

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”



СВЕРДЛІКОВСЬКА ОЛЬГА СЕРГІЇВНА

УДК 547.233.4:54-145:547.867:54.057:544.537

**ПОЛІМЕРНІ ЧЕТВЕРТИННІ АМОНІЄВІ СОЛІ ТА ЇХ АНАЛОГИ –
ІОННІ РІДИНИ НОВОГО ТИПУ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро

**Науковий
консультант:**

доктор хімічних наук, професор
Бурмістр Михайло Васильович,
ДВНЗ “Український державний хіміко-
технологічний університет” МОН України,
завідувач кафедри переробки пластмас та фото-,
нано- і поліграфічних матеріалів, м. Дніпро

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Пуд Олександр Аркадійович,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН
України, завідувач відділу хімії функціональних
матеріалів, м. Київ

доктор хімічних наук, старший науковий
співробітник

Токарев Віктор Сергійович,
Національний університет “Львівська
політехніка” МОН України, професор кафедри
органічної хімії, м. Львів

доктор хімічних наук, доцент

Вретік Людмила Олександрівна,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка МОН України, доцент кафедри хімії
високомолекулярних сполук, м. Київ

Захист відбудеться « 06 » грудня 2018 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д 08.078.03 у Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет”, за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладі “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпро, пр. Гагаріна 8.

Автореферат розісланий « 02 » листопада 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.078.03
кандидат хімічних наук, доцент



К.В. Янова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основним завданням хімії високомолекулярних сполук та хімічної технології є розробка нових полімерних матеріалів із заданими властивостями. Для вирішення цих завдань необхідне створення нових методів синтезу мономерів і полімерів на їх основі, які задовольняють вимоги сучасності.

Одним із важливих напрямів сьогодення хімії полімерів є розробка нових полімерних іонних рідин з високою іонною провідністю, працездатних у широкому діапазоні температур, а також вирішення проблеми зменшення собівартості цих сполук за рахунок використання традиційної сировини. Незважаючи на досягнуті успіхи в цій області, створення нових полімерних аналогів іонних рідин пов'язане з принциповими труднощами, хоча результати досліджень останніх років у сфері протонних та апротонних лінійних і розгалужених полімерних іонних рідин дозволяють прогнозувати відносний рівень їх властивостей. Першочерговим залишається питання збереження рідкого стану іонних рідин у широкому діапазоні температур. У зв'язку з цим розробка наукових основ підходу до створення нових полімерних іонних рідин з іонно-рідинними функціональними групами в основному ланцюзі полімеру, спрямованих на вирішення нагальних завдань суспільства з прогнозуванням властивостей є актуальним. Необхідно зазначити перспективність використання полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв (органічних сонячних елементів, літєвих джерел струму, паливних елементів, суперконденсаторів тощо), екстрагентів, розчинників і каталітичних середовищ в органічному синтезі та синтезі полімерів, а також для мембран паливних елементів на основі поліелектролітних комплексів тощо.

Перспективним напрямком є створення нових іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей. Полімерні четвертинні амонієві солі традиційно займають провідне місце внаслідок можливості варіювання молекулярної структури у широкому діапазоні за рахунок використання нових мономерів. Варіювання природи мономерів дозволяє одержувати нові полімери, які характеризуються різними густиною заряду у ланцюзі макромолекули, гнучкістю полімерного ланцюга та гідрофобністю. Унікальні властивості полімерних четвертинних амонієвих солей дозволяють використовувати їх у різних галузях в якості ефективних поверхнево-активних речовин, розчинників і каталізаторів при проведенні хімічних реакцій, а також іонних рідин. Серед різноманіття полімерних четвертинних амонієвих солей найбільшу увагу привертають високомолекулярні та мономерні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну (рідини), що є ефективними модифікуючими добавками у полімерних композиціях, коагулянтами, інгібіторами процесу корозії металів, активаторами процесу проявлення фотоматеріалів тощо.

