



УДК 544.23.023:544.6.018.42-16

© 2011

Т. Б. Желтоножская, Е. М. Шембель, Л. Р. Куницкая,
С. А. Беркова, И. М. Максюта, Ю. П. Гомза

**Наноструктурированные триблок-сополимеры,
образующие интрамолекулярные поликомплексы,
как ионпроводящие матрицы для солнечных элементов
и литиевых батарей**

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. В. Шевченко)

*Методами ^1H ЯМР, ДСК, WAXS, SAXS та імпедансної спектроскопії встановлено аморфну масово-фрактальну структуру і високу іонну провідність триблок-кополімерів ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА, що включають поліетиленоксид і поліакриламід, а також їх композицій з KJ/J_2 й LiPF_6 . Показано значну роль взаємодії блоків і пористої структури у забезпеченні високої провідності кополімерів.*

Твердые полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида (ПЭО) широко используют в электрохимических источниках тока: солнечных элементах с высокочувствительными красителями, твердых литиевых батареях, органических солнечных элементах [1–3]. Кристаллизация ПЭО резко снижает подвижность его сегментов и уменьшает проводимость полимерной матрицы. Поэтому, чтобы повысить проводимость ПЭО-содержащих электролитов и снизить или устранить явление кристаллизации предпринимали значительные усилия: 1) добавляли соли щелочных металлов с объемными противоионами [1, 4]; 2) модифицировали концы ПЭО [2]; 3) вводили в его цепи другие сомомеры [1–2]; 4) наполняли ПЭО-содержащие электролиты аморфными олигомерами [2] или наночастицами [1, 2]; 5) включали ПЭО в блок- и привитые сополимеры с аморфными полимерными компонентами [3]; 6) сшивали цепочки ПЭО [5].

Еще один путь получения твердых полимерных электролитов с подавлением кристаллизации ПЭО состоит в использовании интермолекулярных поликомплексов (ИнтерПК) с участием ПЭО и протондонорных полимеров, которые образуются за счет кооператив-

ных водородных связей [6]. Аморфная структура таких ИнтраПК и их высокая способность связывать ионы, органические вещества и коллоидные частицы хорошо известны [7]. Вместе с тем известен и их недостаток: возможность распада на отдельные компоненты под действием внешних факторов или сильных конкурентов, разрушающих систему Н-связей. Это ухудшает формирование и эксплуатацию многокомпонентных твердых электролитов, включающих ИнтраПК.

Более перспективны в этом плане ПЭО-содержащие ИнтраПК [8], обладающие свойствами блок-сополимеров и ИнтраПК. Взаимодействующие компоненты связаны в ИнтраПК также ковалентной связью, поэтому они более устойчивы в конкурентных процессах, сопровождающих образование многокомпонентных полимерных электролитов. В последние годы интерес к ПЭО-содержащим ИнтраПК возрос [8], однако детальные исследования их ионной проводимости совместно с блочной структурой в литературе отсутствуют.

Данная работа посвящена изучению структуры и ионной проводимости триблок-сополимеров (ТБС) ПАА-*b*-ПЭО-*b*-ПАА, включающих полиакриламид и образующих ИнтраПК, а также многокомпонентных систем на их основе. Было показано [9], что благодаря длинным аморфным цепям ПАА и образованию ИнтраПК структура ТБС была аморфной и при высокой длине блока ПЭО (до $M_v \sim 40$ кДа). Этот факт, а также данные по связыванию атомами кислорода ПЭО [1–5] и амидными группами ПАА [10] различных ионов определили использование ТБС и их композиций для создания твердых электролитов. Электролит для солнечных элементов допировали редокс-парой KJ/J_2 (ее используют для восстановления свойств красителя [2]), а электролит для литиевых батарей — солью лития ($LiPF_6$).

Экспериментальная часть. В синтезе ТБС использовали полиэтиленгликоль с $M_v = 14$ (ПЭГ-1) и 35 кДа (ПЭГ-2) фирмы “Merck” (Германия), акриламид (АА) от “Reanal” (Венгрия) и церийаммонийнитрат (инициатор) фирмы “Aldrich” (США).

