

Д. В. Ежов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов*

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ
ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМ
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Волгоградский государственный технический университет

*E-mail: lit@vstu.ru

В статье предложен подход к прогнозированию совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим методом РМЗ, а в том числе с использованием граничных условий, называемых периодическим боксом (Periodic Box). Применение предложенной методики позволило осуществить прогноз совместимости для полимерных пар: СКЭП-полиэтилен, ПВДФ-ГБНК.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты, совместимость полимеров, полиэтилен, этилен-пропиленовый каучук, поливинилиденфторид, гидрированный бутадие-нитрильный каучук

Введение

Интерес к твердым полимерным электролитам является многоплановым. Он проявляется со стороны разработчиков рецептур и со стороны потребителей материалов [1–4]. Традиционные способы создания ТПЭ сводятся к выбору полимера, выполняющего роль матрицы, и соли, являющейся генератором ионов металла. При этом выбор полимера связан [5; 6] со строением его молекулы, возможностью взаимодействия с ионом металла, механической устойчивостью. Более привлекательным и перспективным является создание ТПЭ на основе двух полимеров, обладающих различной степенью совместимости [7–9]. Повышение эффективности ТПЭ на основе двух полимеров, по

нашему мнению, связано с формированием межфазного слоя в матрице композиции и диффузии в него ионов, сгенерированных в результате сольватации соли. В этом случае предполагается на границе разделов фаз двух полимеров образование областей с повышенным содержанием соли, обеспечивающих увеличение ионной проводимости. Данное предположение уже получило подтверждение на примере [10; 11] композиций, полученных с использованием полимеров, различающихся по строению и характеристикам.

Совместимость оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики полимерных композитов [12; 13], полимерные электролиты не являются исключением. Как

правило, ее оценка производится в сравнении параметров растворимости/совместимости двух веществ (параметры Гильдебранда), определяемых из методики расчета по теории Флори – Хаггинса [14]. Широкое распространение для определения параметров растворимости получил прогноз по Аскадскому [15]. Его результаты позволяют определить изменение энергии Гиббса в зависимости от соотношения полимеров в интервале между температурами стеклования и деструкции, что проводилось в нашей предыдущей работе [16].

Основным недостатком приведенных выше подходов является использование для расчета энергетических инкрементов отдельных атомов или групп атомов. Типичным допущением для гомополимера является построение расчетной модели из одного мономерного звена. В случае сополимера в качестве расчетной модели используются по одному мономерному звену каждого сомономера, соединенных в любой последовательности. В результате расчетные модели в значительной степени отличаются от строения макромолекулы.

Более привлекательными для повышения точности расчета выступают квантовохимические методы анализа. Они позволяют с большей точностью рассчитывать свойства молекулярных систем с учетом закономерностей, свойственных соединениям. Подобные расчеты построены на решении уравнения Шредингера, которое невозможно аналитически решить для многоэлектронных систем. Поэтому для подобных целей были разработаны приближения, давшие начало неэмпирическим (*ab initio* и теория функционала плотности), полуэмпирическим и эмпирическим (молекулярная механика) методам расчета. Для оценки совместимости полимерных материалов одним из подходящих выступает полуэмпирический метод PM3, созданный специально для расчетов энергетических параметров органических молекул [17]. С его помощью предполагается рассчитать для полимеров, сополимеров и смесей полную энергию и по ее изменению осуществить прогноз совместимости. Таким образом, целью данной работы является апробация разработанного метода прогноза совместимости полуэмпирическим методом PM3, включающим некоторые экспериментальные данные, упрощающие расчет и аппроксимирующие часть интегралов взаимодействия в уравнении Шредингера на примере известных совместимых пар: СКЭП-полиэтилен и ПВДФ-ГБНК.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В настоящем исследовании использовали полимеры: полиэтилен (ПЭ), поливинилиденфторид (ПВДФ); сополимеры: этилен-пропиленовый каучук (СКЭП), гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК), а также полимерные пары: СКЭП-полиэтилен и ПВДФ-ГБНК.

Программное обеспечение. Квантовохимические расчеты производили с использованием программного обеспечения HyperChem v. 8.0 (HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007 s/n 12-800- 1501700060).

Составление расчетных моделей. Для прогноза совместимости выбраны расчетные модели, включающие несколько мономерных звеньев и учитывающие свойства макромолекулы полимера. Размеры расчетной модели и число входящих в нее мономерных звеньев обоснованы длиной сегмента Куна, являющегося общепринятой характеристикой подвижного независимого сегмента вращения участка макромолекулы [18].

