

УДК 678.01: 678.664: 678.84

В.В. Шевченко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, Н.С. Клименко**СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНМОЧЕВИННЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

Синтезированы протонпроводящие органо-неорганические пленочные полимерные электролиты (ППМ) золь–гель методом на основе смеси уретанмочевинных мономерного и олигомерных соединений, содержащих в своем составе сульфокислотные группы и оксиэтиленовые фрагменты. Проводимость полученных ППМ составляет 10^{-6} – 10^{-5} См/см при температурах 60–100 °С в атмосфере сухого азота, а при увлажнении возрастает на 2–3 порядка. Температурные зависимости протонной проводимости ППМ в “аррениусовских” координатах имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Таммана–Фальчера, связывающего механизм протонного переноса с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых цепей.

ВВЕДЕНИЕ. Топливные элементы (ТЭ), в которых применяются пленочные протонпроводящие полимерные электролиты (мембраны) (ППМ), нашли широкое применение в качестве источников энергии в различных устройствах [1–4]. К настоящему времени наиболее высокими эксплуатационными характеристиками обладают ППМ на основе сульфосодержащих перфторированных полимеров (типа Nafion) [3, 4]. Условием функционирования таких мембран является их увлажнение, что лимитирует температуру эксплуатации ТЭ до 100 °С. В то же время дальнейшее повышение эффективности работы ТЭ связано с возможностью их функционирования в температурном интервале 100–200 °С в условиях низкой относительной влажности или ее отсутствия [1–5].

Одним из путей решения этой проблемы является создание наноструктурированных органо-неорганических ППМ золь–гель методом [6, 7]. Протонодонорная функция (как правило, сульфокислотная группа) в таких системах либо ковалентно связана с органической составляющей системы (в частности, входит в состав исходного мономерного прекурсора, участвующего в формировании неорганической составляющей [8, 9], или полимера при формировании взаимопроникающей сетки [6, 7, 10]), либо вносится в виде допантов органической или неорганической природы [11, 12]. При использовании органической составляющей на основе не содержащих протонодоноров олигомерных прекурсоров, как правило, на основе простых алифатических эфиров, их роль сводится, прежде всего, к обеспечению пленкообразу-

ющих свойств системы [11, 12]. В то же время применение в синтезе ППМ таких олигоэфиров, как олигооксиэтиленгликоли открывает возможность осуществления протонной проводимости в безводных условиях [13–17]. К настоящему времени такое сочетание реализовано только в случае допирования олигооксиэтиленсодержащих органо-неорганических пленочных мембран протонодонорами неорганической (фосфорвольфрамовая кислота) [11] и органической (додецилбензолсульфокислота) [12] природы, а также гелеобразных олигооксиэтиленсодержащих органо-неорганических систем, в состав которых входит α -метил- ω -олигооксиэтиленгликольсульфокислота [15–17, 20, 21].

Нами развиваются направления синтеза органо-неорганических ППМ с олигооксиэтиленовыми уретансодержащими фрагментами, сочетающих в себе указанные выше двойственные функции, протонодонорная сульфокислотная группа которых связана ковалентно с органической составляющей полимерной матрицы [18]. Кроме того, разрабатываются подходы к синтезу протонодонорных допантов — сульфокислотсодержащих сегментированных олигоэфируретанов телехелевого типа на основе олигооксиэтиленгликолей. Синтез и некоторые свойства полученных мембран с использованием данного подхода представлены в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Алкоксисилильный сульфокислотный прекурсор I и олигооксиэтиленсодержащий алкоксисилильный прекурсор II синтезировали согласно работе [18].

© В.В. Шевченко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, Н.С. Клименко, 2010

а,ω-Дисульфопроизводное олигооксиэтиленуретаномочевины III получали взаимодействием изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля ($M_n=400$) и толуилдиизоцианата (ОН : NCO=1:2) с эквивалентным количеством калиевой соли 4-аминобензолсульфокислоты в ДМСО. Продукт реакции высаждали диэтиловым эфиром, сушили при температуре 40—60 °С. Он представляет собой светло-коричневый порошок. Перевод калиевой соли кислоты III в кислотную форму III-H осуществляли с помощью ионообменной смолы КУ-2-8.

Т а б л и ц а 1

Состав ППМ, %

Образец	I	II	III	Фенилтриэтоксисилан	(SiO _{1.5}) _n *
А-20	20	80	—	—	8.3
А-40	40	60	—	—	10.1
А-70	70	30	—	—	12.0
Б-III	28	42	30	—	6.7
Б-III-Si	—	42	30	28	13.6

* Неорганический компонент.