Синтез ТБС проводили в деионизированной воде методом радикальной блок-сополимеризации с участием макробирадикалов ПЭО, образующихся в результате окислительно-восстановительной реакции концевых гидроксильных групп ПЭГ с ионами Ce^{IV} [8]. Использовали концентрацию $[AA] = 1$ моль \cdot дм⁻³ и мольное соотношение $[Ce^{IV}]/[ПЭГ] = 2$. Смесь перемешивали в инертной атмосфере при 20 °С в течение 24 ч. Сополимеры переосаждали ацетоном, растворяли в воде и лиофильно сушили.

Молекулярные параметры ТБС (табл. 1) определяли методом ЯМР при 20 °С, используя ЯМР спектрометр Mercury-400 фирмы “Varian” (США) [11].

Структуру ТБС в блоке изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), широкоугольного (WAXS) и малоугольного (SAXS) рассеяния рентгеновского излучения. В ДСК исследованиях использовали микрокалориметр ДСК-210 и термоана-

Таблица 1. Молекулярные параметры триблок-сополимеров

Сополимер	$M_{vПЭО}$, кДа	$M_{ПAA}$ *, кДа	$M_{ТБС}$ **, кДа	$w_{ПЭО}$ ***, %
ТБС-1	14	266	545	2,6
ТБС-2	35	1095	2225	1,6
ТБС-3	35	1823	3681	1,0

*Молекулярная масса ПАА по данным ¹Н ЯМР: $M_{ПAA} = \frac{2 \cdot M_{0ПAA} \cdot M_{ПЭО} \cdot A_{ПAA}}{M_{0ПЭО} \cdot A_{ПЭО}}$, где $M_{0ПЭО}$ и $M_{0ПAA}$ — молекулярная масса звеньев ПЭО и ПАА; $M_{ПЭО}$ — молекулярная масса блока ПЭО; $A_{ПAA}$ и $A_{ПЭО}$ — интенсивности сигналов протонов метиленовых групп в цепях ПАА и ПЭО; ** молекулярная масса триблок-сополимера: $M_{ТБС} = M_{ПЭО} + 2M_{ПAA}$; *** массовая доля ПЭО в триблок-сополимере.

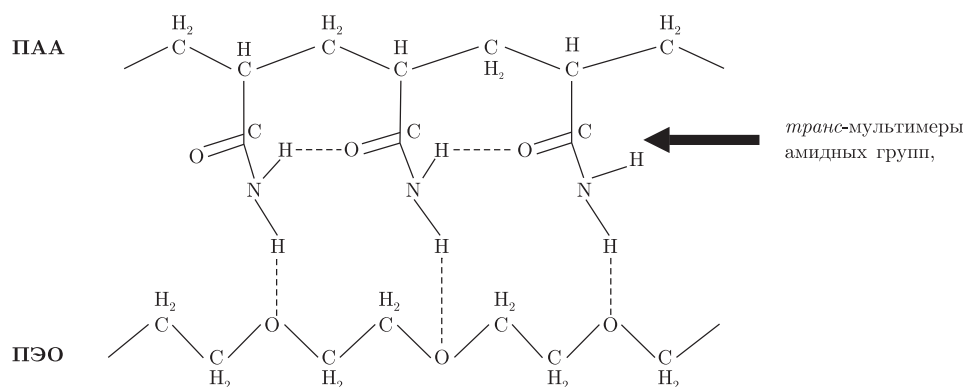
лизатор 1090 фирмы “Du Pont” (США). Зависимости удельной теплоемкости (C_p) от температуры получали, нагревая с образцами кристалл сапфира [9]. Тщательно высушенные образцы ТБС (~10 мг) помещали в открытые капсулы, охлаждадали жидким азотом и нагревали со скоростью 16 К·мин⁻¹.

WAXS профили получали, используя рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0, генератор ИРИС-М7 и сцинтилляционный детектор. Пленки ТБС отливали на тефлоне и сушили в вакуумном шкафу. Для измерений набирали стопку пленок ~1 мм. Интенсивность рассеяния монокроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,154$ нм) измеряли в области углов $\theta = 3\text{--}40^\circ$. Дифрактограммы приводили к равным интенсивностям первичного пучка и равным значениям рассеивающего объема [12].