Виходячи з вищезазначеного, актуальною є розробка теоретичних основ синтезу і впливу структури об'ємних органічних катіонів та органічних або неорганічних аніонів на фізико-хімічні властивості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних морфолінієвих солей, які

повинні мати високу іонну провідність і бути працездатними у діапазоні температур від -135°C до $+200^{\circ}\text{C}$.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано за програмами Міністерства освіти і науки України у рамках держбюджетних тем: д.б.т. 35060690/35 “Розробка методів синтезу нових полімерних матеріалів та нанокомпозитів” (№ держ. реєстрації 0106U000251); д.б.т. 35090790/35 “Розробка методів синтезу та оптимізація властивостей нових полімерних матеріалів, нано- та мікрокомпозитів” (№ держ. реєстрації 0109U001260); д.б.т. 35120890/35 “Засади нової методології визначення функціональної дії нанокомпонентів у полімерних композиціях на основі геометричної фазової морфології” (№ держ. реєстрації 0112U002063); д.б.т. 35/150990-35 “Закономірності формування структури нових полімерів та вивчення їх впливу на рівень властивостей полімерних композицій” (№ держ. реєстрації 0115U003162). Частина досліджень виконано за планами міжнародної співпраці у рамках Українсько-американського проекту CRDF (Advance Research Chemicals, Inc., Comp., USA) «Дослідження електродних матеріалів і електролітів для літєвих батарей».

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка наукових основ створення полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну з високим рівнем іонної провідності в широкому діапазоні температур та встановлення залежностей їх фізико-хімічних властивостей від будови і зовнішніх факторів (розчинника, температури тощо) для вирішення нагальних проблем хімії високомолекулярних сполук.

Для досягнення визначеної мети в роботі необхідно було вирішити наступні **завдання:**

- синтезувати іонні рідини іоненового типу різної природи на основі морфоліну і оптимізувати умови проведення реакцій;
- обґрунтувати і синтезувати вихідні мономерні для синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу різної хімічної будови на основі морфоліну;
- обґрунтувати і синтезувати полімерні іонні рідини іоненового типу заданої будови на основі морфоліну;
- дослідити кінетичні закономірності синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу, встановити вплив реакційної здатності і концентрації вихідних мономерів, природи і складу розчинника, температури і часу проведення реакцій на їх молекулярну масу;
- встановити будову та склад нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу методами ІЧ-спектроскопії, потенціометричного титрування, аргентометрії та елементним аналізом;
- визначити фізико-хімічні властивості та хімічну стійкість синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу;
- визначити методом віскозиметрії вплив на поведінку полімерних іонних рідин іоненового типу у водних і водно-органічних розчинах будови та концентрації полімеру, складу та природи розчинника, температури;
- визначити методом кондуктометрії вплив структури полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу (будови замісників при четвертинному атомі

Нітрогену, розміру молекули, кількості зарядів і відстані між атомами четвертинного Нітрогену у ланцюзі макромолекули, типу аніонної частини), температури на їх іонну провідність та розчинів у воді і органічних розчинниках.

Об'єкти дослідження – синтез полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну, взаємозв'язок між будовою та фізико-хімічними властивостями, хімічною стійкістю, іонною провідністю.

Предмет дослідження – полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну з високою іонною провідністю в широкому діапазоні температур.

Методи дослідження. Склад синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу підтверджено елементним аналізом, методами потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії. Вміст зв'язаного (іонного) аніону в полімерних іонних рідинах та іонних рідинах іоненового типу визначено аргентометричним методом. Показники заломлення полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу встановлені оптичним методом. Густина синтезованих сполук визначена пікнометричним методом. Температура плавлення (склування) полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу досліджена методом диференційно-скануючої калориметрії. Термічна стабільність синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу визначена методами диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів. В'язкість розчинів полімерних іонних рідин встановлена віскозиметричними методами. Іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу та їх розчинів визначена кондуктометричним методом. Світлопропускання, оптична густина полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу та систем на їх основі визначені фотометричним методом. Фізико-механічні властивості пліткових полімерних матеріалів встановлені фізико-механічними методами випробування. Мутність водної суспензії бентонітової глини, фенолу, бісфенолу А визначено фотометричним методом.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. На основі взаємодії аліфатичних і алкілароматичних дигалогенідів з морфоліном – вихідних мономерів нових полімерних іонних рідин іоненового типу розроблені методології їх отримання. Встановлено, що використання в моно- і димерних іонних рідинах аніонів хлору в якості протиіонів, присутність неоднакових замісників при четвертинному атомі Нітрогену, як і введення до них гідроксильних та алільних груп сприяє отриманню високого рівня іонної провідності ($10^{-1} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при її збереженні до температур $-28 \div -130^{\circ}\text{C}$.