Золь-гель синтез ППМ с использованием полученных прекурсоров осуществляли по методике, описанной в работе [18]. Состав синтезированных ППМ представлен в табл. 1.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре TENSOR 37. Термогравиметрический анализ проводили на приборе TA Instruments TGA Q50 со скоростью нагревания 10 град/мин. Удельную теплоемкость образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра TM Instruments DSC Q2000 при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере сухого азота. При этом проводили по два сканирования для каждого образца. Статическую ионообменную емкость (СОЕ) полученных мембран измеряли методом обратного титрования [19].

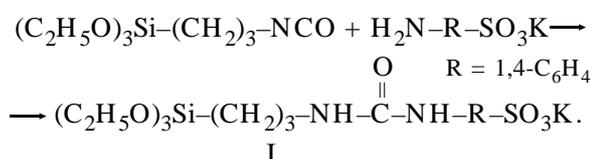
Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20—100 °С в токе сухого азота с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Ча-

стотный диапазон измерений составлял 0.1—100 кГц. Перед началом исследования образец прогревали до 100 °С в течение 30 мин в токе сухого азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха, и стабилизации толщины мембраны. Проводимость синтезированных ППМ определяли по формуле:

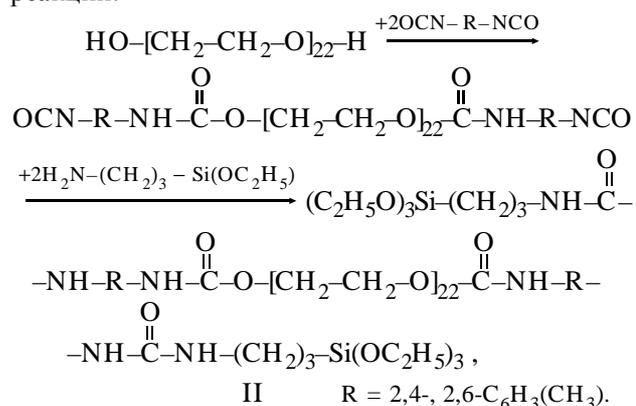
$$\sigma_{dc} = d/(S \cdot R_{dc}), \quad (1)$$

где σ_{dc} — проводимость постоянного тока, См/см; S — площадь образца, см²; d — толщина образца, см; R_{dc} — объемное сопротивление при постоянном токе, Ом.

Представленный нами подход получения ППМ золь-гель методом основан на совместном использовании двух типов карбофункциональных алкоксисилильных прекурсоров, способных к золь-гель превращениям. Прекурсор I с протондонорной сульфокислотной группой в своем составе синтезирован по следующей схеме:



Олигомерный прекурсор II, содержащий гибкий олигооксиэтиленовый блок и жесткие уретаномочевинные фрагменты, получен по предполимерному способу следующей последовательностью реакций:



Его назначение состоит в придании пленкообразующих свойств формируемой ППМ, а также содействию диссоциации сульфокислотных групп и транспорту протонов в безводных условиях [15—17]. Перенос протона в такой системе связан с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленового фрагмента (механизм Гротгуса (Grotthus)) [15—17, 20, 21]. Наличие в составе прекур-

сора II уретаномочевинных жестких сегментов, способных к самоассоциации, может способствовать формированию ППМ с регулярными протонпроводящими каналами, необходимыми для обеспечения протонной проводимости (по аналогии с [9]).

Установлено, что мембраны с приемлемыми показателями прочности, а также значениями СОЕ и протонной проводимости (табл. 2), образуются при массовом соотношении прекурсоров I:II = 20:80; 60:40 (соответственно ППМ А-20 и А-40, табл.1). Дальнейшее увеличение этого соотношения (70:30, ППМ А-70), то есть повышение содержания неорганической составляющей, приводило к потере пленкообразующих свойств формируемым материалом.

