

УДК 541(13+64):536.4

## СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

© 2020 г. Н. М. Беломоина<sup>1</sup>, Е. Г. Бульчева<sup>1,\*</sup>, Р. В. Писарев<sup>2</sup>, Е. В. Герасимова<sup>2</sup>,  
А. В. Писарева<sup>2</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, Россия

\*e-mail: bulychev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 07.05.2020 г.

Принята к публикации 21.05.2020 г.

Представлен краткий анализ литературы по синтезу полифенилхиноксалинов, их сульфированию и исследованию термической устойчивости и протонной проводимости. Осуществлен синтез полифенилхиноксалина на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, проведено его сульфирование. Получены пленки сульфированного полифенилхиноксалина с содержанием серы 0,6, 1,7, 6,0 и 8,0%, изучены их термическая устойчивость, протонная проводимость и тестирование в качестве протонпроводящей мембраны в мембранно-электродном блоке топливного элемента.

DOI: 10.31857/S2308114720020028

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых протонпроводящих полимерных электролитов для водородно-воздушных топливных элементов — одна из актуальных задач полимерной химии и электрохимии [1–5]. Особенно интенсивно ведутся работы по созданию протонпроводящих электролитов на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров (полиэфиркетоны, полиариленэфирсульфоны, полиимиды и другие) [6–12]. В ряду ароматических конденсационных полимеров, используемых для получения протонпроводящих мембран, полифенилхиноксалинам (ПФХ) уделено недостаточное внимание, тогда как ПФХ обладают наиболее перспективной гетероциклической системой, в структуре которой потенциально заложены высокая термическая, термоокислительная, гидролитическая и химическая устойчивость. Так, в работе [13] рассмотрены тенденции развития поликонденсационных полимеров, в частности ПФХ, связанные с их высокой термостойкостью и термопластичностью. Полифенилхиноксалины выделяются среди полигетероариленов (ПГА) уникальным сочетанием высоких термических характеристик с растворимостью, перерабатываемостью в циклизованном виде, высокими деформационно-прочностными

характеристиками изделий, способностью к пленкообразованию, что делает их весьма выгодными в практическом отношении [14, 15]. Для дальнейшей переработки могут быть непосредственно использованы реакционные растворы ПФХ, так как они отличаются хорошей стабильностью при хранении.

Несмотря на все эти ценные свойства и способность к полимераналогичным превращениям, например, получение сульфированных полифенилхиноксалинов, на сегодняшний день удалось найти лишь несколько патентов [16, 17] и публикаций в периодической печати [18–28]. В опубликованных работах по электрохимическим характеристикам мембран сульфированных ПФХ [17, 22] нет планомерных исследований зависимости протонной проводимости от степени сульфирования, влажности и температуры.

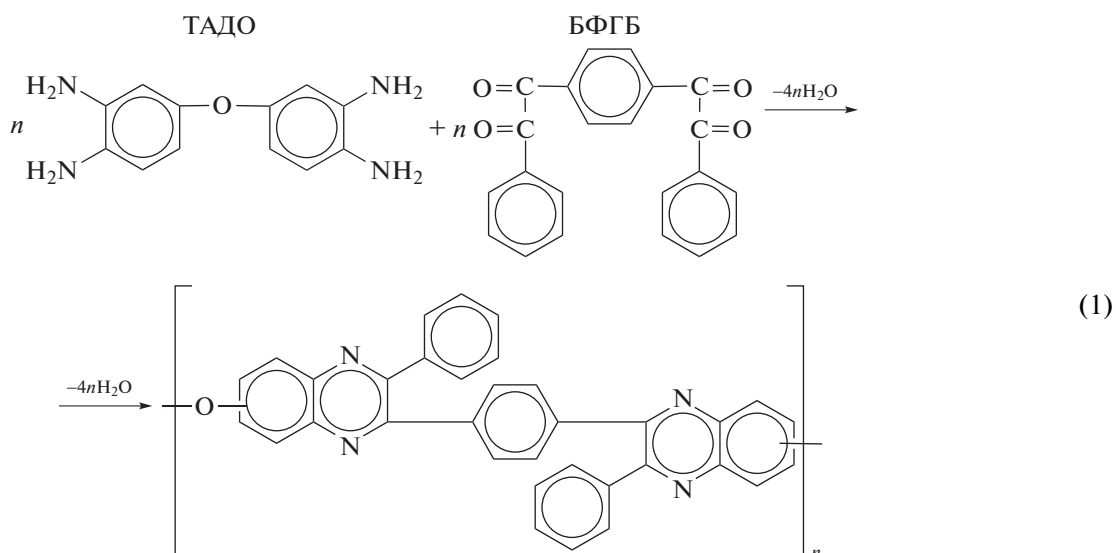
В настоящей работе были осуществлены синтез ПФХ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, сульфирование ПФХ, получение пленок сульфированных ПФХ, изучение их термической устойчивости, протонной проводимости и оценка в качестве протонпроводящей мембраны в составе мембранно-электродного блока топливных элементов.

## СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Синтез полифенилхиноксалинов осуществлен низкотемпературной поликонденсацией *бис*-( $\alpha$ -дикетон) с *бис*-( $\alpha$ -димиами). Для этой данной реакции характерна чрезвычайная легкость замыкания хиноксалинового цикла, так как в отличие от синтеза других ПГА замыкание протекает одностадийно уже при комнатной температуре и приводит к полностью циклизованным высокомолекулярным полимерам [13]. ПФХ могут быть получены с количественным выходом как в расплаве, так и в растворе, причем наиболее подходящими растворителями являются *m*-крезол и смесь хлороформа с метанолом (10:1), где за 2–3 ч при комнатной температуре образуются высокомолекулярные продукты; в ДМФ и ДМАА получены лишь низкомолекулярные ПФХ (даже при кипячении). Последнее объясняется плохой растворимостью образующихся ПФХ, которые выпадают из реакционной смеси на начальных стадиях реакции [29]. Изучена кинетика реакции и предложен механизм образования ПФХ, показано, что *m*-крезол выступает не только растворителем, но и донором протонов [30]. Математическим планированием эксперимента проведена оптимизация синтеза ПФХ в хлороформе с использованием в качестве катализатора метанола и были найдены оптимальные условия получения полимеров с заданными вязкостными характеристиками, а следовательно, и с определенной молекулярной массой [31]. Таким образом, установлено, что молекулярную массу ПФХ можно регулировать путем изменения одного или нескольких параметров эксперимента: температуры реакции, времени введения в реакцию мономера при строго стехиометрическом отношении и количества катализатора. Увеличение количества метанола влечет изменение фазового состояния

реакционной смеси, так как метанол является не только катализатором, но и осадителем ПФХ. Вязкость ПФХ, полученных двухфазной полигетероциклизацией, как правило, выше, чем полимеров, синтезированных в растворе. Наиболее чувствительными параметрами, вызывающими резкое понижение вязкости ПФХ, можно назвать время пребывания тетрамина в исходной суспензии и количество взятого в реакцию метанола, а также введение в реакцию тетракетона в твердом виде. Донор протонов (катализатор) реагирует с обоими мономерами, введение в реакцию тетракетона в растворе, содержащем катализатор (активированный мономер атакует нейтральную молекулу тетрамина), сокращает время реакции и обуславливает образование наиболее высокомолекулярного полимера.

Синтез ПФХ для настоящей работы проведен согласно работе [14] по схеме (1) на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДО) и 1,4-*бис*-(фенилглиоксалил)бензола (БФГБ). Ранее авторы работ [17, 19, 22, 23] использовали 3,3'-диаминобензидин, ТАДО же обладает меньшей токсичностью и более устойчив к окислению. Термодинамика данной реакции изучена в работе [32], где было показано, что изменение энергии Гиббса реакции синтеза ПФХ отрицательно, т.е. процесс термодинамически разрешен, причем его равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера в области температуры 100–500°C. Синтез ПФХ, осуществленный взаимодействием ТАДО с БФГБ в среде хлороформа с применением метанола в качестве донора протонов, приводит к получению высокомолекулярного полимера ( $\eta_{\text{прив}} = 0.65$  дл/г,  $M_w = 33274$ ), полностью растворимого в хлороформе, бензиловом спирте, *N*-метилпирролидоне, *m*-крезоле и  $H_2SO_4$  [33]:



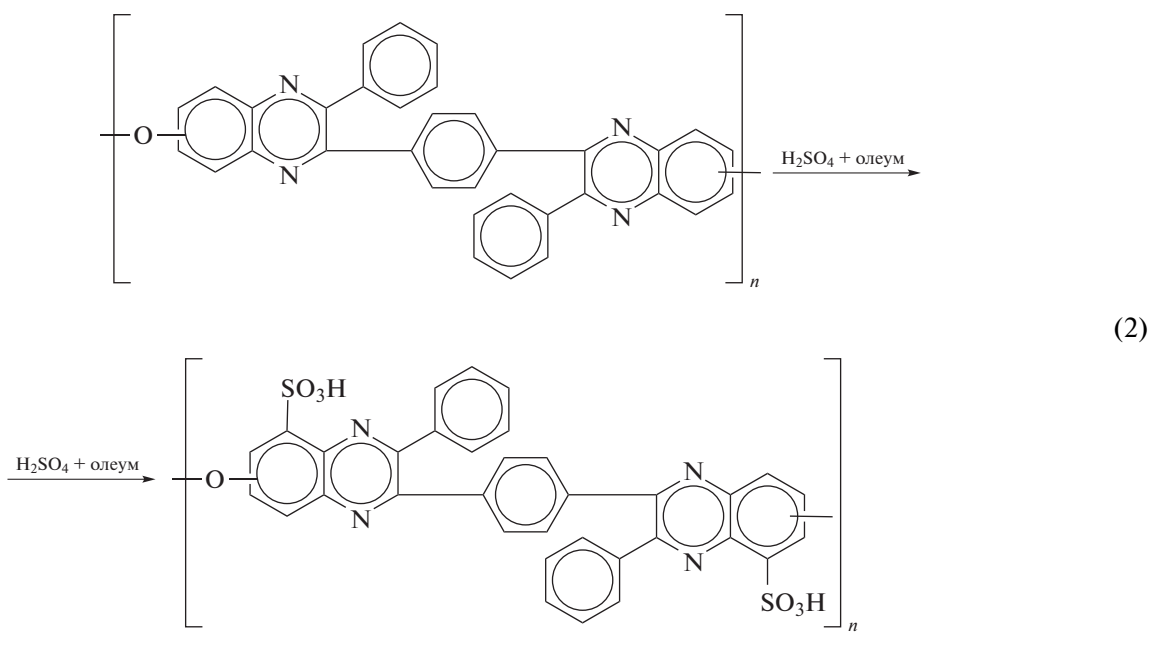
В работах [34, 35] был протестирован метод синтеза ПФХ в сверхкритическом или жидком  $\text{CO}_2$  с катализатором и без него при различных условиях (давление, температура, продолжительность реакции). Так, показано, что ПФХ не образуется в жидком  $\text{CO}_2$  и сверхкритическом  $\text{CO}_2$  без катализатора, при добавлении катализатора (метанола) без нагревания [34]. В отсутствие катализатора при комнатной температуре реакция не идет, необходимо повышение температуры реакционной смеси и добавление катализатора, например метанола. Полимеры с различной молекулярной массой были получены в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при изменяющихся параметрах поликонденсации (температура, время реакции, давление, наличие катализатора) [34, 35]. Данная методика является достаточно перспективной с точки зрения замены токсичных растворителей и отсутствия в конечном полимере остатка высоко-