2. Уперше синтезовано полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну, які не поступаються світовим аналогам за рівнем іонної провідності, але в значно більшому інтервалі температур. Встановлено взаємозв'язок між будовою третинних діамінів на основі морфоліну і дигалогенідів, природою розчинника, часом проведення реакції та молекулярною масою продуктів поліконденсації.

3. Уперше виявлено закономірності регулювання віскозиметричних властивостей синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну у воді та водно-органічних розчинниках шляхом варіювання будови і

концентрації полімеру, природи і складу розчинника, температури. В'язкість визначається ступенем набрякання полімерного клубка в розчині і залежить від розміру замісника при четвертинному атомі Нітрогену, гідрофобності та густини заряду ланцюга макромолекули. Розвинуті наукові уявлення щодо поведінки макромолекул полімерних іонних рідин у розчинниках.

4. Уперше встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу прямопропорційно зростає із зменшенням розміру аніону, температури плавлення (склування) та їх молекулярної маси. Уперше виявлено залежності між температурами плавлення (склування) полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу, їх молекулярною масою та розміром аніону. Пояснено хімічну природу знайдених залежностей.

5. Уперше встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу зростає при введенні до основного ланцюга макромолекули полімеру радикалу алкілароматичної будови, заміщенні етиленової групи на групу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ у радикалі катіонної частини полімеру, зменшенні довжини і кількості зарядів у ланцюзі макромолекули та розміру аніону.

6. Розроблені нові полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну мають суттєво вищий рівень (на чотири-п'ять порядків) іонної провідності ($\sim 10^{-1} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при збереженні властивостей до температури $-28^\circ\text{C} \div -135^\circ\text{C}$ порівняно з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних пірролідінію, імідазолію.

7. Вперше показано, що іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу, їх водних розчинів та розчинів в органічних розчинниках зростає із зменшенням концентрації у розчинах. Дисоціація та іонна провідність у неводних розчинниках залежить від діелектричної проникності та в'язкості останнього: збільшення діелектричної проникності приводить до зростання ступеня дисоціації та іонної провідності, тоді як зростання в'язкості – до зменшення іонної провідності.

8. Уперше проведено системні дослідження можливостей застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (органічних сонячних елементів, літєвих джерел струму, конденсаторів тощо), реагентів у синтезі полімерів, мийних озононеруйнівних засобів, модифікуючих добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів, екстрагентів і коагулянтів.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено, що іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну є перспективними компонентами рідких електролітів для органічних сонячних елементів, так як при їх використанні у 10 разів меншій концентрації порівняно з відомими системами дозволяє досягти практично однакової іонної провідності. Найбільш ефективною є система $\text{KI}/\text{I}_2/\text{іонні рідини}$ у співвідношенні 10/1/0,01.

На основі іонних рідин й поліізоціанату створені композиції іонообмінних мембран для сенсорних систем, які вирізняються високим світлопропусканням (до 82%) та іонною провідністю ($10^{-5} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) з одночасним підвищенням міцності

і твердості плівок (у 1,9-3,0 рази та 2,4-3,5 рази, відповідно). Найкращою полімерною композиційною системою є полізоціанат-іонна рідина-диметилформамід у співвідношенні 0,1/0,05/1, яку слід рекомендувати в якості йонообмінної мембрани електролітних матеріалів різного призначення, наприклад, для електрохімічних сенсорів.

Розроблені нові плівкові полімерні композиційні матеріали на основі триацетату целюлози і полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як основ оптичних сенсорів, які вирізняються високим світлопропусканням (до 80-90%) з одночасним підвищенням міцності і твердості плівок (у 2,4-18,2 рази та 1,0-2,9 рази, відповідно). Найкращою плівковою полімерною композиційною системою є композиція триацетат целюлоза-ІРМ-потрійна суміш у співвідношенні 1/0,1/10.