ППМ А-20 и А-40 в конденсированном состоянии являются гибкими пленками, не растворимыми в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей. В их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям С=О и NH-групп уретанового фрагмента (1720 см^{-1} и 3300 см^{-1} соответственно), а также полосы валентных колебаний Si–O–Si-связей силсесквиоксанового каркаса в области $1000\text{—}1160\text{ см}^{-1}$ [22]. Полосы валентных колебаний SO_3H -групп находятся в интервале $1150\text{—}1210\text{ см}^{-1}$. По данным ТГА процесс термоокислительной деструкции для данных ППМ интенсивно начинается около $250\text{ }^\circ\text{C}$ с потерями массы 4—6 %. Эта потеря массы может быть обусловлена потерей воды как сорбированной из воздуха [6, 23, 24], так и образовавшейся в процессе конденсации остаточных силанольных групп [24]. Следует заметить, что доля связанной воды для гибридных ППМ на основе Nafion 112 и тетраэтоксисилана после выдерживания при $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней с последующей сушкой в присутствии осушающих агентов составляет 4—5 % [6]. Согласно [23, 25] доля связанной воды для органо-неорганических ППМ может составлять 50—90 % от количества воды, поглощенной при контакте мембраны с водой. Из этого следует, что практически вся вода, сорбированная мембраной из воздуха, может пребывать в связанном состоянии. Связанная вода начинает удаляться из неорганических кремнийоксидных областей органо-неорганических ППМ при температурах выше $170\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Следовательно, в условиях измерения протонной проводимости в данной работе, несмотря на высушивание мембран при 100

Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства синтезированных ППМ

Образец	$T_g, \text{ }^\circ\text{C}$	СОЕ, мэкв/г	σ_{dc} , при 100 C_m/cm	E_A , мэВ
А-20	68/69	0.39	$3.5 \cdot 10^{-6}$	11
А-40	69/71	0.57	$1.1 \cdot 10^{-5}$	104
Б-III	13/13	0.88	$1.8 \cdot 10^{-5}$	122
Б-III-Si	11/43	0.65	$2.8 \cdot 10^{-5}$	103

$^\circ\text{C}$ в токе азота, остаточная связанная и образованная в результате возможной доконденсации силанольных групп вода может присутствовать в структуре ППМ. Однако роль связанной воды в процессе протонного переноса неоднозначна. В работах [6, 23, 25] показано, что связанная вода, обуславливая протонный перенос по механизму Гротгуса путем структурной диффузии, способствует повышению температуры эксплуатации ППМ, в то время как в работе [26] указывается, что сорбированная окисью кремния вода не способна принимать участие в протонном переносе.

Удельную теплоемкость ППМ А-20 и А-40 в атмосфере сухого азота определяли по двум сканам каждого из образцов для исключения возможных остаточного растворителя и воды из структуры мембран, а также доотверждения систем за счет оставшихся силанольных групп. Обе ППМ характеризуются одной температурой стеклования (T_g), что указывает на их аморфную структуру с равномерным распределением неорганического силсесквиоксанового компонента в органической матрице (табл. 2). При этом величины T_g практически не зависят от соотношения прекурсоров.

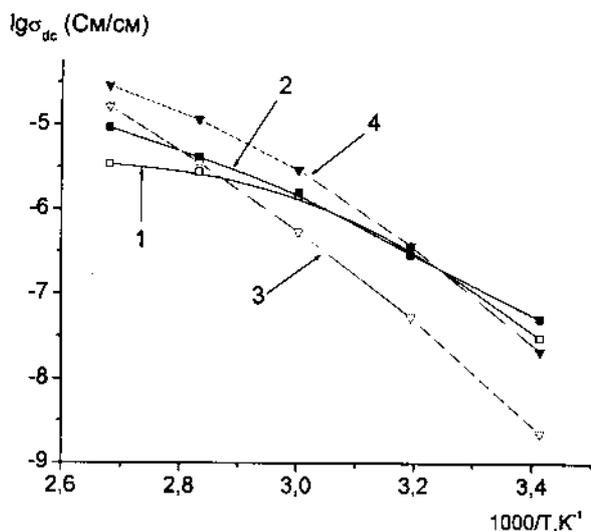
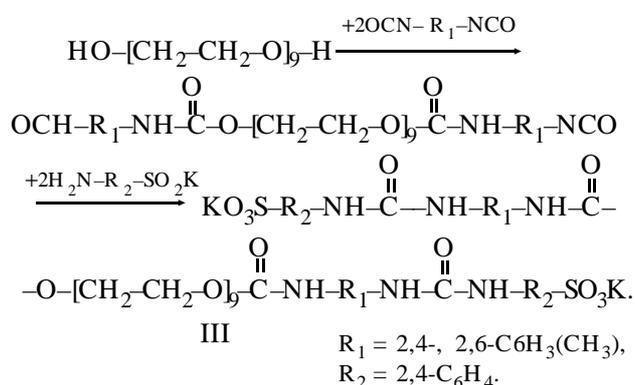
Измерения протонной проводимости проводили в обезвоженных термообработкой мембранах в токе сухого азота (см. экспериментальную часть). На рисунке приведены зависимости протонной проводимости (σ_{dc}) синтезированных ППМ от температуры. Повышение проводимости с возрастанием температуры указывает на ионный тип проводимости [27].