Профили SAXS измеряли в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода. Измерения проводили сцинтилляционным детектором в диапазоне $\theta = 0,03\text{--}4,0^\circ$, который соответствует значениям волнового вектора $q = 0,022\text{--}2,86$ нм⁻¹ (где $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$). Это позволило изучать микрогетерогенные образования с размерами $d \sim 2\pi/q$ от 2 до 280 нм. Профили SAXS нормировали с помощью программ FFSAXS [13] и эталонного образца из лаборатории профессора Кратки.

Удельную ионную проводимость (σ) пленок чистых ТБС и их композиций с парой KJ/J_2 , солью LiPF_6 и пластификатором — этиленгликолем (ЭГ) определяли методом импедансной спектроскопии [14]. Пленки отливали на тефлоне и сушили в вакуумном шкафу. Измерения проводили в ячейке с Pt-электродами при 20 °С в области частот 0,001–100 кГц на приборе Voltalab (США) с программой Voltalab Master. Использовали три методики: **А** — сухую пленку размещали в ячейке между сухими электродами; **В** — сухую пленку размещали в ячейке между влажными электродами; **С** — сухую пленку зажимали влажными электродами без ячейки.

Результаты и их обсуждение. По данным FTIR спектроскопии [15], в пленках ТБС существует целая система Н-связей между блоками ПЭО и ПАА:



а также и между сегментами ПАА (*цис-транс*-мультимеры амидных групп), которая стабилизирует структуру ТБС. Изучение структуры ТБС-1, -2 с растущей длиной блоков ПЭО и ПАА проводили вначале методом ДСК (рис. 1). ДСК термограммы содержали интенсивный пик испарения воды и один переход стеклования; его параметры приведены в табл. 2. Эти данные указывают на полную совместимость полимерных компонентов и отсутствие кристаллических областей ПЭО в структуре ТБС. Отсюда, аморфную структуру ТБС-1, -2 можно представить как матрицу ПАА, в которой распределены области с Н-связанными сегментами ПЭО и ПАА.

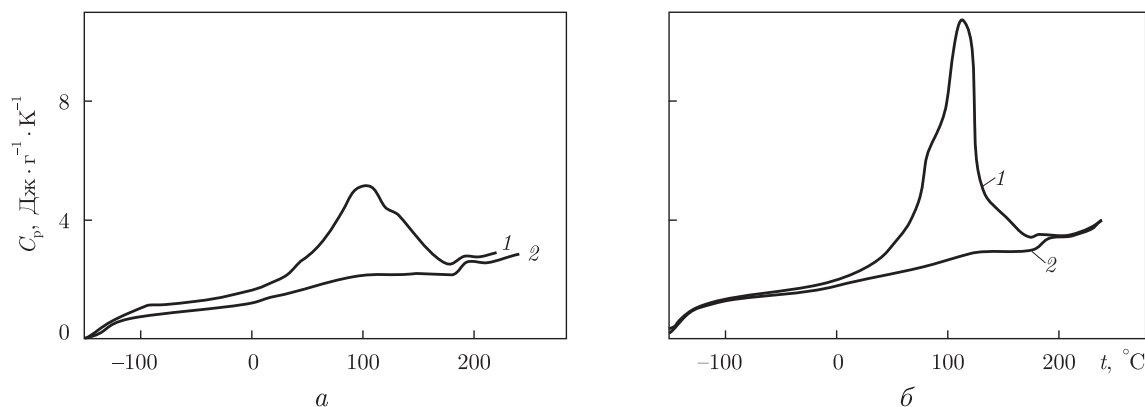


Рис. 1. ДСК термограммы (1-й — 1 и 2-й — 2 сканы) для ТБС-1 (а) и ТБС-2 (б). Скорость нагревания — $16 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$

Используя значения t_c и ΔC_p для ПЭГ ($t_{c1} = -57 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta C_{p1} = 0,25 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) и ПАА ($t_{c2} = 190,9 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta C_{p2} = 0,55 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [10], а также массовые доли w_1 и w_2 блоков в ТБК, проводили t_c -композиционный анализ по формуле Кочмана–Караца, выведенной для совместимых смесей со специфическими взаимодействиями [6]:

$$\ln\left(\frac{t_c^*}{t_{c1}}\right) = \frac{w_2 \Delta C_{p2} \ln(t_{c2}/t_{c1})}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}. \quad (1)$$

Значения $t_c^* = 186,8$ и $188,3 \text{ }^\circ\text{C}$, рассчитанные для 2-х смесей ПЭО + ПАА с теми же составами, что и в ТБК-1, -2, находятся в хорошем согласии со значениями t_c , найденными для этих сополимеров экспериментально (см. табл. 2). Это подтверждает высокую совместимость полимерных блоков и однородность аморфной структуры ТБС в масштабе до 20–40 нм, который обеспечивают ДСК исследования [6].