кипящих растворителей. Представленные полимеры по своим свойствам подобны синтезируемым в обычных органических растворителях.

### СУЛЬФИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Способность ПФХ к полимераналогичным превращениям, в частности сульфированию для получения сульфированных полифенилхиноксалинов, описана в ряде публикаций [16–28].

Ранее в нашей работе [33] было проведено сульфирование ПФХ при нагревании полимера в смеси концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с олеумом (3:1) согласно схеме (2) при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 5–35 ч, степень сульфирования (содержание серы) возрастала в процессе реакции (результаты работы обобщены в табл. 1):



Увеличение вязкости полимеров с ростом степени сульфирования было отмечено ранее [36, 37]

и объяснялось не ростом молекулярной массы, а более высокой концентрацией полярных групп.

**Таблица 1.** Некоторые характеристики продуктов сульфирования ПФХ [33]

Время сульфирования, ч	Содержание серы, %	$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{прив}}, \text{дл/г}$ (N-метилпирролидон, $T = 25^\circ\text{C}$ )
0	—	280	0.65*
5	0.7	285	0.96
20	1.7	315	1.76
30	6.0	325	1.15
35	8.0	360	0.72

\* $M_w = 33274$  — измерено гель-хроматографически в хлороформе.

Превращение ПФХ в сульфированные ПФХ сопровождалось существенным изменением растворимости. Так, полимер с содержанием серы >1.7% теряет растворимость в хлороформе, а полимер, содержащий 8.0% серы, растворяется в этаноле. Повышение температуры размягчения полимеров с ростом степени сульфирования, отмеченное ранее [18, 33], можно связать с развитием системы межмолекулярных водородных связей при углублении процесса сульфирования [38].

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПФХ и СПФХ

Хорошая растворимость ПФХ и относительно низкие значения температуры сульфирования (<300°C) определяются аморфностью структуры, конфигурационным и конструкционным “беспорядком”, обусловленным разноразветвленностью полимеров за счет возможности образования различных геометрических изомеров [13, 15]. Разноразветвленность является причиной термопластичности ПФХ и определяет большой диапазон между значениями температуры размягчения (<300°C) и разложения (~500°C), что выделяет их среди остальных ПГА и создает преимущества при переработке в изделия. В работе [39] методом калориметрии от 0 до 297°C определены характеристики процессов трансформации ПФХ. Изучено изотермическое старение ПФХ в области 200–700°C [15], получены данные для выбора оптимальных режимов переработки и эксплуатации этих полимеров. ПФХ практически не теряют в массе до 475–500°C, при более же высоких значениях температуры начинается глубокое разложение. В работе [40] изучены основные направления химических реакций и кинетических закономерностей процессов термической деструкции ПФХ в вакууме. Так, показано, что в области 200–400°C происходят структурные изменения – полимеры сшиваются.

Введение сульфогрупп в ПФХ влечет снижение его термостабильности: при температуре ~100°C появляется область десорбции воды, при 300–400°C происходит десульфирование [18, 25]. Нами была исследована термическая стабильность полимерных сульфированных ПФХ с содержанием серы от 0.7 до 8.0% в температурном интервале 25–600°C методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим детектированием продуктов разложения (рис. 1 и 2). Как следует из полученных данных, первичные потери массы связаны с выделением воды; при температуре более 320°C наблюдается выделение SO<sub>2</sub>, обусловленное десульфированием сульфированных ПФХ, а при значениях температуры выше 520°C продуктами деструкции являются CO