Обсуждение результатов

Прогнозирование совместимости полимер-полимерной пары основывается на ее виртуальной модели. Это типовой подход квантовохимических расчетов, опирающийся на строение молекул при прогнозе их состояния или возможности взаимодействия. В случае высокомолекулярных соединений выбор виртуальной модели затруднен. Для гомополимера может быть предложена модель из нескольких повторяющихся мономерных звеньев, но адекватное обоснование их числа затруднительно. Использование сополимера принципиально усложняет задачу построения виртуальной расчетной модели, поскольку дополнительно предполагает выбор соотношения звеньев сомономеров. С позиции авторов построение модели расчета может быть обосновано длиной сегмента Куна выбранных полимеров. Данный критерий является признанным параметром полимерной молекулы [18] и может быть использован для оценки их «гибкости». В результате длину сегмента Куна можно соотнести с участком макромолекулы, способным сочленяться с участком соседней макромолекулы, организовывать надмолекулярные (супрамолекулярные) связи и обеспечивать совместимую композицию. Сегмент Куна для полиэтилена составляет восемь мономерных звеньев [18], его виртуальная расчетная модель приведена на рис. 1. По-

лиэтилен характеризуется достаточно высокой подвижностью сегментов макромолекулы. Для остальных используемых полимеров подвижность затрудняется более сложным строением, связанным с присутствием заместителей или сомономеров. При проведении расчета сегмент Куна каждого из полимеров соотнесен с сегментом Куна полиэтилена. Виртуальные расчетные модели остальных выбранных полиме-

ров также соответствуют данному условию. Такой подход принципиально отличается от методик построения расчетных моделей, базирующихся на оценке совместимости по параметрам растворимости с учетом одного мономерного звена.

Соотношения полимеров также способны оказывать влияние на результаты прогноза совместимости. При проведении расчетов выбраны соотношения [полимер 1]:[полимер 2] = 2:1, 1:1 и 1:2 по числу сегментов Куна в виртуальной расчетной модели. Это приводит к ее изменению и, как правило, увеличению времени прогноза, но ожидается способствовать повышению адекватности расчетов. На рис. 2 приведена виртуальная расчетная модель СКЭП-полиэтилен в соотношении 1:1 с последовательным размещением сомономеров в сегменте Куна сополимера и повторяющимся расположением сегмента Куна гомополимера. Из рисунка хорошо видно, что изменение соотношений полимеров способно привести к различиям числа сегментов Куна в расчетной модели и не влияет на число надмолекулярных (супрамолекулярных) взаимодействий между ними. Поэтому представление виртуальной расчетной схемы СКЭП-полиэтилен для соотношений полимеров 2:1 и 1:1 целесообразности в рамках предлагаемой статьи не имеет.

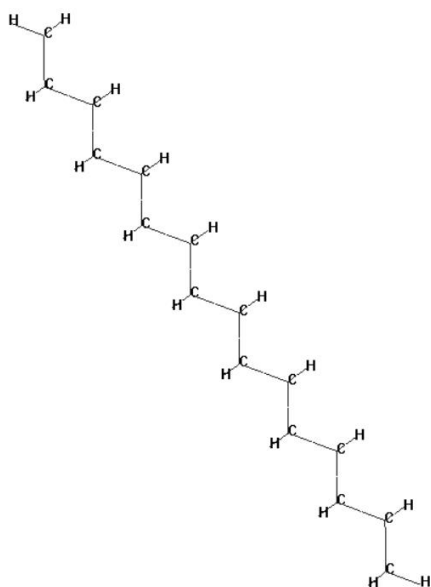


Рис. 1. Расчетная модель, соответствующая длине сегмента Куна на примере полиэтилена