Результати лабораторних досліджень на кафедрі Хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ показали доцільність та ефективність застосування іонних рідин іоненового типу як реагентів для синтезу плівкових поліелектролітних комплексів на основі просторово зшитих сульфокислотних похідних поліаміду і полівінілового спирту. Випробування синтезованих іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних морфолінієвих солей та поліелектролітних комплексів сульфокислотних полімерів в умовах Науково-дослідної лабораторії Хімічних джерел струму ДВНЗ УДХТУ підтвердили перспективність їх застосування як пластифікаторів для неводних електролітних систем, зокрема полімерних електролітів у літєвих джерелах струму та органічних сонячних елементах.

Виявлено, що синтезовані полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну можуть бути використані при очищенні стічних вод лакофарбової, деревопереробної, паперо-целюлозної промисловостей і підприємств виробництва та переробки полімерних і композиційних матеріалів.

Випробування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну у ДП «КБ Південне» (м. Дніпропетровськ) показали, що вони є ефективними озононеруйнуючими миючими засобами – заміниками хладону-113, який використовується для очищення деталей і вузлів ракетно-космічної техніки. Вони не поступаються за рівнем кращим світовим зразкам, що дає можливість створити в Україні конкурентоспроможні на світовому ринку озононеруйнуючі мийні засоби.

Результати дисертаційної роботи впроваджені та використовуються в навчальному процесі кафедри переробки пластмас та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів у теоретичних і лабораторних заняттях з дисципліни «Полімери спеціального призначення», у дипломному проектуванні студентів спеціальностей 8.051501 «Матеріали видавничо-поліграфічних виробництв», 8.051301 «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів».

Акти про впровадження наукових положень і висновків автора знаходяться в додатках до рукопису дисертації. Наукову новизну і практичне значення роботи роботи підтверджено п'ятьма патентами України на винахід.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні аналізу патентної і науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи; науковому

обґрунтуванні мети та завдань досліджень; постановці та проведенні експериментів з дослідження закономірностей синтезу нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну; системного вивчення оптичних, віскозиметричних, фізико-хімічних властивостей, термічної стійкості та іонної провідності синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну та їх розчинів різного складу; зі створення систем і встановлення можливості застосування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну в якості компонентів системи KI/I_2 , малих модифікуючих добавок у плівкові композиції на основі відомих полімерних матеріалів – поліізоціанату або триацетату целюлози, екстрагентів фенолу або бісфенолу А, коагулянтів бентоніту з водної суспензії; з обробки та аналізу результатів; формулюванні основних наукових положень і висновків, виборі напрямів практичної реалізації результатів наукового дослідження. Основні результати дисертаційної роботи отримано здобувачем самостійно. Стаття [6] і монографія [2] здобувачем опубліковано одноосібно. Обговорення експериментального матеріалу та формування висновків автор проводив з д.х.н., професором Бурмістром М.В. Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем у ДВНЗ УДХТУ на кафедрі ХТВМС в співробітництві з д.т.н. Черваковим О.В., к.х.н. Герасименко К.О. і НДЛ ХДС у групі д.х.н., професора Шембель О.М.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи представлені на Українсько-польській конференції “Полімери спеціального призначення” (Дніпропетровськ, 2010; Буковель, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2011, 2013, 2015, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток наукових досліджень'2011» (Полтава, 2011); Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012); Polish-Ukrainian conference “Polymers of special applications” (Radom-Swieta Katarzyna, Poland, 2012); Міжнародній науково-практичній конференції студентів і аспірантів «TRANS-MECH-ART-CHEM» (Дніпропетровськ, 2012); Науково-технічній конференції «Поступ у нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2012); Міжнародному науково-практичному форумі «Наука і бізнес – основа розвитку економіки» (Дніпропетровськ, 2012); Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук ВМС-2012 (Київ, 2012, 2016); Міжнародній науково-практичній Інтернет-конференції «Сучасні проблеми та шляхи їх вирішення в науці, транспорті, виробництві та освіті'2012», (2012); Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Донецьк, 2013); Міжнародній науково-практичній Інтернет-конференції «Сучасні напрямки теоретичних і прикладних досліджень'2013», (2013); Международной научно-практической конференции «Достижения высшей школы – 2013» («Achievement of high school»), (София, Болгария, 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Перспективні лакофарбові матеріали і покриття: теорія і практика», (Дніпропетровськ, 2014); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «TRANS-MECH-ART-