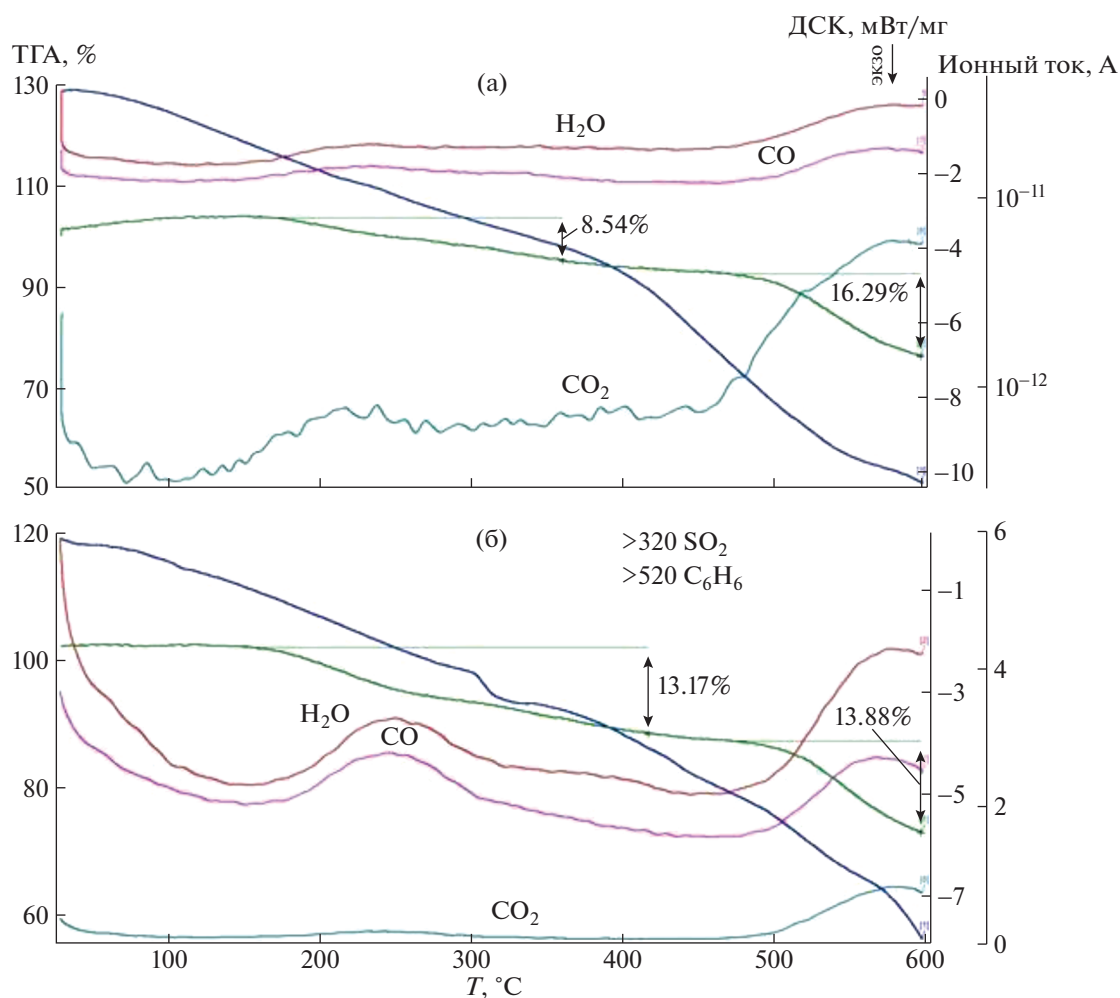
и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, что свидетельствует о деструкции фенилхиноксалиновых фрагментов.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПФХ

В опубликованных ранее работах по электрохимическим характеристикам мембран сульфированных ПФХ [17, 22, 24–28] не представлено подробных исследований зависимости протонной проводимости от степени сульфирования, влажности и температуры. Практически все измерения осуществлены при 100% относительной влажности и высокой температуре, протонная проводимость достигала величин 10<sup>-3</sup>–10<sup>-1</sup> См/см.

В настоящей работе рассмотрена протонная проводимость полимеров сульфированных ПФХ с содержанием серы от 0.7 до 8.0% методом импедансной спектроскопии. Измерения импеданса (комплексного сопротивления) электрохимической ячейки, образованной исследуемым образцом мембраны с прижатыми углеродными электродами площадью 1 см<sup>2</sup>, были проведены в атмосфере воздуха с определенным значением влажности в диапазоне частот 10<sup>6</sup>–1 Гц на импедансметре Z-350M (“Элинс”). Типичные спектры импеданса, изображенные в координатах комплексного сопротивления (годографы), показаны на рис. 3. При наличии только ионного сопротивления мембраны и емкости двойного слоя годограф имеет вид вертикальной прямой. В нашем случае отклонение графиков от вертикальной прямой обусловлено адсорбционной емкостью и диффузионной релаксацией электродов [41].