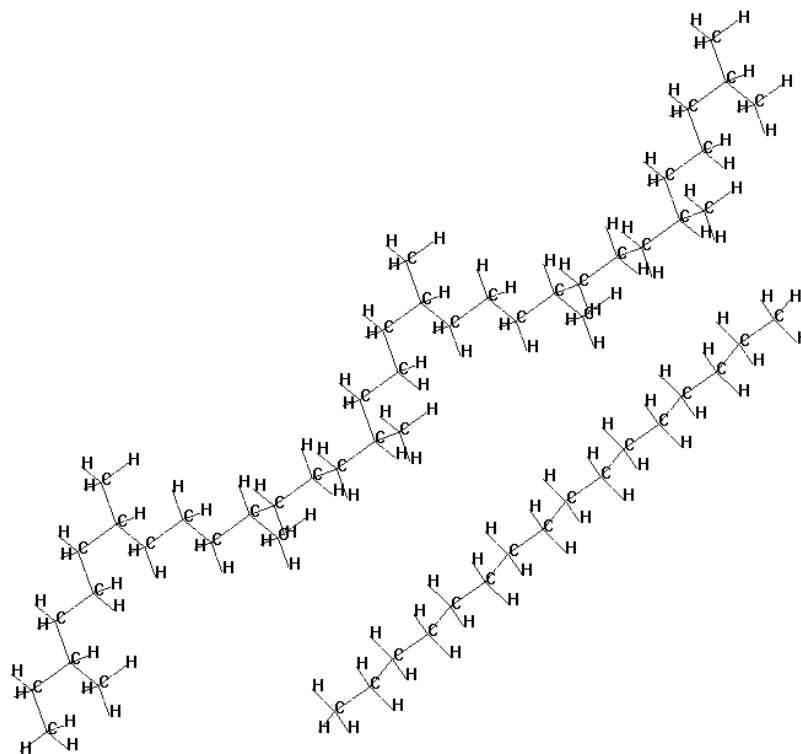


Рис. 2. Расчетная модель системы СКЭП-полиэтилен, соответствующая длинам сегментов Куна полимеров в соотношении 1:1

В предыдущих исследованиях рассматривалась полимерная пара ПВДФ-ГБНК, совместимость и привлекательность применения которой для создания электролитов литий-ионных аккумуляторов экспериментально доказана [19; 20]. Целесообразность выбора объясняется строением макромолекул каждого из полимеров, составляющих полимер-полимерную пару. Так, в состав ПВДФ входят электроотрицательные группы с атомами фтора, сегмент Куна включает не менее шестнадцати таких атомов. Сополимер дивинила с нитрилом акриловой кислоты (ГБНК) тоже включает электроотрицательные группы в количестве восьми по длине сегмента Куна. Значительно различается диэлектрическая проницаемость полимеров, для

ГБНК она составляет 10,2 против 8,3 для ПВДФ. Расчет параметра растворимости по энергетическим инкрементам [15] не учитывает связанные с влиянием электроотрицательных заместителей диэлектрические характеристики и, как следствие, возможность изменения межмолекулярного (супрамолекулярного) взаимодействия, оказывающее существенный вклад в совместимость полимер-полимерной пары. ПВДФ-ГБНК. Виртуальная расчетная модель системы представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, длина сегмента Куна ГБНК выше, чем ПВДФ. Разница длины была принята в качестве исходного допущения расчетной модели для прогноза совместимости полимеров с соотношением 2:1, 1:1 и 1:2.

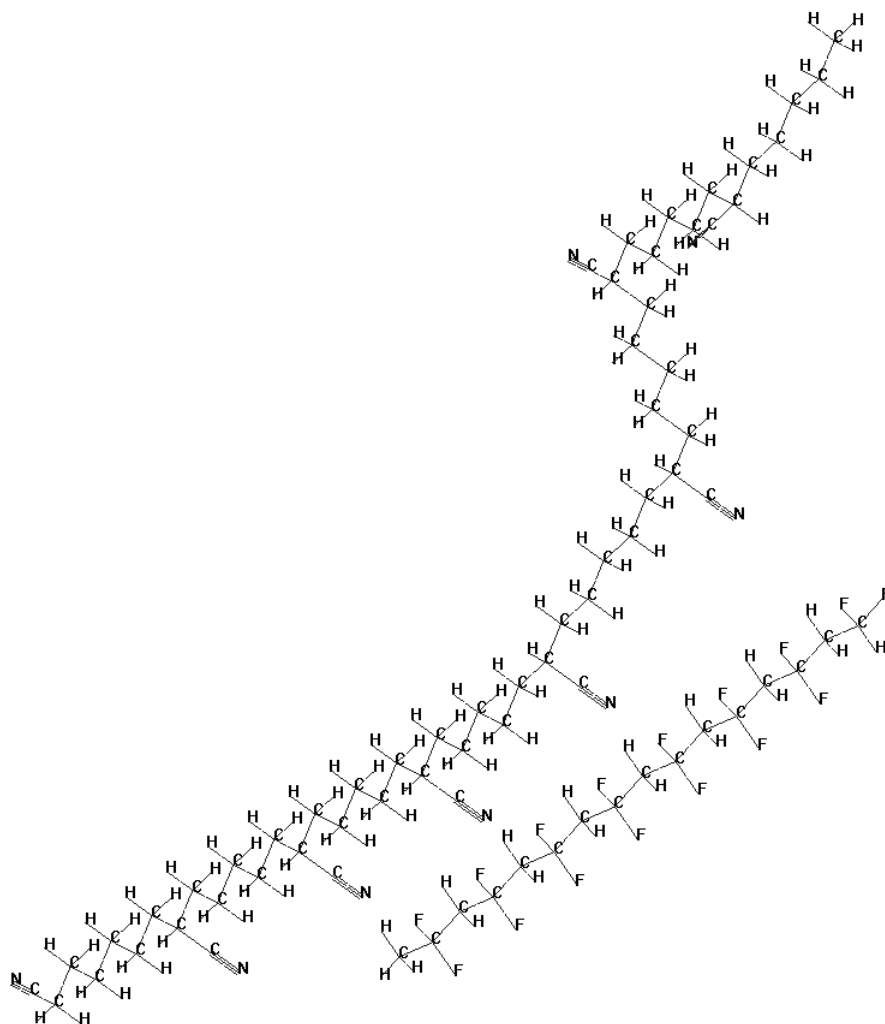


Рис. 3. Расчетная модель системы ПВДФ-ГБНК, соответствующая длинам сегментов Куна полимеров в соотношении 1:1

Виртуальные расчетные модели были построены для каждой полимер-полимерной смеси с учетом сегмента Куна полимеров.