Уровень ионной проводимости мембран во многом определяется количеством носителей зарядов и, как правило, пропорционален величине СОЕ [28]. Более высокое значение СОЕ для ППМ А-40 приводит к повышению проводимости практически на порядок (табл. 2).

Однако следует отметить, что по величине СОЕ

данные ППМ уступают мембранам типа Nafion (0.8—0.9 мэкв/г) [7]. Очевидно, для повышения величины СОЕ и соответственно протонной проводимости необходимо введение дополнительного количества протонодонорных соединений. Нами разрабатывается подход, основанный на синтезе в качестве протонодоноров сегментированных (блочных) олигоэфируретанов с сульфокислотными группами в своем составе. Высокая молекулярная масса таких соединений способствует подавлению проводимости по аниону и их диффузии из мембраны.

Синтез олигомерного протонодонора такого типа представлен на схеме и включает в себя получение изоцианатного предполимера на основе олигооксиэтиленгликоля ($M_n=400$) с последующим введением концевых сульфосодержащих фрагментов (протонодонор III):



Температурная зависимость протонной проводимости синтезированных ППМ: 1 — А-20; 2 — А-40; 3 — Б-III; 4 — Б-III-Si.

Введение в состав протонодонора III олигооксиэтиленового фрагмента, как и в случае прекурсора I, основывалось на его способности к содействию диссоциации сульфокислотной группы и переносу протона. Кроме того, предполагалось, что близость химической природы протонодонора III к природе прекурсора I не вносила бы существенных изменений в структурную организацию образующейся ППМ. В качестве базовой для дальнейших исследований была выбрана ППМ А-40 как обладающая более высокой проводимостью.

По данным ИК-спектроскопии этот протонодонор характеризуется полосами поглощения валентных колебаний С=О и NH-групп уретанового фрагмента (1720 и 3300 см⁻¹), а также SO₃H-групп (1150—1210 см⁻¹) [22]. Его введение в композицию на основе ППМ А-40 осуществляли в количестве, обеспечивающем расчетное значение СОЕ в комбинации с прекурсором I — 1.4 м·экв/г (ППМ Б-III), а при замене его на фенилтриэтоксисилан — 0.7 м·экв/г (мембрана Б-III-Si) (табл. 1). Такая замена позволяет выяснить влияние химического строения только протонодонора III на структуру и свойства образующихся ППМ, поскольку сохраняется примерно равное содержание неорганической составляющей (табл. 1).

Введение протонодонора III и фенилтриэтоксисилана практически не сказывается на термостабильности полученных ППМ — начало интенсивного разложения ППМ Б-III и Б-III-Si наблюдается при температуре 230—250 °С. В то же время происходит заметное изменение их величин T_g. Для ППМ Б-III она снижается на 56 °С при первом и втором сканировании, что обусловлено пластификацией матрицы (табл. 2). Для ППМ Б-III-Si падение T_g составляет соответственно 58 и 16 °С. Очевидно, последняя величина связана с завершением процесса встраивания фенилтриэтоксисилана в неорганическую матрицу за счет реакции силанольных групп с образованием более жесткой структуры. Наличие одного температурного перехода на кривых температурной зависимости теплоемкости для ППМ Б-III и Б-III-Si указывает на равномерное распределение неорганического силсесквиоксанового компонента в органической матрице.

По значениям СОЕ ППМ Б-III достигает уровня мембран Nafion и ее проводимость повышается в 1.6 раза (табл. 2). Неожиданным оказалось, что ППМ Б-III-Si, характеризующаяся в 1.5 раза меньшим значением СОЕ, чем ППМ Б-III, имеет наибольшее значение протонной проводимости.

Данное явление, очевидно, вызвано изменением структуры мембран. В ППМ Б-III-Si ввиду большего содержания неорганической фазы происходит более ярко выраженное разделение органической и неорганической составляющих, чем в образце Б-III, что, очевидно, вызывает образование более регулярных протонпроводящих каналов [6, 9]. Это еще раз подчеркивает возможность регулирования протонной проводимости за счет направленного структурообразования полимерной матрицы.

