(\text{CN})_4$, ПУ-20. PF_6 и ПУ-20. CH_3COO измерением изотерм адсорбции-десорбции N_2 при -196°C были получены характеристики пор. При сравнении пористости (общий объем пор от 0,002 до 0,036 cm^3/g) и площади поверхности ионных ПУ (1,5-10,3 m^2/g) было установлено, что величина сорбции CO_2 не зависит от их параметров. Изучение циклов адсорбции и десорбции CO_2 и типов полученных изотерм позволяет сделать вывод, что сорбция CO_2 в ионных ПУ не происходит по общеизвестному механизму поверхностной адсорбции, который непосредственно зависит от пористости образцов. Напротив, механизм CO_2 сорбции в ионных ПУ является сложным процессом, включающим в себя не только физическую адсорбцию, но также и взаимодействия между CO_2 и различными функциональными группами полимеров. Стоит отметить, что полученный результат для линейного ПУ-20. BF_4 (24,8 мг/г, 0°C , 1 бар) превосходит значение CO_2 сорбции не только для всех известных к настоящему времени линейных ПИЖ, но и для сшитых мезопористых полиэлектролитов (20,2 мг/г, 0°C , 1 бар).⁴

3.4. Катодные материалы для литиевых батарей

В данной работе ПИЖ впервые были использованы в качестве катодных материалов для литиевых батарей. Катодные материалы были изготовлены отливом пленки на алюминиевую фольгу суспензии, содержащей ионный ПИ-6. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ на

⁴ Merkel T. C., Lin H., Wei X., Baker R. Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: An Opportunity for Membranes // J. Membr. Sci. – 2010. – V. 359. №1–2. P. 126.

основе хинуклидиниевого мономера **3** и диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, а также активированный уголь и поливинилиденфторид⁵. В качестве анода использовали металлический литий, а электролитом служил 1М раствор $(CF_3SO_2)_2NLi$ в смеси диметоксиэтан/1,3-диоксалан (1/1 по объему).

Циклические вольтамперометрические испытания катодного материала показали, что разница между максимумами окисления и восстановления для ПИ составляет 0,25 В (схема 12).

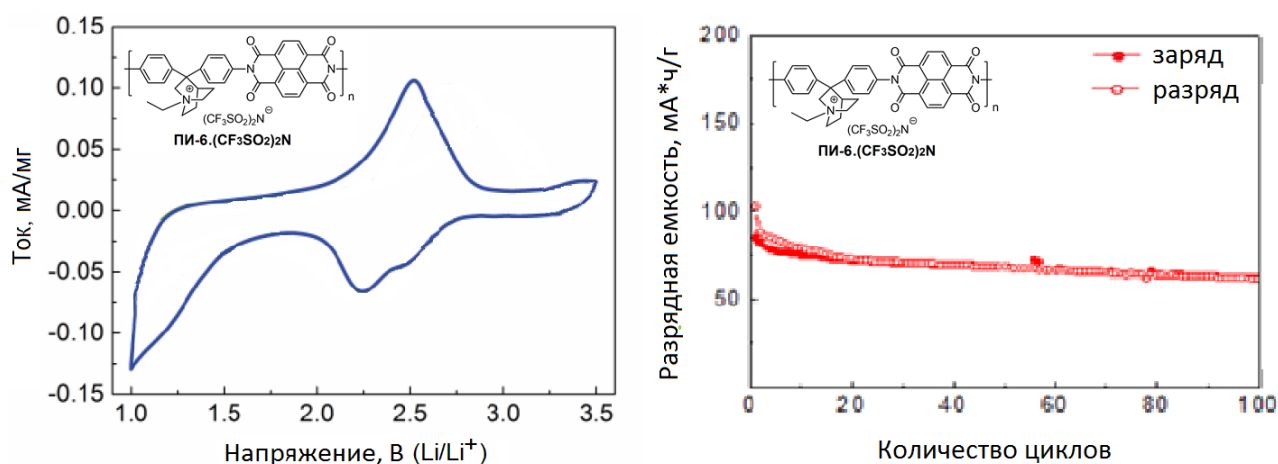


Схема 12. Циклическая вольтамперометрия и разрядная кривая ПИ.

Узкая форма редокс-пиков свидетельствует об отсутствии кинетических ограничений и возможности использования данного ПИ. При расчете теоретической ёмкости батареи исходили из двух предположений: в окислительно-восстановительной реакции ПИ участвует по одному электрону от каждого имидного цикла; масса свободного иона $(CF_3SO_2)_2N$ при расчете ёмкости не учитывалась. С учетом данных упрощений максимально возможная теоретическая ёмкость для ПИ составляет 97 мА×ч/г. Как следует из схемы 12, в течение первых пяти циклов заряд/разряд ёмкость аккумулятора составляет 88 мА×ч/г, что соответствует 93% от рассчитанного теоретического значения. При дальнейшем многократном циклировании ёмкость аккумулятора незначительно снижается и достигает среднего значения в 75 мА×ч/г. При изучении влияния скорости заряда/разряда на производительность (ёмкость) аккумулятора было показано, что величина ёмкости возрастает при уменьшении скорости циклирования с 64 мА×ч/г при C/45 до 88 мА×ч/г при C/5. Таким образом, ионные ПИ в смеси с активированным углём могут успешно заменить дорогостоящие катодные материалы в Li-батареях, а собранные аккумуляторы с литиевым анодом успешно работают в течение 100 циклов перезарядки при 25°C и скорости заряд/разряда C/5, демонстрируя при этом среднюю удельную ёмкость в 75 мА×ч/г.