Каждая расчетная модель геометрически оптимизировалась в программном пакете Nupur Chem. Для приближения к условиям реальной

эксплуатации полимерных электролитов был осуществлен вращательно-колебательный анализ при температуре 273К. По окончании геометрической оптимизации фиксировались полученные значения полных энергий моделей полимеров и сополимеров, а также энергий систем полимер-полимер.

Критерием совместимости полимерной пары предлагается использовать изменение полной энергии системы, которая рассчитывается по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{смеси}} - (E_a + E_b), \quad (1)$$

где $E_{\text{смеси}}$ – полная энергия полимерной пары, ккал/моль, $E_{a,b}$ – полные энергии отдельных полимеров а и б, ккал/моль.

Условием совместимости выбрано отрицательное значение полной энергии системы ΔE , что аналогично самопроизвольно протекающим реакциям и саморегулирующимся системам,

оцениваемым по величине изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG .

Хорошим подтверждением устойчивости полуэмпирического метода расчета РМЗ служат тенденции зависимости изменения полной энергии системы от числа мономерных звеньев в расчетной модели. Для тестирования метода проведен расчет изменения полной энергии полиэтилена, ПВДФ, ГБНК и СКЭП с варьированием количества мономерных звеньев от одного до десяти. В случае сополимера (ГБНК, СКЭП) очевидным был выбор числа мономерных звеньев с учетом соотношения сомономеров в полимере, представленном на рис. 2 и 3. Результаты расчета гомополимеров (рис. 4) и сополимеров (рис. 5) показывают монотонно убывающую зависимость изменения свободной энергии от числа звеньев мономера. В каждом случае зависимости линейны и монотонно снижаются.

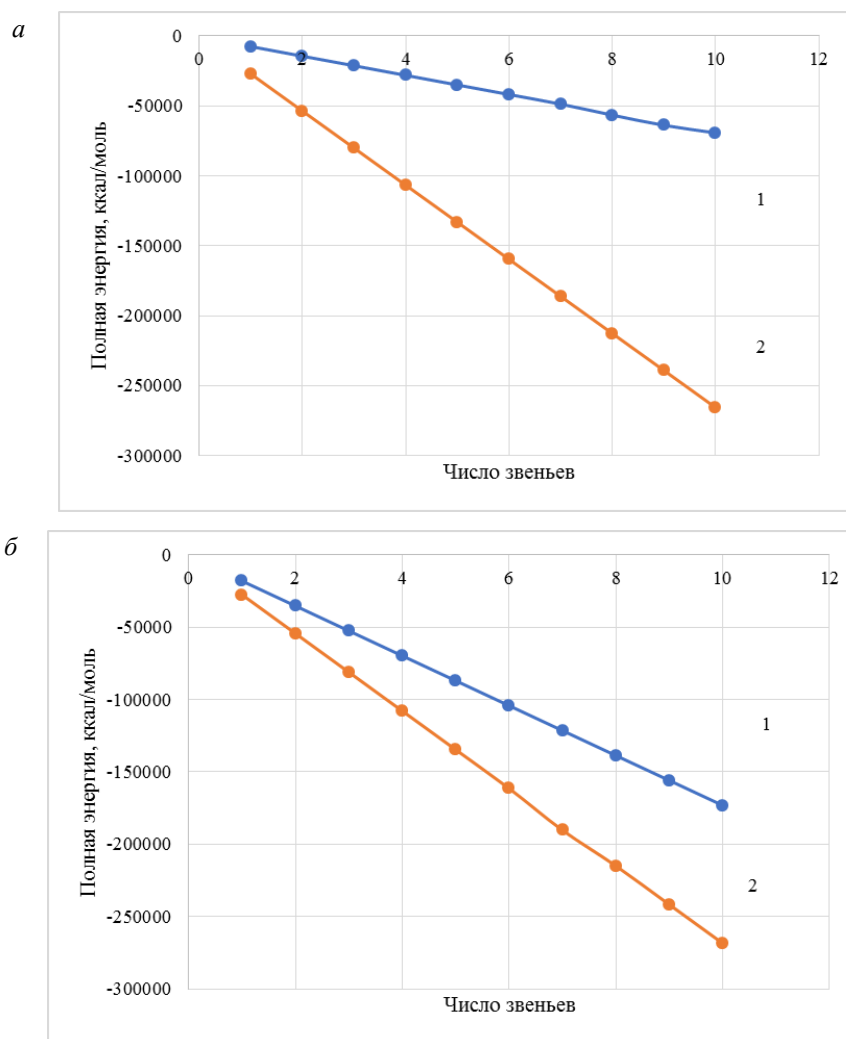


Рис. 4. Изменение полной энергии в зависимости от количества звеньев:
а – полиэтилен (1) и ПВДФ (2); б – СКЭПТ (1) и ГБНК (2)