СНЕМ» в рамках «Неделя науки-2014», (Москва, Россия, 2014); Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології», (Київ, 2014); Українсько-Польській науковій конференції «Мембранні та сорбційні процеси і технології», (Київ, 2014); Proceedings of the European Workshop the CEEP Workshop on Polymer Science (Iasi, Romania, 2014, 2015); Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», (Київ, 2016); Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2016», (Вінниця, 2016); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», (Львів, 2016); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», (Київ, 2016); Міжнародній конференції «Young coatings & composites 3», (Дніпро, 2017); Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2018», (Дніпро, 2018).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 86 [1-86] наукових працях, у тому числі: 1 одноосібній монографії, 1 розділу у 1 монографії, 9 публікаціях у виданнях іноземних держав, 14 публікаціях у фахових виданнях України, 5 патентах України, 56 публікаціях у матеріалах, збірниках, тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях і форумах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел з 463 найменувань, 4 додатків. Загальний обсяг роботи становить 426 сторінок, у тому числі: 174 рисунки; 38 таблиць; 463 літературних джерела на 56 сторінках, додатків на 24 сторінках, 312 сторінок основного тексту.

Автор висловлює подяку своєму консультанту, д.х.н., професору Бурмістру М.В., д.т.н. Червакову О.В., к.х.н. Герасименку К.О., завідувачу НДІ ХДС ДВНЗ УДХТУ, д.х.н., професору Шембель О.М., к.ф.-м.н., завідувачу відділу зварювання пластмас Інституту електрозварювання ім. Є. Патона НАН України Юрженку М.В. за допомогу у плануванні та обговоренні результатів експерименту та формуванні висновків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* описано суть наукової проблеми, якій присвячена робота, обґрунтовано вибір й актуальність теми дисертації, сформульовано мету, основні завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, наукова новизна й практичне значення одержаних результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, показано особистий внесок здобувача, наведено інформацію про публікації та апробацію отриманих результатів, подано дані про структуру дисертації.

У *першому розділі* систематизовано та проаналізовано літературні дані, що стосуються актуальних проблем хімії та хімічної технології існуючих полімерних іонних рідин, низькомолекулярних іонних рідин, полімерних четвертинних амонієвих солей (ПЧАС) та їх аналогів. Показано досягнення в галузі створення та застосування протонних, апротонних лінійних і розгалужених полімерних іонних рідин. Зазначено, що область полімерних іонних рідин все ще перебуває у

зародковому стані. Так, існуючі полімери знаходяться переважно у твердому стані, тобто фактично не існує рідких сполук. Встановлено, що створення синтетичних підходів функціоналізації з прогнозуванням властивостей полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі ПЧАС та їх аналогів з метою збереження рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур для розширення областей їх застосування є актуальним. Вирішення зазначеної проблеми можливо за рахунок зміни іонно-рідинних функціональних груп в основному ланцюзі полімеру та використання в якості мономерної бази похідних морфоліну. Наведено науково-технічні роботи, присвячені дослідженню особливостей синтезу, вивченню властивостей ПЧАС та їх аналогів і галузям їх застосування. Аналіз літературних першоджерел дав можливість обґрунтувати мету та обрати основний напрям і задачі наукових досліджень.

У *другому розділі* наведено характеристики об'єктів досліджень; методики визначення властивостей і синтезу мономерів та полімерних іонних рідин та іонних рідин на основі полімерних (ПІР), мономерних (МІР) і димерних (ДІР) четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ІРМ) на їх основі; методики створення і встановлення реологічних, оптичних, фізико-механічних властивостей систем за наявності ІРМ як компонентів системи KI/I_2 , як малих модифікуючих добавок плівкових композицій на основі відомих полімерних матеріалів – поліізоціанату або триацетату целюлози, як екстрагентів фенолу або бісфенолу А, як коагулянтів бентоніту з водної суспензії.