Структура ТБС на ближнем и супрамолекулярном уровнях была также изучена методами WAXS и SAXS. Полученные профили для образца ТБС-2 показаны на рис. 2. Данные для двух других образцов аналогичны. На WAXS профилях ТБС-2 (рис. 2, а) видны два перекрывающихся диффузных максимума, которые говорят о наличии в аморфной структуре сополимера двух систем плоскостей паракристаллической решетки [10]. Максимум при $\theta \sim 15^\circ$ меньшей интенсивности отражает боковую периодичность в расположении цепей ПАА (ПЕО), а максимум при $\theta = 22,1^\circ$ большей интенсивности — периодичность в расположении Н-связанных *цис*-димеров в структурах *цис-транс*-мультимеров амидных групп [8, 15].

SAXS профили ТБС (пример б на рис. 2) показывают падение интенсивности рассеяния в зависимости от q без появления пиков или диффузных максимумов, что говорит об отсутствии периодичности в расположении структурных элементов сополимеров на супрамолекулярном уровне. Но самое важное, что аморфная структура ТБС имеет пористый

Таблица 2. Характеристики переходов стеклования в структуре сополимеров

Сополимер	Скан	t_c^* , $^\circ\text{C}$	Δt_c^{**} , $^\circ\text{C}$	ΔC_p^{***} , $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ТБС-1	2-й	188,7	5,4	0,47
ТБС-2	2-й	185,9	5,2	0,57

*Температура стеклования; ** температурная область перехода стеклования; *** скачок удельной теплоемкости.

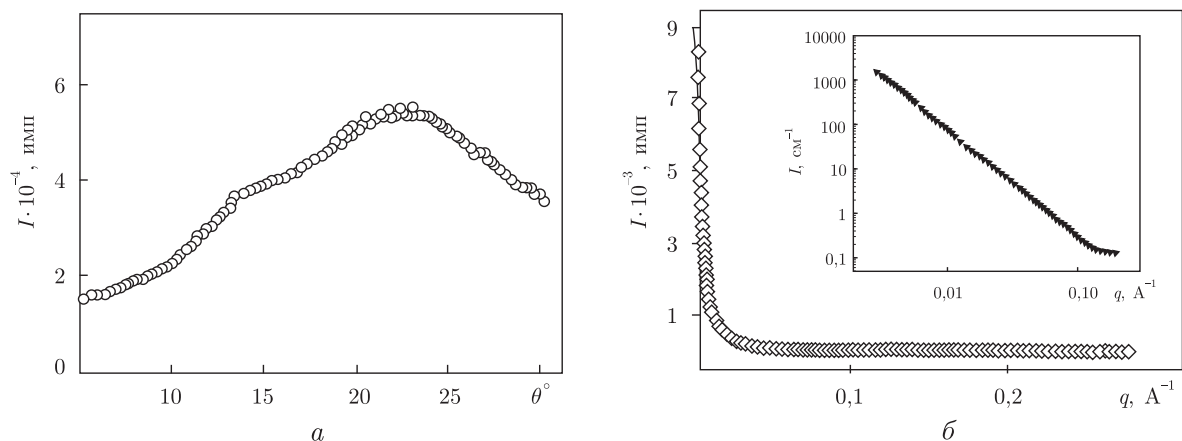


Рис. 2. Зависимость интенсивности широкоугольного (а) и малоугольного (б) рассеяния рентгеновского излучения образцом ТБС-2 от угла рассеяния (а) и волнового вектора (б).
Врезка: профиль малоугольного рассеяния (SAXS) в двойных логарифмических координатах