То есть кратное увеличение числа звеньев не влияет на закономерность изменения полной энергии системы, а определяет только ее величину. Полученные результаты подтверждают отсутствие необходимости встраивания большого числа мономерных звеньев в расчетную схему полимера и, как следствие, являются хорошим подтверждением гипотезы авторов об использовании сегмента Куна для построения виртуальной расчетной модели.

При проведении расчетов реализованы методики оценки совместимости как в поле программы, так и с использованием периодического бокса. При поверхностной оценке оба подхода представляются тождественными, однако в случае выбранных объектов имеют различия. Преимущества методики периодического бокса связаны с наличием граничных условий, позволяющих аппроксимировать большую (бесконечную) систему к размеру элементарной ячейки. В результате макромолекула полимера

обосновано может быть заменена виртуальной расчетной схемой. Идея данного приближения заключается в том, что расчетные сегменты при перемещении за границу бокса не покидают его, а «выходят» из его противоположной грани, таким образом оставаясь в расчетной системе. Размеры бокса автоматически подбираются под размеры помещенной в него виртуальной расчетной модели. Пространство бокса занимают только выбранные полимерные пары. Области бокса, свободные от молекул, принимаются заполненными растворителями. Таким образом, в отличие от расчета в поле программы, свободное пространство в боксе отсутствует. Такое допущение исходных данных в полной мере соответствует полимер-полимерным системам, являющимся в современных представлениях смесями или сплавами полимеров [12].

Расчетная модель полимерной пары в периодическом боксе показана на рис. 5.

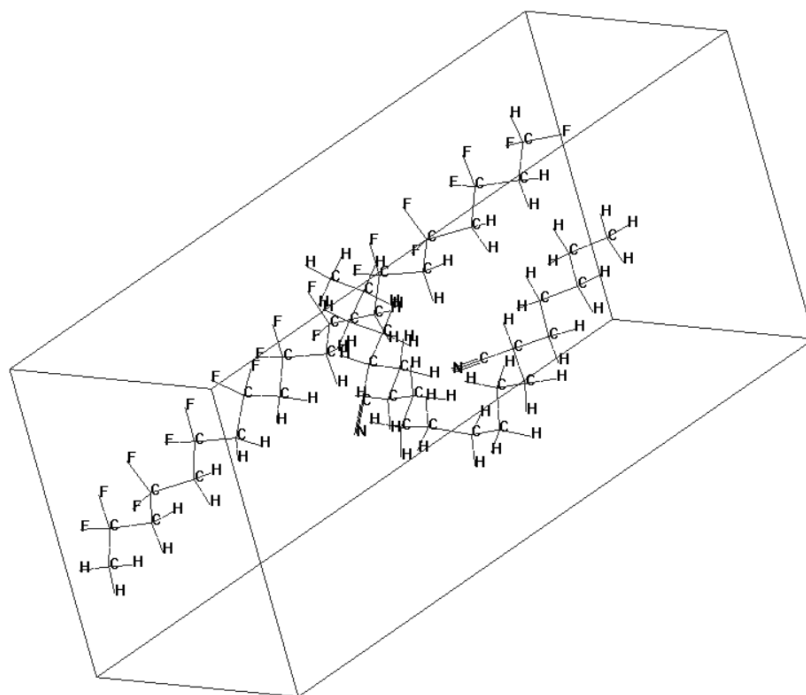


Рис. 5. Виртуальная расчетная модель ПВДФ-ГБНК в периодическом боксе

Сравнение результатов расчета в «чистом поле» программы и периодическом боксе приведены в таблице. Необходимость сравнения результатов связана с выявлением адекватности выбора исходных данных, в значительной мере характеризующих особенность полимер-полимерных смесей. Критерием сравнения может служить экспериментально доказанная совме-

стимость [11; 12; 16; 18; 19] полимерных пар СКЭП-ПЭ, ПВДФ-ГБНК в интервале варьирования каждого полимера от 0 до 100 масс % в смеси. Из данных таблицы видно, что возможность совмещения для системы СКЭП-ПЭ подтверждается при соотношениях полимеров 2:1 и 1:1 для «чистого поля» программы и периодического бокса. Очевидным условием рас-