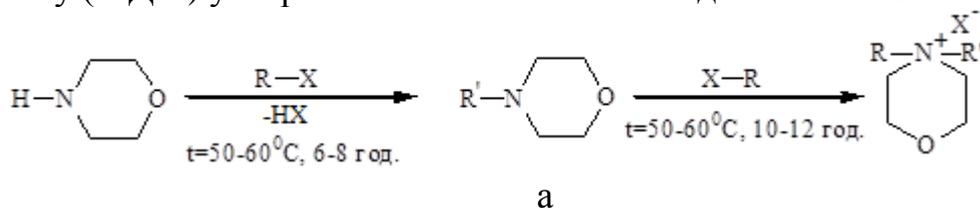
Синтез полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів

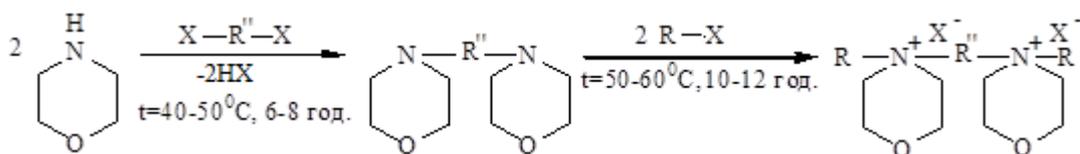
Третій розділ присвячений дослідженню синтезу нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних і низькомолекулярних четвертинних амонієвих солей з достатньо об'ємними іонними групами морфолінового типу.

З метою прогнозування впливу природи радикалів біля атому Нітрогену макромолекули ПІР являло інтерес отримання іонних мономерів з різними органічними катіонними і неорганічними аніонними частинами.

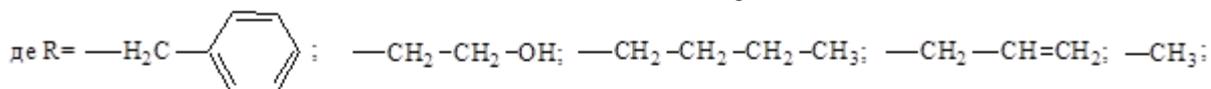
Вихідні третинні аміни (ТА) отримували взаємодією морфоліну з моногалогенідами (ГП-1, ГП-2, ГП-3, ГП-4), а третинні діаміни (ТДА) – з 1,3-дихлорпропанолом-2. Реакцію проводили при температурі 50-60°C протягом 6-8 годин.

Синтез МІР (рис. 1, а) і ДІР (рис. 1, б) з аніоном хлору (МІРХ і ДІРХ) або бромиду (МІРБ і ДІРБ) здійснювали взаємодією ТА і ТДА на основі морфоліну з відповідними галогенопохідними. Реакцію Меншуткіна проводили за температури 50-60°C протягом 10-12 годин. Встановлено, що як мономерні, так і димерні ІР іоненового типу (МДІР) утворюються з високими виходами ~70-97%.





б



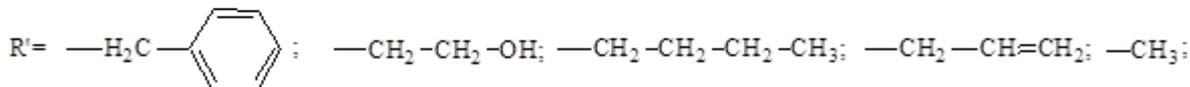
ГП-1

ГП-2

ГП-3

ГП-4

ГП-5



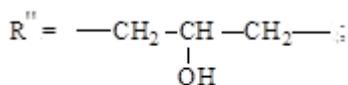
ТА-1

ТА-2

ТА-3

ТА-4

ТА-5



ГДА-ДХП

X=Cl; Br.