Определение величины протонной проводимости мембраны было выполнено при помощи программного пакета ZView фирмы “Scribner Association”. Использован расчет всех релаксационных параметров в соответствии с эквивалентной схемой, приведенной на рис. 4 [42]. В качестве объемного ионного сопротивления пленки использован элемент R<sub>1</sub> схемы, так как, предположительно, остальная ее часть отвечает за адсорбционную релаксацию на электродах и диффузионные процессы в пленке. Таким образом, величина объемного сопротивления была получена расчетом по частотной зависимости импеданса во всем диапазоне частот, или, по крайней мере, в диапазоне от 500 кГц до 1 Гц. Такой метод позволяет наиболее точно определить сопротивление пленки, в отличие от измерения проводимости на высоких частотах, где проявляются искажения, вносимые геометрической емкостью (см. высокочастотную часть годографа импедансного спектра на врезке для T = 22°C). На врезке на начальном участке видны сопротивления мембран, отсекаемые на действительной оси экстра-



**Рис. 1.** ТГА с масс-спектром продуктов разложения для сульфированных ПФХ с содержанием серы 0.7 (а) и 1.7% (б), толщина 20 и 40 мкм соответственно.

поляцией годографов. Экстраполяция проведена по частотной зависимости эквивалентных схем, наиболее адекватно описывающих частотные зависимости импеданса измеряемой системы (сплошные кривые); цифры у точек — частоты в Гц.

Зависимость проводимости сульфированных ПФХ при комнатной температуре 22°C от степени сульфирования при относительной влажности воздуха 75% показана на рис. 5. При увеличении степени сульфирования серы от 0.7 до 8.0%, протонная проводимость возрастает от  $<10^{-7}$  до  $2.4 \times 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup>. С ростом степени сульфирования (>1.7% серы) в полимере образуется непрерывная сетка водородных связей и проводимость возрастает.

Для образцов полимеров ПФХ с содержанием серы 8.0% ранее были получены зависимости протонной проводимости от влажности и температуры [33]. Повышение температуры в интерва-

ле 22–60°C при относительной влажности 75% приводит к повышению проводимости от  $2.35 \times 10^{-3}$  до  $1.82 \times 10^{-2}$  См см<sup>-1</sup>. Температурная зависимость проводимости подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации 0.44 эВ (0.2 эВ — мембрана Nafion [43]). При понижении относительной влажности <60% происходит разрыв сетки водородных связей в полимере и величина проводимости значительно снижается. Значения проводимости и энергии активации при высокой влажности приближаются к значениям для мембраны Nafion [43].

#### ТЕСТИРОВАНИЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПФХ В СОСТАВЕ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мембраны на основе сульфированных ПФХ с различным содержанием серы исследованы в со-