чета является построение визуальной расчетной схемы на основе сегментов Куна используемых полимеров. Однако соблюдение этого условия не приводит к совпадению результатов расчета для системы, содержащей ПВДФ-ГБНК в соотношении 1:2. В этом случае прогноз в «чистом поле» программы показывает несовместимую полимерную пару, что противоречит полученным ранее [11; 16] экспериментальным данным. Напротив, результаты расчета в периодическом боксе полностью соответствуют экспе-

риментальным данным для ГБНК-ПВДФ. Подобная тенденция проявляется и для второй исследуемой системы. Прогноз для полимеров СКЭП-ПЭ при соотношении 1:2 в «чистом поле» программы показывает возникновение несовместимой системы, что противоречит экспериментальным данным этой хорошо [12] изученной смеси. Такой же результат предлагает прогноз в периодическом боксе, что также вступает в противоречие с экспериментальными данными.

Результаты совместимости полимерных пар полуэмпирическим методом РМЗ в «чистом рабочем поле» программы и с использованием периодического бокса

Соотношение полимеров		Параметры системы					
		Е _а , ккал/моль	Е _б , ккал/моль	Е _{системы} , ккал/моль	ΔЕ, ккал/моль	Е _{системы} (бокс), ккал/моль	ΔЕ (бокс), ккал/моль
ПВДФ	ГБНК						
2	1	-265430,0	-41097,4	-306530,0	-2,6	-306529,0	-1,6
1	1	-265430,0	-81491,5	-346926,0	-4,5	-346929,0	-7,5
1	2	-133067,0	-81491,5	-214558,0	0,5	-214561,0	-2,5
СКЭП	ПЭ						
2	1	-137913,0	-55588,2	-193506,0	-4,8	-193506,0	-4,8
1	1	-62447,7	-55588,2	-118041,0	-5,1	-118042,0	-6,1
1	2	-62447,7	-110474,0	-172921,0	0,7	-172911,0	10,7

Как видно из таблицы, прогноз совместимости по критерию «ΔЕ(бокс), ккал/моль» может быть использован для широкого интервала соотношений полимеров, в молекулах которых содержатся электроотрицательные группы. В случае полимеров, не имеющих электроотрицательных групп в виртуальной расчетной схеме, устойчивость результатов снижается, что может быть связано с различием числа мономерных звеньев в сегментах Куна полимера и сополимера, используемых при прогнозе. Одновременно следует учесть неперспективность использования полимеров, лишенных электроотрицательных групп в составе макромолекулы, для изготовления ТПЭ.

По согласованным результатам отрицательные значения изменения полной энергии системы показали пары ПВДФ-ГБНК с соотношением мономерных звеньев 2:1 и 1:1, а также СКЭП-полиэтилен с соотношением 2:1 и 1:1. В итоге вышеперечисленные пары являются совместимыми.

Выводы

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность применения квантовохимических расчетов полуэм-

пирическим методом РМ для оценки совместимости полимерных пар (ПВДФ-ГБНК и СКЭП-полиэтилен) при температуре 273К. Выявлена целесообразность построения виртуальной расчетной схемы на основе сегмента Куна используемых полимеров. Сравнение прогноза совместимости и известных экспериментальных данных позволяет рекомендовать к использованию допущение периодического бокса для повышения эффективности прогноза в случае полимеров, имеющих в составе макромолекулы электроотрицательные группы. Как следствие, выявленная закономерность расчета хорошо соответствует условиям выбора полимеров для производства ТПЭ и может быть применена на практике. По итогам оценки подтверждена совместимость системы ПВДФ-ГБНК в широком интервале соотношения полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуковский, В. М. Новые литийпроводящие полимерные электролиты для химических источников тока / В. М. Жуковский, О. В. Бушкова, Б. И. Лирова [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2001. – Т. 1. – №1–2. – С. 43–49.
2. Скудин, А. М. Твердые полимерные электролиты на основе Нафтона для литий-ионных и натрий-ионных

аккумуляторов / А. М. Скундин. – Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов : сборник материалов XIX Российской конференции (Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 г.). – Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», 2023. – С. 388–390.

3. Кулова, Т. Л. Полимерные электролиты для натрий-ионных аккумуляторов / Т. Л. Кулова, А. М. Скундин // Электрохимическая энергетика. – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 26–47.

4. 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.

5. Ишмухаметова, К. Г. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока / К. Г. Ишмухаметова, О. В. Ярмоленко, Л. М. Богданова [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 594–599.

6. Ион-проводящие полимерные электролиты на основе полиакрилонитрила / О. В. Ходорко, О. А. Семенихин, В. Г. Сергеев, Е. В. Антипов // Электрохимия органических соединений. ЭХОС-2018 : Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием, Новочеркасск, 03–06 октября 2018 года / Под общей редакцией А. Г. Крвенко, В. А. Курмаза. – Новочеркасск : «НОК», 2018. – С. 74.