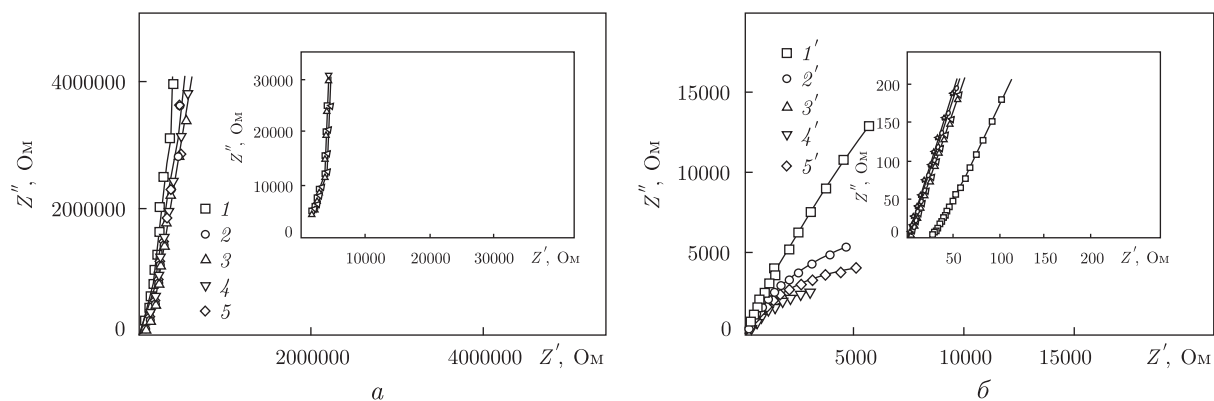


Рис. 3. Зависимости мнимой (Z'') и действительной (Z') частей комплексного импеданса в области больших и малых частот, измеренные методом **A** (а) и **B** (б) для ТБС-2 (1, 1') и композиций с КJ/J₂ при [ТБС]/[КJ] = 59,5 (2, 2'), 29,6 (3, 3') 19,7 (4, 4') и 14,8 осн.-моль · моль⁻¹ (5, 5'). Молярное соотношение [КJ]/[J₂] = 1,83 = const; $t = 20$ °С. Зависимости $Z'' = f(Z')$, измеренные методом **C**, аналогичны показанным на рис. б

характер, о чем свидетельствуют профили SAXS в двойных логарифмических координатах (график б (*врезка*) на рис. 2). Линейная зависимость $\log I$ от $\log q$, соответствующая степенному закону рассеяния Порода ($I \approx q^{-D_f}$) [13], сохраняется практически во всей изученной области значений q . Параметр D_f , равный абсолютному значению тангенса угла наклона этой прямой, составляет 2,4 для ТБС-1, -2. Значение $D_f < 3$ говорит о наличии пористой массово-фрактальной организации структуры ТБС, элементами которой являются массово-фрактальные кластеры с фрактальным размером $D_f = 2,4$ [13]. Причиной образования пористой структуры в пленках ТБС является высокая гидрофильность ПЭО и ПАА, каждое звено которых способно связывать по 2 и 4 молекулы воды соответственно.

Спектры комплексного импеданса (диаграммы Найквиста) для ТБС-2 и его композиций с КJ/J₂ при различном содержании электролита представлены на рис. 3. Объемное сопротивление пленок при бесконечно высокой частоте определяли путем экстраполяции данных

к оси абсцисс, как принято для полимерных электролитов [14]. Величину σ рассчитывали по уравнению [4]:

$$\sigma = \frac{l}{RS}, \quad (2)$$

где l — толщина пленки; S — площадь электродов; R — объемное сопротивление пленки. Как видно из рис. 3, даже сухая пленка чистого ТБС-2 показывает высокую ионную проводимость. Это объясняется, во-первых, высокой гидрофильностью блоков (по данным ДТГА, тщательно высушенные пленки ТБС содержат $\sim 10\%$ влаги). Далее, благодаря взаимодействию с ПАА цепи ПЭО не кристаллизуются, что сохраняет их подвижность и повышает проводимость. Наконец, пористая массово-фрактальная структура обеспечивает свободный транспорт ионов (имеющихся в воде и, возможно, в самом ТБС после синтеза) через пленки в электрическом поле.