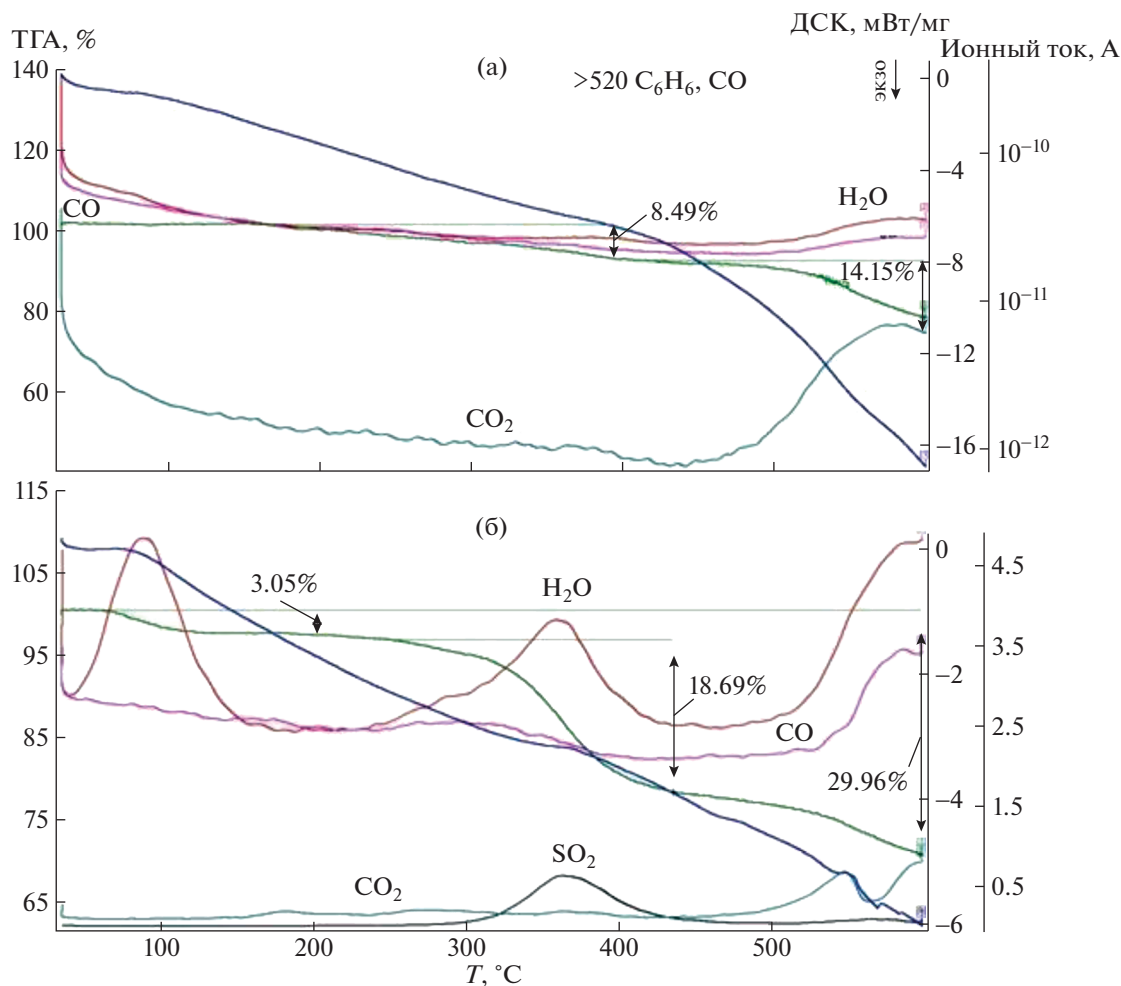


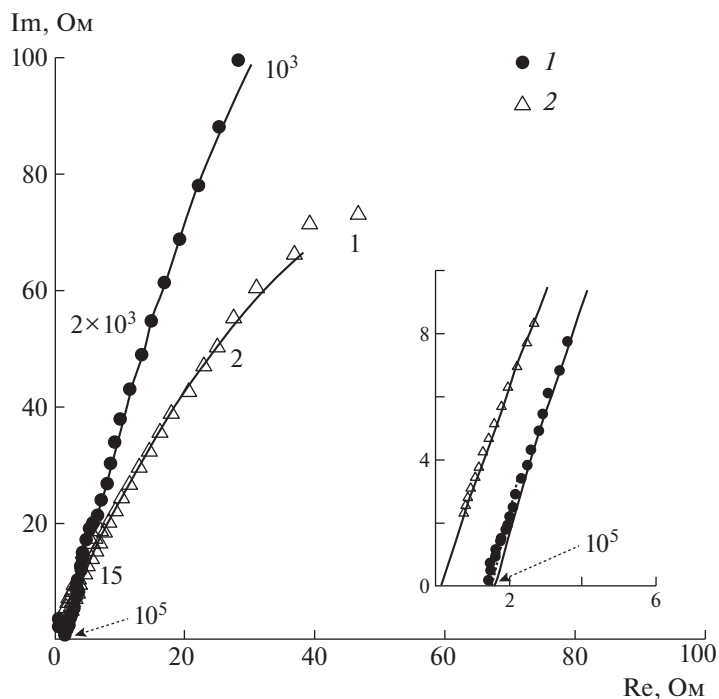
Рис. 2. ТГА с масс-спектром продуктов разложения для сульфированных ПФХ с содержанием серы 6.0 (а) и 8.0% (б), толщина 20 и 25 мкм соответственно.

ставе водородно-воздушного топливного элемента в измерительной ячейке ElectroChem с активной областью  $1 \text{ см}^2$ . Катализатор был изготовлен следующим образом. Pt/C (20% Pt) E-ТЕК диспергирован в ультразвуковой ванне в течение 2 ч в водном растворе Nafion (25% сухого иономера от массы катализатора). Далее каталитическая смесь наносилась на газодиффузионный слой Toray TGP-H-060 при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Полученный электрод высушивался на воздухе в течение 1 ч. Сборка мембранно-электродного блока осуществлялась методом горячего прессования при температуре  $100^\circ\text{C}$  и давлении  $60 \text{ атм/см}^2$ . Тестирование выполнялось при комнатной температуре и относительной влажности входящих газов 75 и 95%.

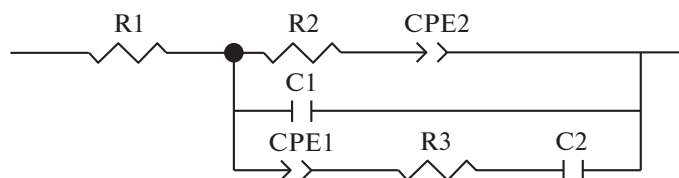
Результаты электрохимических измерений мощностных характеристик мембранно-элек-

тродного блока с мембранами сульфированных ПФХ с содержанием серы 6.0 и 8.0% представлены на рис. 6. Характеристики топливных элементов в значительной степени зависят от степени сульфирования ПФХ. Максимальная мощность, развиваемая мембранно-электродным блоком с мембраной на основе сульфированных ПФХ с содержанием серы 8.0% составляет  $\sim 80 \text{ мВт/см}^2$  (рис. 6а). Мощность, получаемая на мембране Nafion NRE-212 при использовании электродов, приготовленных тем же методом, при аналогичных условиях измерения составила  $120 \text{ мВт/см}^2$ .