7. Manuel Stephan, A. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.

8. Jiang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and other] // Polymers. – 2018. – V. 10. – № 11. – P. 1–13.

9. 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 and other // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.

10. Сафонова, Л. П. Полимерные электролиты на основе полибензимидазола, поли(винилиденфторид-согексафторпропилен) и ионных жидкостей / Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2023. – Т. 65, № 4. – С. 249–274.

11. Завидов, О. В. Исследование твердых полимерных электролитов на основе смеси полимеров поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, В. В. Климов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – С. 54–61.

12. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

13. Пол, Д. Полимерные смеси: Рецептуры и свойства / Д. Пол, К. Бакнелл. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2009. – 1200 с.

14. Аскадский, А. А. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацеевич, М. Н. Попова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57. – С. 162–175.

15. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – Москва : Научный мир, 2009. – 380 с.

16. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, Д. В. Ежов [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием) (г. Минск, 31 янв. – 17 фев. 2023 г.) / Белорус. Гос. технол. ун-т; отв. за издание И. В. Войтов. – Минск, 2023. – 401 с.

17. Панченко, А. Н. Сравнение полуэмпирических методов расчета // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – Т. 5, № 80. – С. 54–57.

18. Лачинов, М. Б. Общие представления о полимерах / М. Б. Лачинов, Е. А. Литманович, В. С. Пшежецкий // Кафедра высокомолекулярных соединений МГУ. Под редакцией профессора В. П. Шибаева. – Москва 2003 г. – 30 с.

19. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, Д. В. Ежов, В. В. Климов, А. Н. Гайдадин // Химическая технология и техника : материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием) (г. Минск, 31 янв. – 17 фев. 2023 г.) / гл. ред. И. В. Войтов ; УО «Белорусский государственный технологический университет». – Минск, 2023. – С. 238–240.

20. Ежов, Д. В. Прогнозирование совместимости полимеров для твердых полимерных электролитов квантовохимическими методами / Д. В. Ежов, В. В. Климов, А. Н. Гайдадин // Технология органических веществ : материалы докладов 88-й науч.-техн. конф. проф.-преп. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием) (г. Минск, 29 января – 16 февраля 2024 г.) / гл. ред. И. В. Войтов ; УО «Белорусский государственный технологический университет». – Минск, 2024. – С. 85–87.

REFERENCES

1. Zhukovskij, V. M. Novye litijprovodyashchie polimernye elektrolity dlya himicheskikh istochnikov toka / V. M. Zhukovskij, O. V. Bushkova, B. I. Lirova [i dr.] // Elektrohimicheskaya energetika. – 2001. – Т. 1. - №1-2. – С. 43-49.

2. Skundin, A. M. Tvorydye polimernye elektrolity na osnove Nafiona dlya litij-ionnyh i natrij-ionnyh akkumulyatorov / A. M. Skundin. — Fizicheskaya himiya i elektrohimiya rasplavlennyh i tverdyh elektrolitov : sbornik materialov XIX Rossijskoj konferencii (Ekaterinburg, 17-21 sentyabrya 2023 g.). – Ekaterinburg : Izdatel'skij Dom «Azbur», 2023. – S. 388-390.

3. Kulova, T. L. Polymer electrolytes for sodium-ion batteries / T. L. Kulova, A. M. Skundin // Electrochemical energetics. – 2018. – Vol. 18. - No. 1. - P. 1-12.

4. Yarmolenko, O. V. Polimernye elektrolity dlya litievyh istochnikov toka: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya / O. V. Yarmolenko, K. G. Hamtullina // A'lternativnaya energetika i ekologiya. – 2010. - №3. – S. 59-76.

5. Ishmuhametova, K. G. Novye tverdye polimernye elektrolity na osnove poliefirdiakrilata dlya litievyh istochnikov toka / K. G. Ishmuhametova, O. V. Yarmolenko, L. M. Bogdanova [i dr.] // Elektrohimiya. – 2009. – Т. 45, № 5. – S. 594-599.

6. Ion-provodyashchie polimernye elektrolity na osnove

poliakrilonitrila / O. V. Hodorko, O. A. Semenihih, V. G. Sergeev, E. V. Antipov // *Elektrokhimiya organicheskikh soedinenij. EHOS-2018 : Tezisy dokladov XIX Vserossijskogo soveshchaniya s mezhdunarodnym uchastiem, Novocherkassk, 03–06 oktyabrya 2018 goda / Pod obshchej redakciej A.G. Krvenko, V.A. Kurmaza. – Novocherkassk: "NOK", 2018. – S. 74.7. Manuel Stephan, A. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 5952-5964.*

8. Jiang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and others] // *Polymers*. – 2018. – V. 10. – No. 11. – P. 1-13.