⁵ Совместно с David Meccerreyes, Haritz Sardon и Guiomar Hernandez.

3.5. Полимерные электролиты для искусственных мышц

Синтезированный гребнеобразный соПИ-1.(CF₃SO₂)₂N обладал одновременно двумя взаимоисключающими свойствами, а именно, демонстрировал высокую ионную проводимость ($\sigma = 1,2 \times 10^{-6}$ См/см при 25 °С) и хорошие механические свойства пленки ($\sigma_p = 2,26$ МПа, $\varepsilon = 120\%$). Такое необычное сочетание свойств позволило использовать его для создания твердотельных искусственных мышц (схема 13)⁶.

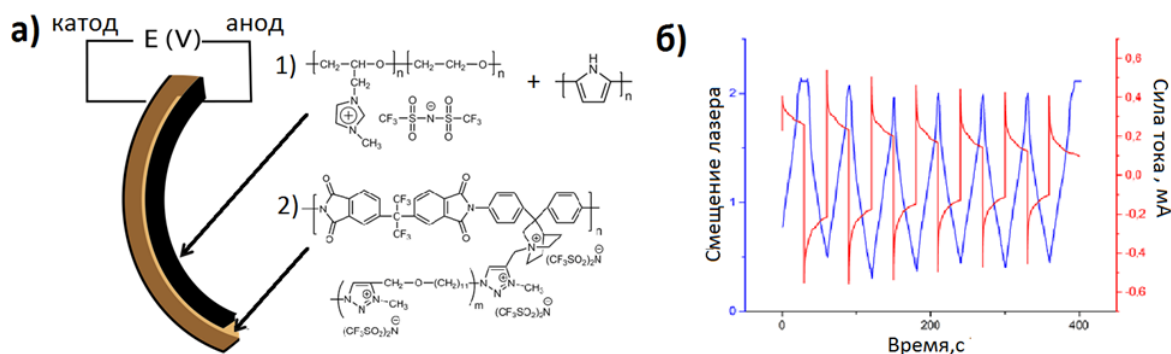


Схема 13. Схема строения искусственных мышц на основе соПИ-1.(CF₃SO₂)₂N (а) и зависимость смещения от времени и силы тока (б).

При применении соПИ в качестве сепаратора собранная искусственная мышца под действием напряжения в 1,75 В многократно сгибалась и разгибалась при 25 °С. При толщине слоя соПИ в 0,18 мм отклонение мышцы относительно оси электродов составляло 2 мм за 20 мин. Уменьшение толщины до 0,06 мм позволило многократно увеличить скорость изгибания: то же самое отклонение достигалось уже за 30 секунд.

ВЫВОДЫ.

1. Разработаны методы синтеза новых ионных конденсационных азотсодержащих полимеров: модификация незаряженных полимерных прекурсоров, поликонденсация новых ионных мономеров. Продемонстрировано, что синтезированные ПИЖ характеризуются высокой CO₂ сорбцией и проницаемостью, гидролитической устойчивостью и ионной проводимостью.

2. Синтезированы новые ионные мономеры (7 диолов и 2 ароматических диамина) высокой степени чистоты, содержащих различные типы катионов: аммониевые, пирролидиниевые, морфолиниевые, хинуклидиниевые и бензимидазолиевые.

3. Оптимизированы условия поликонденсации ионных диолов и диаминов с диизоцианатами. Модификацией незаряженных ПИ, содержащих фрагменты вторичных или третичных аминов, синтезированы новые ПИЖ. Получены новые ионные ПУ, ПМ, ПА и ПИ. Исследованы молекулярно-массовые характеристики полимеров (M_w до 112×10^3 г/моль), их термические ($T_{разл}$ до 400 °С, $T_{ст}$ до 380 °С), механические (σ_p до 60 МПа), и другие свойства.

⁶ Совместно с профессором Mishel Armand

4. Изучена CO_2 сорбция ионных ПУ и ПМ. Обнаружено, что ПУ с хинуклидиниевым катионом и BF_4^- анионом обладает самой высокой CO_2 сорбцией среди известных ПИЖ (24,8 мг/г, 0 °С, 1 бар).

5. Изучена газопроницаемость плёнок ионных ПИ, ПА и ПУ. Продемонстрировано, что ионные ПИ отличаются самой высокой проницаемостью по CO_2 среди ПИЖ с $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ анионом (28,9 Баррер, 20 °С, 1 бар) и высокой селективностью ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 4$). Наполнение пленок ИЖ (до 50% масс) позволяет увеличить проницаемость по CO_2 до 85,2 Баррер (20 °С, 1 бар) и селективность $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ до 34.