Для сравнения отметим, что в описанных органо-неорганических протонпроводящих гелеобразных электролитах с применением олигооксиэтиленгликолей, полученных золь-гель методом, проводимость в обезвоженном состоянии в зависимости от содержания олигооксиэтиленовой составляющей равна 10^{-8} – 10^{-4} См/см при 80–90 °C [15–17, 20, 21].

Как известно, сульфосодержащие полимерные электролиты нуждаются в увлажнении для обеспечения диссоциации сульфокислотных групп и высокого уровня протонной проводимости [6, 7, 15, 16, 20, 21, 24, 25]. В связи с этим нами было проведено измерение протонной проводимости увлажненной мембраны А-40. Согласно полученным результатам, ППМ А-40 в увлажненном состоянии (после набухания мембраны в воде) при температурах 20 °C (влажность 112 %) и 80 °C (влажность 23 %) характеризуется значениями протонной проводимости $4.8 \cdot 10^{-3}$ и $6.0 \cdot 10^{-3}$ См/см соответственно. По литературным данным олигооксиэтиленсодержащая органо-неорганическая ППМ, допированная додецилбензолсульфокислотой при 20 °C и относительной влажности 100 %, характеризуется проводимостью $4.1 \cdot 10^{-3}$ См/см [12], а допированная монододецилфосфатом при 80 °C и относительной влажности 100 % — порядка 3.0 – $5.0 \cdot 10^{-3}$ См/см [11, 29].

Температурные зависимости протонной проводимости для данных ППМ в “аррениусовских” координатах (рисунок) имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Гаммана–Фальчера (ВТФ), связывающего механизм протонного переноса с сегментальной подвижностью полимерных цепей [17, 30]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k \cdot (T - T_0)}\right), \quad (2)$$

где E_A — энергия псевдоактивации протонного переноса; T_0 — температура Вогеля (температура такого состояния полимера, в котором доля свобо-

дного объема равна нулю); σ_0 — проводимость при постоянном токе при условии $T \rightarrow T_0$; k — постоянная Больцмана.

Параметр E_A является формальной величиной, характеризующей энергетический барьер вращения сегментов полимерных цепей, от подвижности которых зависит величина проводимости. Параметры T_0 и σ_0 также формальны и определяются путем аппроксимации уравнения ВТФ по экспериментальным данным [31]. Из табл. 2 следует, что барьер вращения сегментов полиэфирных цепей для образца А-20 наименьший и составляет 11 мэВ, однако в ряду мембран, содержащих прекурсор I (значения E_A для ППМ А-40, Б-III составляют соответственно 104 и 122 мэВ), данная мембрана имеет наименьшее значение протонной проводимости. Это явление можно объяснить концентрацией ионогенных групп в мембранах, выражающейся в значении СОЕ (табл. 2). ППМ Б-III-Si характеризуется значением E_A , равным 103 мэВ, что меньше таковых для мембран А-40 и Б-III, и высоким значением СОЕ (0.65 экв/г, табл. 2). Из этого следует, что оптимальный баланс между потенциальным барьером вращения олигооксиэтиленовых цепей и концентрацией ионных центров обеспечивает наибольшие значения протонной проводимости данной мембраны.

ВЫВОДЫ. Таким образом, совместной золь-гель конденсацией уретанмочевинных мономерного сульфосодержащего и олигоэфирного алкоксисилильных прекурсоров получены ППМ, способные к протонной проводимости в безводных условиях. Особенностью их строения является ковалентное связывание протонодонорных групп с органической частью полимерной матрицы, а также наличие олигооксиэтиленовых фрагментов, способствующих диссоциации протонодонорных групп и переносу протона, о чем свидетельствует подчинение температурной зависимости протонной проводимости уравнению Вогеля–Гаммана–Фальчера. Разработан метод синтеза уретанмочевинного α, ω -дисульфопроизводного олигооксиэтиленгликоля как допирующего агента в полученных ППМ. Они характеризуются протонной проводимостью при температурах 60–100 °C в атмосфере сухого азота порядка 10^{-6} – 10^{-5} См/см, которая повышается на 2–3 порядка в увлажненном состоянии.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано протонпровідні органо-неорганічні плівкові полімерні електроліти (ППМ) золь-

гель методом на основі суміші уретансечовинних мономерного і олігомерних сполук, які містять в своєму складі сульфокислотні групи та окситиленові фрагменти. Провідність отриманих ППМ складає 10^{-6} – 10^{-5} См/см при температурах 60–100 °С в атмосфері сухого азоту, а при зволоженні зростає на 2–3 порядки. Температурні залежності протонної провідності ППМ в “арреніусівських” координатах мають нелінійний вигляд і описуються рівнянням Вогеля–Таммана–Фальчера, що зв'язує механізм протонного переносу зі сегментальною рухливістю олігоокситиленових ланцюгів.