9. 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 and others // *Journal of Materials Chemistry*. – 2013. – V. 26. – P. 7790-7797.

10. Safonova, L. P. Polymer Electrolytes Based on Polybenzimidazole, Poly(Vinylidene Fluoride-co-Hexafluoropropylene), and Ionic Liquids / L. P. Safonova, L. E. Shmukler // *Polymer Science, Series A*. – 2023. – Vol. 65. – No. 4. – P. 312-336.

11. Zavidov, O. V. Issledovanie tverdyh polimernykh elektrolitov na osnove smesi polimerov polivinilidenftorida i gidrirovannogo butadien-nitril'nogo kauchuka / O. V. Zavidov, I. D. Ivanov, V. V. Klimov [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU*. – 2023. – №12. – S. 54-61.

12. Kuleznev, V. N. Smesi i splavy polimerov / V.N. Kuleznev. – Sankt-Peterburg : Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. – 216 s.

13. Paul, D. R. Polymer Blends / D. Paul, K. Bucknall. – New York : Elsevier Inc., 1978. – 501 p.

14. Askadskij, A. A. Prognozirovanie sovmestimosti polimerov, analiz sostava mikrofaz i ryada svojstv smesey / A. A. Askadskij, T. A. Maceevich, M. N. Popova i dr. // *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. – 2015. – T. 57. – S. 162-175.

15. Askadskij, A. A. Vvedenie v fiziko-himiyu polimerov

[Tekst] / A. A. Askadskij, A. R. Hohlov. – Moskva : Nauchnyj mir, 2009. – 380 s.

16. Izuchenie sovmestimosti polivinilidenftorida i so-polimera butadiena s akrilonitrilom dlya primeneniya v kachestve polimernoj matricy dlya tverdyh polimernykh elektrolitov / O. V. Zavidov, I. D. Ivanov, D. V. Ezhov [i dr.] // *Himicheskaya tekhnologiya i tekhnika : materialy 87-j nauch.-tekhn. konf. profes.-prepodavat. sostava, nauch. sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiem) (g. Minsk, 31 yanv. – 17 fev. 2023 g.) / Belarus. Gos. tekhnol. un-t; otv. za izdanie I. V. Vojtov. – Minsk, 2023. – 401 s.*

17. Panchenko, A. N. Sravnenie poluempiricheskikh metodov raschyota // *Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk*. – 2023. – T. 5. – № 80. – S. 54-57.

18. Lachinov, M. B., Litmanovich E.A., Pshezheckij V.S. Obshchie predstavleniya o polimerah. Kafedra vysokomolekulyarnykh soedinenij MGU. Pod redakciej professora V. P. Shibaeva. – Moskva 2003 g. – 30 s.

19. Izuchenie sovmestimosti polivinilidenftorida i so-polimera butadiena s akrilonitrilom dlya primeneniya v kachestve polimernoj matricy dlya tverdyh polimernykh elektrolitov / O.V. Zavidov, I.D. Ivanov, D.V. Ezhov, V.V. Klimov, A.N. Gajdadin // *Himicheskaya tekhnologiya i tekhnika : materialy 87-j nauch.-tekhn. konf. profes.-prepodavat. sostava, nauch. sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiem) (g. Minsk, 31 yanv. – 17 fev. 2023 g.) / gl. red. I. V. Vojtov ; UO «Belorusskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet»*. – Minsk, 2023. – S. 238-240.

20. Ezhov, D. V. Prognozirovanie sovmestimosti polimerov dlya tverdyh polimernykh elektrolitov kvantovohimicheskimi metodami / D.V. Ezhov, V.V. Klimov, A.N. Gajdadin // *Tekhnologiya organicheskikh veshchestv : materialy dokladov 88-j nauch.-tekhn. konf. prof.-prep. sostava, nauch. Sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiem) (g. Minsk, 29 yanvarya – 16 fevralya 2024 g.) / gl. red. I. V. Vojtov ; UO «Belorusskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet»*. – Minsk, 2024. – S. 85-87.

D. V. Ezhov, A. N. Gaydadin, V. V. Klimov

PREDICTION OF POLYMER COMPATIBILITY FOR POLYMER ELECTROLYTES USING SEMI-EMPIRICAL QUANTUM CHEMICAL METHOD

Volgograd State Technical University

Abstract. The article proposes a method for predicting the compatibility of polymers for polymer electrolytes using the semi-empirical PM3 method, as well as the PM3 method using boundary conditions called a periodic box. Using the proposed method, a compatibility prediction was made for polymer pairs: ethylene-propylene rubber and polyethylene, polyvinylidene fluoride and hydrogenated nitrile butadiene rubber.

Keywords: solid polymer electrolytes, polymer compatibility, polyethylene, ethylene-propylene rubber, polyvinylidene fluoride, hydrogenated nitrile butadiene rubber