

бавки на термические свойства динамического термоэластопласта методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа // Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 50, № 4. – С. 85–89.

УДК 544.6.018.47-036.5

Д. В. Ежов, магистрант;  
В. В. Климов, доц., канд. хим. наук;  
А. Н. Гайдадин, доц., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

### **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

На протяжении многих лет человечество использовало аккумуляторы на основе жидких электролитов, представляющих собой растворы солей в органических и неорганических растворителях. Такие изделия отличаются хорошей ёмкостью и проводимостью, в связи с чем они долго не имели альтернативы. Однако с 80-х годов XX века стали изучаться твёрдые полимерные электролиты (ТПЭ), состоящие из полимерной матрицы и соли-генератора иона, и практически не имеющие растворителя. Позднее началось изучение гель-полимерных электролитов (ГПЭ), отличающихся от ТПЭ присутствием растворителя [1].

Преимущество полимерных электролитов перед классическими жидкими заключается в повышенной пожаробезопасности, экологичности, допустимости эксплуатации при повышенных температурах (свыше 70°C), а также возможности создавать аккумуляторы любых размеров и форм, благодаря тому, что полимерные электролиты представляют собой плёночные материалы. ТПЭ отличаются высокой механической прочностью, однако обладают сравнительно низкой проводимостью при комнатной температуре, и хороши только при повышенных температурах. В свою очередь ГПЭ при худшей механической прочности, чем у ТПЭ, имеют более высокую при комнатной температуре проводимость порядка  $10^{-3}$  См/см.

Чтобы решить проблемы каждого из типов полимерных электролитов, было предложено создавать полимерные электролиты на основе ТПЭ или ГПЭ, используя ни один, а два полимера в качестве матрицы, как описывается, например, в статье [2]. Предполагается, что на границе разделов фаз двух полимеров образуется область с повышенным содержанием соли, которая увеличивает ионную проводи-

мость электролита. При создании полимерных электролитов из пары полимеров важно учитывать их совместимость, чтобы избежать потерь проводимости, ухудшения механической прочности и других негативных последствий. Обычно прогнозирование совместимости проводят с помощью методов, использующих сравнение параметров совместимости/растворимости (параметры Гильдебранда), причём многие способы прогнозирования основаны на теории Флори-Хаггинса и её модификациях [3]. Одним из довольно точных методов прогноза совместимости является метод Аскадского [4], основанный на расчёте разности параметров растворимости полимеров.

Также большую роль в прогнозировании совместимости играет оценка изменения энергии Гиббса в зависимости от соотношения полимеров в диапазоне между температурами стеклования и деструкции, что проводилось в нашей предыдущей работе для пары поливинилиденфторид (ПВДФ) – сополимер бутадиена с акрилонитрилом (БНАК) [5], по результатам которой было сделано предположение о совместимости изучаемой полимерной пары.

В данной работе была произведена попытка подтвердить результаты наших прошлых исследований с помощью квантовохимического анализа в программном пакете HyperChem 8.0. Для проведения анализа в первую очередь осуществлялось построение структурных моделей ПВДФ и БНАК в двух отдельных файлах, а также построение пары полимеров в третьем файле. Структурные формулы ПВДФ и БНАК представлены на рисунке 1.

После построения моделей осуществлялась геометрическая оптимизация молекул с помощью полуэмпирического метода. Данная группа методов решает уравнение Шрёдингера для атомов и молекул с использованием упрощений и приближений, а также некоторых параметров, полученных экспериментально. Использование экспериментальных параметров исключает необходимость расчёта некоторых величин и корректирует ошибки, связанные с использованием приближений.

В качестве полуэмпирического метода был выбран метод PM3. Он позволяет вычислять электронную структуру, рассчитывать полную энергию и теплоты образования, а также оптимизировать геометрию молекул. Отличается от других полуэмпирических методов наиболее точными значениями экспериментальных параметров за счёт сравнения большего числа и вида экспериментов с результатами расчётов.

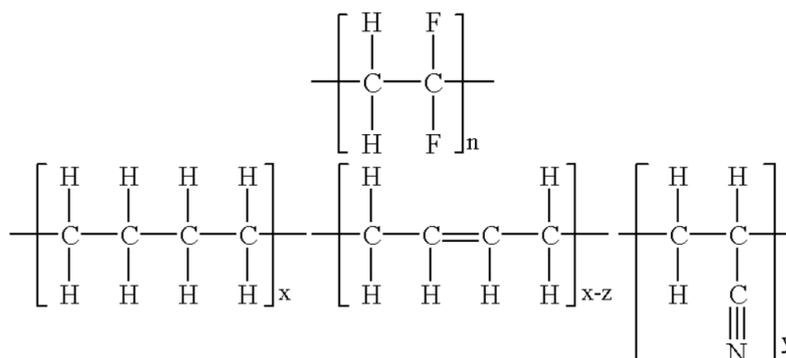


Рисунок 1 – Структурные формулы ПВДФ и БНАК

В результате проведённой геометрической оптимизации полуэмпирическим методом PM3 был получен ряд, рассчитанных программой, физических величин полимеров и их пары. Так, для ПВДФ значение полной энергии составило минус 848693 ккал/моль, для БНАК это минус 238543 ккал/моль. При расчёте полимерной пары значение полной энергии заняло промежуточное значение и составило минус 545077 ккал/моль, что подтверждает предположение о совместимости данной пары полимеров, построенное ранее при расчёте по методу Аскадского.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ярмоленко О. В. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хамтуллина // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2010. – № 3. – С. 59–76.
2. Zhu Y. A. trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi // *Journal of Materials Chemistry*, 2013. – Vol. 26. – P. 7790–7797.
3. Аскадский А. А. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацевич, М. Н. Попова // *Высокомолекулярные соединения*, 2015. – Т. 57. – С. 162–175.
4. Аскадский А. А. Введение в физикохимию полимеров / А.А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
5. Завидов О. В., Иванов И. Д., Ежов Д. В. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов // *Химическая технология и техника: материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием)*. – Минск: БГТУ, 2023. – 401 с.