Введение пары КJ/J₂ увеличивает проводимость пленок ТБС на 10–24%, что зависит от концентрации электролита (табл. 3, режим **A**). Но наибольшие эффекты наблюдаются при испытании пленок в режимах **B** и **C**, когда они поглощают влагу и набухают (см. табл. 3). Действительно, проводимость набухшей пленки ТБС-2 растет на 2 порядка по сравнению с сухой. Дополнительный рост σ более чем на порядок достигается в набухших пленках с электролитом; при этом наилучший результат составляет $\sigma = 9,4 \cdot 10^{-3}$ См · см⁻¹. Поскольку увеличение содержания электролита мало влияло на проводимость пленок ТБС (см. табл. 3), открылась перспектива снижения его концентрации в пленках при сохранении их высокой ионной проводимости.

Во второй серии экспериментов тестировали пленки ТБС-3, допированные солью лития (табл. 4). Для повышения подвижности полимерных сегментов в двух случаях вводили также пластификатор — этиленгликоль (ЭГ): 1% по массе относительно ТБС (см. табл. 4).

Таблица 3. Ионная проводимость триблок-сополимера, допированного КJ/J₂

Номер образца	Система	[ПЭО]/[КJ], осн.-моль × × моль ⁻¹	[ТБС]/[КJ], осн.-моль × × моль ⁻¹	Методика	l^* , мкм	R^{**} , Ом	σ^{***} , См · см ⁻¹
1	ТБС-2	—	—	A	90	2000	$2,9 \cdot 10^{-6}$
				B	160	26	$4,0 \cdot 10^{-4}$
				C		27	$3,8 \cdot 10^{-4}$
2	ТБС-2+КJ/J ₂	1,5	59,5	A	100	2000	$3,2 \cdot 10^{-6}$
				B	130	1	$8,4 \cdot 10^{-3}$
				C		0,9	$9,4 \cdot 10^{-3}$
3	ТБС-2+КJ/J ₂	0,8	29,6	A	100	1800	$3,6 \cdot 10^{-6}$
				B	140	1,5	$6,1 \cdot 10^{-3}$
				C		1,6	$5,7 \cdot 10^{-3}$
4	ТБС-2+КJ/J ₂	0,5	19,7	A	110	2000	$3,6 \cdot 10^{-6}$
				B	100	1,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
				C		1,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
5	ТБС-2+КJ/J ₂	0,4	14,8	A	90	2000	$2,9 \cdot 10^{-6}$
				B	110	0,9	$8,0 \cdot 10^{-3}$
				C		0,8	$8,9 \cdot 10^{-3}$

*Толщина полимерной пленки между электродами; ** объемное сопротивление; *** удельная ионная проводимость.