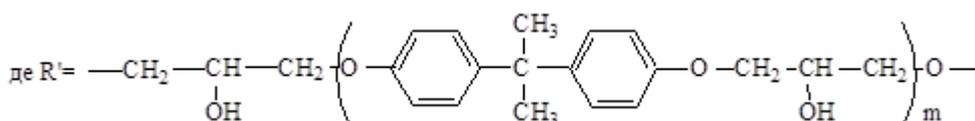
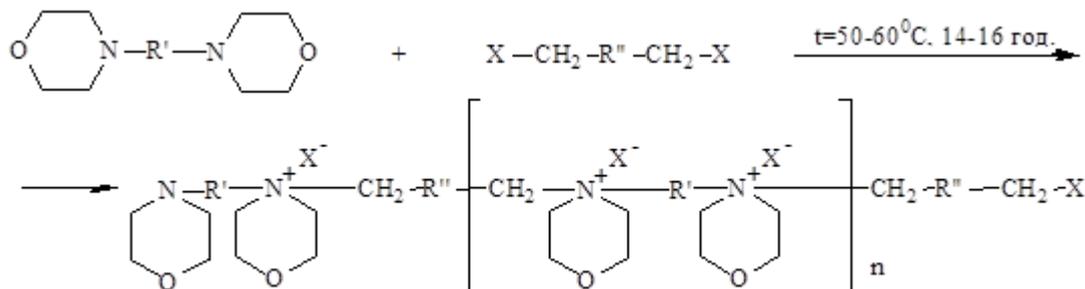
Примітка. Шифр синтезованих МІР складається з букви «С» і двох цифр: перша цифра – це номер ГП, друга цифра – це номер ТА; шифр синтезованих ДІР складається з «С-20» і номеру ГП.

Рис. 1. Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном хлору та бромру

Властивості полімерних і мономерних четвертинних амонієвих солей залежать не лише від катіонної частини, а і від аніонної частини. Найбільш достовірно таку залежність вивчати на об'єктах з відомою молекулярною масою.

Найчастіше обмін іонів галогену у четвертинних амонієвих солях (ЧАС) проводять з використанням солі натрію. Для отримання МДІР з аніоном йоду (МДІРЙ), нітрату (МДІРН), тетрафторборату (МДІРТ) або фосфату (МДІРФ) використовували розчинник, в якому відповідні солі натрію розчинні, а отримана у результаті обміну ЧАС нерозчинна. Синтез МДІРЙ здійснено реакціями МДІРХ або МДІРБ з йодидом натрію в ацетоні, МДІРН – з нітратом натрію у етанолі, МДІРФ або МДІРТ – з фосфатом або тетрафторборатом натрію у ДМФА.

Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей здійснено реакцією поліконденсації еквімолекулярних кількостей ГДА на основі морфоліну з алкілароматичними й аліфатичними дигалогенідами (ДГ). Синтези проведені за загальною схемою (рис. 2).



Таблиця 1. В'язкість та розчинність полімерних іонних рідин іоненового типу

Шифр третинного діаміну	Шифр дигалогеніду	Розчинник (співвідношення)	Розчинність полімеру	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г	Вихід, %
ТДА-ДБЕ	ДГ-ТЕГ-1	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,95	93,74
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	1,01	95,51
		ацетон-вода (50:50)	добре розчинні	1,08	96,68
		ацетон-вода (50:50 змінний склад) *	добре розчинні	1,97	98,78
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,83	87,17
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,88	83,85
		ацетон-СН ₃ ОН (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,77	89,68
ТДА-ДБЕ	ДГ-ДЕГ-1	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,88	97,9
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	0,95	95,5
		ацетон-вода (50:50)	добре розчинні	1,01	94,72
		ацетон-вода (50:50 змінний склад) *	добре розчинні	1,67	96,83
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,75	88,76
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,87	93,51
		ацетон-СН ₃ ОН (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,81	93,54
ТДА-ДБЕ	ДГ-ЕД-20	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,89	94,76
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	1,06	93,2
		ацетон-вода (50:50)	добре розчинні	0,75	92,71
		ацетон-вода (60:40 змінний склад) *	добре розчинні	1,60	95,63
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,51	86,02
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,68	82,56
		ацетон-СН ₃ ОН (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,56	79,31
ТДА-ДЕГ-1	ДГ-ДБЕ	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	1,57	80,56
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	1,39	84,25
		ацетон-вода (50:50)	добре розчинні	1,26	80,63
		ацетон-вода (50:50 змінний склад) *	добре розчинні	2,30	95,67
		ацетон-С ₂ Н ₅ ОН (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	1,58	82,75
		ацетон-СН ₃ ОН (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	1,73	83,78
		С ₂ Н ₅ ОН	нерозчинні або частково розчинні	1,65	86,66
		СН ₃ ОН	нерозчинні або частково розчинні	1,51	82,64

Примітка. Синтез ПІР проводили при температурі 50⁰С протягом 8 годин. Концентрація вихідних мономерів 0,3 моль/л.