6. Впервые созданы твердотельные искусственные мышцы на основе ионных гребнеобразных ПИ, образующих прочные пленки ($\sigma_p = 2260$ кПа, $\epsilon = 120$ %) и отличающихся высокой ионной проводимостью ($\sigma = 3,0 \times 10^{-6}$ См/см при 25 °С).

7. Показано, что аккумуляторы с литиевым анодом и катодом на основе ионных ПИ демонстрировали среднюю удельную ёмкость 64 мА×ч/г в течение 100 циклов заряд/разряда при скорости C/5 и температуре 25 °С.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Статьи в журналах:

1. Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Morozova S.M., Antonov D.Y., Aubert P.-H., Armand M., Vygodskii Y.S. New family of highly conductive and low viscous ionic liquids with asymmetric 2,2,2-trifluoromethylsulfonyl-N-cyanoamide anion // *Electrochim. Acta* – 2015. – V. 175. – P. 254-260.
2. Shaplov A.S., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Gouveia A.S.L., Tomé L.C., Marrucho I.M., Vygodskii Ya.S. Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO_2 separation properties // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – P. 580-591.
3. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Mecerreyes D., Sardon H., Zulfiqar S., Suárez-García F., Vygodskii Ya.S. Ionic polyurethanes as a new family of poly(ionic liquid)s for efficient CO_2 capture // *Macromolecules* – 2017. – V. 50. – №7. – P. 2814-2824.
4. Morozova S.M., Shaplov A.S., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Mecerreyes D., Sardon H., Vygodskii Ya.S. Poly(ionic liquid)-based polyurethanes having imidazolium, ammonium, morpholinium or pyrrolidinium cations // *High Perform. Polym.* – 2017. – V. 29. – №6. – P. 691-703.
5. Hernandez G., Salsamendi M., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Devaraj S., Vygodskii Y.S., Shaplov A.S., Mecerreyes D. Polyimides as cathodic materials in lithium batteries: effect of the chemical structure of the diamine monomer // *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2018. – V. 56. – №7. – P. 714-723.

Тезисы докладов:

1. Морозова С.М., Шаплов А.С., Лозинская Е.И., Meccereys D., Выгодский Я.С. Конденсационные полимеры на основе мономерных ионных жидкостей // Конференция с международным участием “Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014” посвященная 60-ию ИНЭОС РАН. – Москва, Россия. – 2014. – С.194.
2. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Sardon H., Meccereyes D., Vygodskii Ya.S. Turning into Polymeric Ionic Liquids as a tool for polymer modification // International conference “Polycondensation 2014”. – Tokyo, Japan. – 2014. – P01.
3. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Sardon H., Meccereyes D., Vygodskii Ya.S. Novel polymeric ionic liquids prepared via polycondensation // 6th International Congress on Ionic Liquids “COIL-6”. – Jeju, South Korea. – 2015. – O64.
4. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Sardon H., Meccereyes D., Gouveia A.S.L., Tome L.C., Marrucho I.M., Vygodskii Ya.S. New polymeric ionic liquids derived from polyurethanes and polyimides // 1st French-Spanish Joint Congress for Young Researchers in Polymers. – San Sebastian, Spain. – 2015. – P41.
5. Морозова С.М., Шаплов А.С., Лозинская Е.И., Выгодский Я.С. Конденсационные полимерные аналоги ионных жидкостей // Ломоносов 2016. – Москва, Россия. – 2016. – 71.
6. Hernandez G., Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vygodskii Y.S., Shanmukaraj D., Armand M., Meccereyes D. New polyimides as electrode materials for Li-ion batteries // 18th International congress on Li batteries (IMLB 2016). – Chicago, USA. – 2016. – P1-1002.
7. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Sardon H., Meccereyes D., Zulficar S., Gouveia A.S.L., Tome L.C., Marrucho, Vygodskii Ya.S. Polycondensation ionic liquids // International conference “Polycondensation 2016”. – Moscow and St. Petersburg, Russia. – 2016. – P66.
8. Shaplov A.S., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Flachard D., Vidal F., Vygodskii Ya.S., Drockenmuller E. Grafting of 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s on ionic polyimide as an approach for conductive and flexible films // International conference “Polycondensation 2016”. – Moscow and St. Petersburg, Russia. – 2016. – P145.
9. Морозова С.М., Шаплов А.С., Лозинская Е.И., Meccereyes D., Sardon H., Власов П.С., Suárez-García F., Выгодский Я.С. Ионные полиуретаны и полимочевины: синтез, свойства и CO₂ сорбция // 7 Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» – Москва, Россия. – 2017. – С.46.
10. Морозова С.М., Шаплов А.С., Лозинская Е.И., Meccereyes D., Tome L.C., Marrucho I.M., Выгодский Я.С. Ионные полиимиды и полиамиды для высоких технологий // 7^{-я} Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» – Москва, Россия. – 2017. – С. 443.