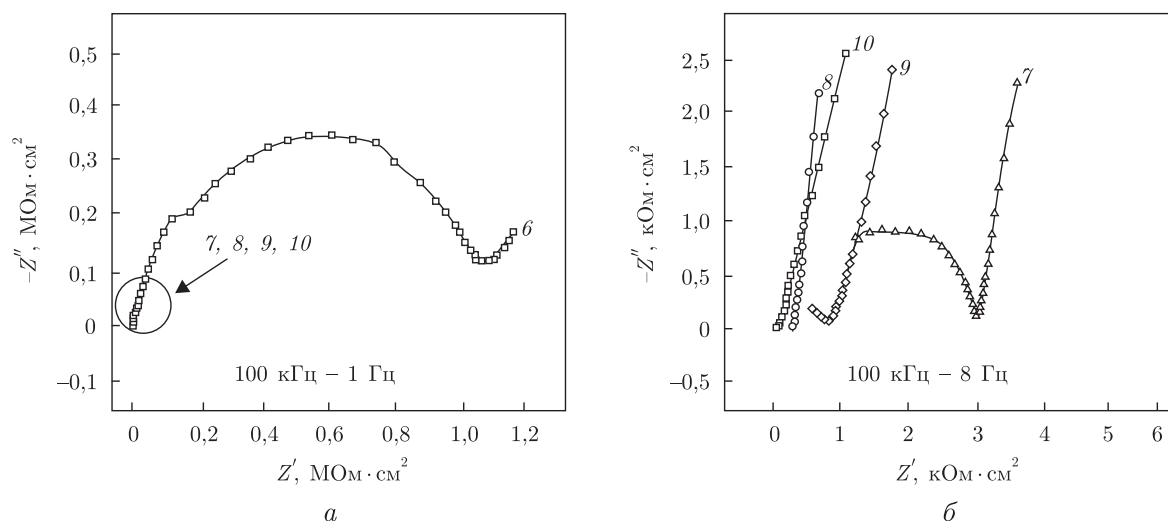


Рис. 4. Зависимости мнимой (Z'') и действительной (Z') частей комплексного импеданса для композиций: a — ТБС-3 + LiPF_6 (6); b — ТБС-3 + LiPF_6 (7, 8) и ТБС-3 + LiPF_6 + ЭГ (9, 10) при $[\text{ТБС}]/[\text{LiPF}_6] = 10,0$ (6, 9), 5,7 (7) и 4,0 осн.-моль \cdot моль $^{-1}$ (8, 10). Соотношение $[\text{ЭГ}]/[\text{ТБС}] = 0,01 = \text{const}$; $t = 20$ °С

При этом эластичность пленок заметно росла. Величину σ измеряли, как и ранее, методом импедансной спектроскопии, используя режим **A**. Полученные спектры комплексного импеданса представлены на рис. 4. Объемное сопротивление пленок определяли из них одним или двумя способами: 1) путем линейной экстраполяции (ЛЭ) данных к оси абсцисс в области больших частот; 2) экстраполяцией к оси абсцисс высокочастотных полуциклов (ЭП), имеющих на некоторых спектрах (см. рис. 4) [14]. Отметим закономерный рост проводимости пленок с ростом содержания LiPF_6 , что связано с увеличением концентрации носителей заряда и пластифицирующего действия соли на структуру ТБС-3 (эффект пластификации ПЭО-содержащих блок-сополимеров солями Li^+ хорошо известен [3]). Введение ЭГ дополнительно увеличивает подвижность полимерных сегментов и повышает проводимость пленок (см. табл. 4). Наибольший эффект, достигнутый при допировании пленок LiPF_6 совместно с ЭГ, составил $\sigma = 1,53 \cdot 10^{-4}$ См \cdot см $^{-1}$ при 20 °С.

Зависимость величины σ от химической природы, молекулярных параметров и структуры полимеров, химической природы и концентрации электролитов и/или других добавок, а также от условий формирования и тестирования полимерных композитов не позволяет детально сравнивать проводимость в различных системах. Поэтому для иллюстрации уров-

Таблица 4. Ионная проводимость триблок-сополимера, допированного солью Li

Номер образца	Система	$[\text{ПЭО}]/[\text{LiPF}_6]$, осн.-моль \cdot моль $^{-1}$	$[\text{ТБС}]/[\text{LiPF}_6]$, осн.-моль \cdot моль $^{-1}$	l^* , мкм	Метод расчета	σ , См \cdot см $^{-1}$
6	ТБС-3+ LiPF_6	0,15	10,0	100	ЛЭ	$7,52 \cdot 10^{-6}$
7	ТБС-3+ LiPF_6	0,09	5,7	125	ЭП	$1,43 \cdot 10^{-5}$
8	ТБС-3+ LiPF_6	0,06	4,0	109	ЛЭ	$1,74 \cdot 10^{-5}$
					ЭП	$1,93 \cdot 10^{-5}$
9	ТБС-3+ LiPF_6 +ЭГ	0,15	10,0	161	ЛЭ	$8,67 \cdot 10^{-6}$
					ЭП	$2,22 \cdot 10^{-5}$
10	ТБС-3+ LiPF_6 +ЭГ	0,06	4,0	170	ЛЭ	$1,53 \cdot 10^{-4}$

ня проводимости пленок ТБС приведем только три наибольших значения σ , достигнутых в системах: аморфный стехиометрический ИнтерПК(ПМАК + ПЭГ)/LiClO₄ при соотношении 8,1 осн.-моль(ПМАК+ПЭГ)/мольLiClO₄ ($\sigma = 1,2 \cdot 10^{-6}$ См · см⁻¹ при 25 °С) [6], частично-кристаллический сшитый ПЭО/LiClO₄ ($\sigma \approx 1 \cdot 10^{-5}$ См · см⁻¹ при 30 °С) [5] и частично-кристаллический мультиблок-сополимер [ПЭО-*b*-ППО]_n мольного состава 95/5%/LiClO₄ ($\sigma = 5,8 \cdot 10^{-4}$ См · см⁻¹ при 25 °С) [3].