SUMMARY. Protonconducting film polymeric organic-inorganic electrolytes (PPM) have been synthesized using sol-gel method on the basis of mixture of urethane-urea monomeric and oligomeric compounds which comprise sulfoacid groups and oxyethylene fragments. The conductivity of obtained PPM is 10^{-6} – 10^{-5} S/cm at 60–100 °C in dry nitrogen atmosphere and increases in 2–3 orders of magnitude under humidification. Temperature dependence of conductivity for PPM in “arrhenius” coordinates are nonlinear and expressed by Vogel-Tammann-Fulcher which links proton transfer mechanism with segmental motion of oligooxyethylene chains.

1. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2006. -**50**, № 6. -С. 95–102.
2. Zhang Y., Shao K., Zhao C.J. et al. // J. Power Sourc. -2009. -**194**, № 1. -P.175–181.
3. Kandlikar S.G., Lu Z. // J. Appl. Therm. Eng. -2009. -**29**, № 7. -P. 1276–1280.
4. Liang C., Maruyama T., Ohmukai Y. et al. // J. Appl. Polymer Sci. -2009. -**114**, № 3. -P. 1793–1802.
5. Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. -2003. -**15**, № 26. -P. 4896–4915.
6. Ye G., Hayden C.A., Goward G.R. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 5. -P. 1529–1537.
7. Klein L.C., Daico Y., Aparicio M., Damay F. // Polymer. -2005. -**46**, № 12. -P. 4504–4509.
8. Jeske M., Soltmann C., Ellenberg C. et al. // Fuel Cells. -2007. -**7**, № 1. -P. 40–46.
9. Michau M., Barboiu M. // J. Mater. Chem. -2009. -**19**, № 34. -P. 6124–6131.
10. Aparicio M., Mosa J., Duran A. // J. Sol-Gel Sci.

- Techn. -2006. -**40**, № 2–3. -P. 309–315.
11. Honma I., Nomura S., Nacajima H. // J. Membr. Sci. -2001. -**185**, № 1. -P. 83–94.
 12. Thangamuthu R., Lin C.W. // J. Power Sourc. -2005. -**150**. -P. 48–56.
 13. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2006. -**18**, № 2. -P. 504–509.
 14. Barker R.E. // Pure & Appl. Chem.-1976. -**46**, № 2–4. -P. 157–170.
 15. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 3. -P. 661–669.
 16. Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E. // J. Electrochem. Soc. -2006. -**153**, № 11. -P. 2044–2048.
 17. Ghosh B.D., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2010. -**22**, № 4. -P. 1483–1491.
 18. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8. -С. 157–162.
 19. Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 1–2. -P. 117–126.
 20. Ritchie J.E., Crisp J.A. // Anal. Chim. Acta. -2003. -**496**, № 1–2. -P. 65–71.
 21. Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E. // J. Electrochem. and Solid-State Lett. -2005. -**8**, № 10. -P. 513–515.
 22. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 23. Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 1–2. -P. 117–126.
 24. Aparicio M., Duran A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. -2004. -**31**, № 1–3. -P. 103–107.
 25. Chan W.F., Kuo P.L. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 6. -P. 1987–1994.
 26. Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membr. Sci. -2006. -**272**, № 1–2. -P. 116–124.
 27. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. Polymer Sci. Pt B: Polymer Phys. -1995. -**33**, № 12. -P. 1737–1750.
 28. Jalani N.H., Dunn K., Datta R. // J. Electrochim. Acta. -2005. -**51**, № 3. -P. 553–569.
 29. Honma I., Takeda Y., Bae J.M. // Solid State Ionics. -1999. -**120**, № 1–4. -P. 255–264.
 30. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
 31. Migahed M. D., Ahmed M.T., Kotp A.E. // J. Macromol. Sci. Pt B: Physics. -2005. -**44**, № 1. -P. 43–53.