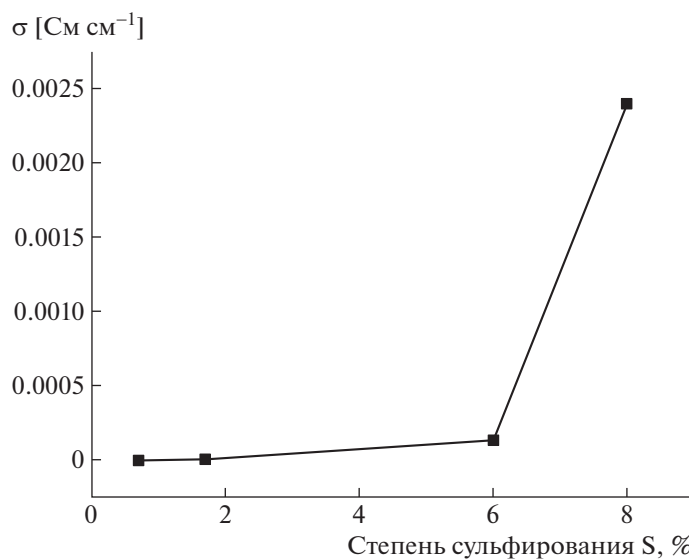
Таким образом, можно сделать вывод, что сульфированные полифенилхиноксалины, благодаря высокой протонной проводимости, перспективны для использования в качестве протонообменных мембран для топливных элементов.



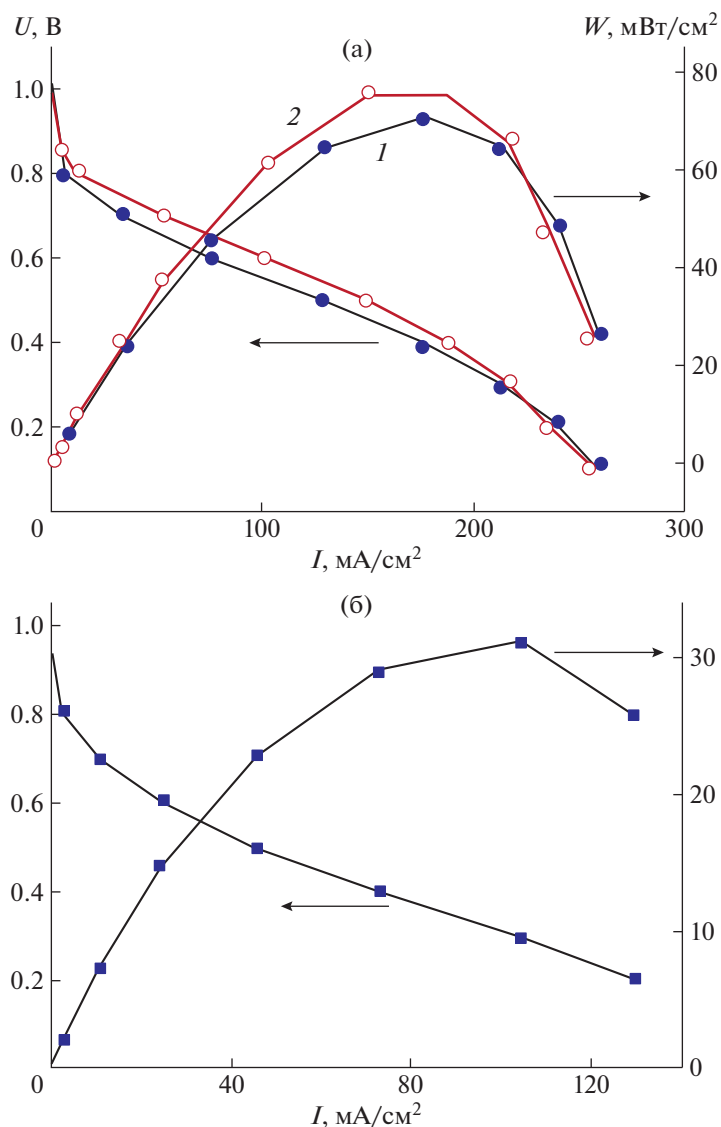
**Рис. 3.** Типичные годографы при  $T = 22$  (1) и  $60^\circ\text{C}$  (2) импеданса мембран с углеродными электродами. Цифрами у кривых обозначена частота в Гц; на вставке приведен участок аппроксимации годографов на ось абсцисс.



**Рис. 4.** Эквивалентная схема для расчета параметров электрохимической ячейки – мембраны с углеродными электродами: R1 – объемное протонное сопротивление пленки; R2, CPE2 – ограниченная диффузия в пленке; C1 – емкость двойного слоя на границе электронного и протонного проводников (слоя Гельмгольца); CPE1, R3, C2 – цепочка, моделирующая адсорбционную релаксацию двойного слоя.



**Рис. 5.** Зависимость проводимости сульфированных ПФХ при температуре  $22^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха 75% от степени сульфирования.



**Рис. 6.** Вольтамперные характеристики мембранно-электродного блока с мембраной сульфированных ПФХ с содержанием серы 8.0 (а) и 6.0% (б), толщиной 25 и 20 мкм соответственно, при относительной влажности: а – 75 (1) и 95% (2); б – 75%.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (синтез полифенилхиноксалинов и сульфированных полифенилхиноксалинов различного состава), а также госзадания, государственная регистрация № АААА-А19-119061890019-5 (исследование термической устойчивости и протонной проводимости) и при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-79-30054 (тестирование мембранно-электродного блока топливных элементов).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kerres A. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.
2. Rikukawa M., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 140.
3. Kordesch K., Simander G. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 191.
4. Shaari N., Kamarudin S.K. // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. Iss. 7. P. 2756.
5. Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. Iss. 12. P. 6116.
6. Li Q., He R., Jensen J.Q., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 4896.
7. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
8. Rusanov A.L., Likhachev D.Y., Mullen K. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 9. P. 761.