Таким образом нами выделены ключевые структурные факторы, определяющие высокую ионную проводимость чистых и допированных электролитами пленок ТБС при низкой температуре: 1) существование системы Н-связей между ПЭО и ПАА, благодаря которой цепи ПЭО теряют способность кристаллизоваться; 2) однородное распределение областей с Н-связанными сегментами компонентов в структуре сополимеров; 3) пористая массо-фрактальная организация структуры, обеспечивающая свободный и быстрый транспорт ионов электролита через пленки.

1. Gray F. M. Polymer Electrolytes. – Cambridge, London: The Royal Society of Chemistry Monographs, 1997. – 374 p.
2. Kang M.-S., Kim Y. J., Won J., Kang Y. S. Roles of terminal groups of oligomer electrolytes in determining photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells // Chem. Commun. – 2005. – P. 2686–2688.
3. Xie H.-Q., Xie D. Molecular design, synthesis and properties of block and graft copolymers containing polyoxyethylene segments // Prog. Polym. Sci. – 1999. – **24**. – P. 275–313.
4. Appetecchi G. B., Henderson W., Villano P. et al. PEO-LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ polymer electrolytes. 1. XRD, DSC, and ionic conductivity characterization // J. Electrochem. Soc. – 2001. – **148**. – P. A1171-A1178.
5. Ogata N. Ion-conducting polymers // J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev. – 2002. – **C42**. – P. 399–439.
6. Tsuchida E., Ohno H., Tsunemi K., Kobayashi N. Lithium ionic conduction in poly(methacrylic acid)-poly(ethylene oxide) complex containing lithium perchlorate // Solid State Ionics. – 1983. – **11**. – P. 227–233.
7. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding // Adv. Polym. Sci. – 1999. – **146**. – P. 121–196.
8. Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Momot L. Intramolecular polycomplexes in block and graft copolymers // Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes: Formation, Structure and Applications. – Singapore: World Scientific, 2009. – Ch. 5. – P. 85–153.
9. Fedorchuk S. V., Zheltonozhskaya T. B., Permyakova N. M. et al. Structural peculiarities of triblock copolymers containing poly(ethylene oxide) and polyacrylamide // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – **497**. – P. 268–281.
10. Baron M. H., Fillaux F. Vibrational spectra and structure of N-methylacetamide in some solid complexes with neutral salts // Can. J. Chem. – 1985. – **63**. – P. 1473–1476.
11. Желтоножська Т. Б., Недашківська В. В., Федорчук С. В. та ін. Міцелярні наноконтейнери на основі блок-кополімерів з хімічно комплементарними компонентами для токсичних нерозчинних у воді лікарських субстанцій // Доп. НАН України. – 2011. – № 6. – С. 143–150.
12. Лупатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
13. Шпак А. П., Шилов В. В., Шилова О. А., Куницкий Ю. А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Ч. 2. – Киев, 2004. – 112 с.
14. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. 2-nd ed. – New York: Wiley, 2005. – 435 p.
15. Permyakova N. M., Zheltonozhskaya T. B., Shilov V. V. et al. Structure of triblock-copolymers based on poly(ethylene oxide) and poly(acrylamide) with central blocks of varying lengths // Theor. Exper. Chem. – 2005. – **41**, No 6. – P. 382–388.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Лабораторія хімічних джерел струму
УГХТУ, Дніпропетровськ
Інститут хімії високомолекулярних
сполучень НАН України, Київ

Поступило в редакцію 04.03.2011

T. B. Zheltonozhskaya, E. M. Shembel, L. R. Kunitskaya, S. A. Berkova,
I. M. Maksuta, Yu. P. Gomza

**Nanostructured triblock copolymers forming intramolecular
polycomplexes as ion-conducting matrices for solar cells and lithium
batteries**

The amorphous mass-fractal structure and the high ionic conductivity of PAAm-b-PEO-b-PAAm triblock copolymers containing poly(ethylene oxide) and polyacrylamide, as well as their compositions with KJ/J_2 and LiPF_6 , are established using ^1H NMR, DSC, WAXS, SAXS, and impedance spectroscopy. A significant role of the block interactions and a porous structure in the ensuring of a high copolymer conductivity is shown.