9. *Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M.* // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 197. P. 83.
10. *Dobrovolskii Yu.A., Volkov E.V., Pisareva A.V., Fedotov Yu.A., Likhachev D.Yu., Rusanov A.L.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 4. P. 766.
11. *Dobrovolsky Yu.A., Jannasch P., Lafitte B., Belomoina N.M., Rusanov A.L., Likhachev D.Yu.* // *Russ. J. Electrochem.* 2007. V. 43. № 5. P. 489.
12. *Jannasch P.* // *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 96.
13. *Кронгауз Е.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
14. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Берлин А.М., Раубах Х.А.* с. 483409 СССР // *Б. И.* 1975. № 33. С. 80.
15. *Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Власова И.В., Берлин А.М., Кронгауз Е.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1975. Т. 17. № 11. С. 2407.
16. *Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Смирнов С.А.* // Пат. 1819418 РФ. 1994.
17. *Park K., Kim H., Min M., Kim J.H., Bae I.* Pat. US20180226670A1, 2018.
18. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Януль Н.А., Кириш Ю.Е.* // *Высокомолек. соед. В.* 1996. Т. 38. № 2. С. 355.
19. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Nelson G.L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 1197.
20. *Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Yanul N.A., Likhatchev D.Yu., Dobrovolskiy Yu.A., Iojoiu C., Sanchez J.-Y., Voytekunas V., Abadie M.-J.-M.* // *High Perform. Polym.* 2008. V. 20. № 6. P. 627.
21. *Kirsh Yu.E., Yanul N.A., Belomoina N.M., Rusanov A.L.* // *Russ. J. Electrochem.* 1996. V. 32. № 2. P. 151.
22. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H., Randolph N., Gordon L.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 145. № 5. P. 1677.
23. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H., Nelson G.L.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2000. V. 67. P. 335.
24. *Bulycheva E.G., Belomoina N.M., Vasiliev V.G., Elmanovich I.V., Wasserman L.A., Hsu S.L.-C., Cheng P.-Y.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2016. V. 471. P. 190.
25. *Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Papkov V.S.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2014. V. 458. P. 149.
26. *Zhou W.L., Wan M.X., Lu F.C.* // *Polymer.* 1994. V. 35. Iss. 14. P. 2977.
27. *Gong F.X., Li N.W., Zhang S.B.* // *Polymer.* 2009. V. 50. Iss. 25. P. 6001.
28. *Linkous C.A., Anderson H.R., Kopitzke R.W., Nelson G.L.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1998. V. 23. Iss. 7. P. 525.
29. *Hergenrother P.M., Levne H.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1967. V. 5. № 6. P. 1453.
30. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 7. С. 1450.
31. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1983. Т. 25. № 5. С. 353.
32. *Карякин Н.В., Рабинович И.Б., Сапожников В.П., Камелева Г.П., Кронгауз Е.С., Коршак В.В., Травникова А.П.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1977. Т. 19. № 6. С. 457.
33. *Rusanov A.L., Dobrovolsky Yu.A., Gerasimova E.V., Belomoina N.M., Bulycheva E.G.* // *Unique Properties of Polymers and Composites: Pure and Applied Science Today and Tomorrow* / Eds. by Y.N. Bubnov, V.A. Vasnev, A.A. Askaskii, G.E. Zaikov. Hauppauge; New York: Nova Publishers, 2012. P. 83. V. 2.
34. *Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Nikitin L.N., Bruma M.* // *Dokl. Chem.* 2012. V. 446. Part 2. P. 201.
35. *Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Nikitin L.N., Vasil'ev V.G., Elmanovich I.V., Bruma M.* // *J. Supercritical Fluids.* 2016. V. 113. P. 166.
36. *Fujimoto C.H., Hickner M.A., Cornelius C.J., Loy D.A.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 5010.
37. *Harrison W.L., Wang F., Mechat J.B., Bhanu V.A., Hill M., Kim Y.S., McGrath J.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 2264.
38. *Miyatake K., Hay A.S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 3211.
39. *Smirnova N.N., Markin A.V., Samosudova Ya.S., Vykova T.A., Shifrina Z.B., Serkova E.S., Kuchkina N.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. Iss. 2. P. 226.
40. *Волощук К.А., Цейтлин Г.М., Блюменфельд А.Б., Забельников Н.С., Атрушкевич А.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 2. С. 295.
41. *Ukshe E.A., Bukun N.G.* // *Sov. Electrochem.* 1990. V. 26. № 11. P. 1221.
42. *Bukun N.G., Ukshe A.E., Ukshe E.A.* // *Sov. Electrochem.* 1993. V. 29. № 1. P. 110.
43. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987.