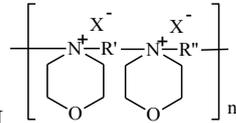
* – початкове співвідношення ацетон–вода у суміші змінного складу 70:30.

Для отримання полімерного продукту з високою в'язкістю та виходом реакцію проводили в суміші органічний розчинник–вода змінного складу: вихідні мономер розчиняли в ацетоні, а під час синтезу в реакційну суміш початково додавали воду для розчинення продуктів зростання ланцюга полімеру.

В'язкість ПІР залежить не лише від природи та складу розчинника, а і від реакційної здатності продуктів зростання ланцюга полімера і вихідних мономерів, насамперед від основності аміної складової (табл. 2). Константи швидкості реакції корелюють із основністю цих ТДА: із зростанням основності ТДА збільшується їх реакційна здатність. Незначна зміна константи швидкості реакції в залежності від

будови і основності вихідних мономерів, ймовірно, пов'язана з тим, що просторовий фактор великого замісника у ТДА домінує у даній реакції. Аналогічна закономірність спостерігається і для в'язкості полімеру: із збільшенням швидкості реакції утворення полімеру в'язкість останнього зростає.

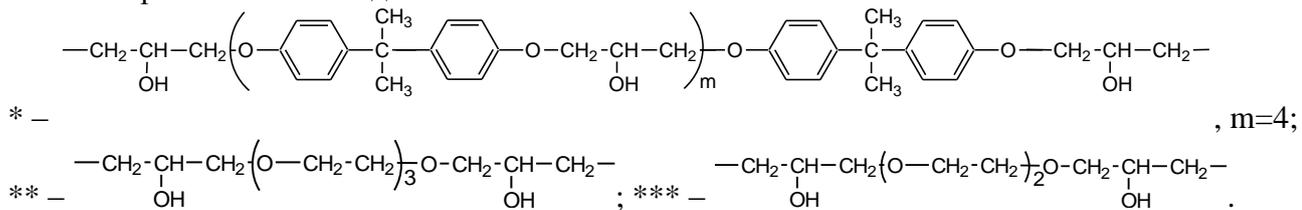
Таблиця 2. Константи швидкості реакції утворення полімерних іонних рідин



іоненового типу загальної формули

Радикал третинного діаміну (R')	Радикал дигалогеніду (R'')	Основність (pKa) третинного діаміну	$K \cdot 10^3$, л/моль·с	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г
**	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	3,6	1,27	3,78
***	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	5,7	1,96	3,95
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	***	6,6	2,29	4,03
$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	**	6,8	4,85	6,40
*	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	7,2	6,38	8,58

Примітка. Синтез ПІР проводили у розчиннику змінного складу ацетон–вода при температурі 50-60°C протягом 14-16 годин.

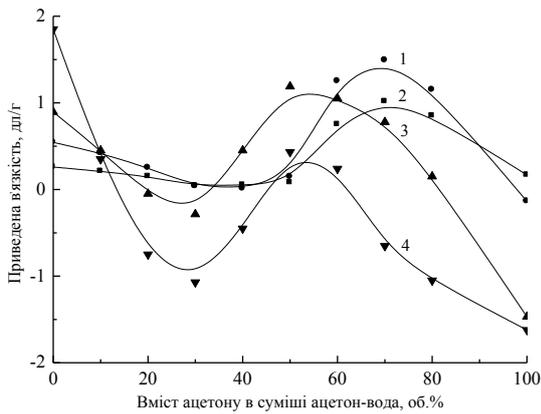


Даними дослідженнями спростовано раніше виявлене припущення про наступну залежність: чим більша відстань між атомами Нітрогену у ТДА, тим вища в'язкість утвореного полімеру. Так, у певному досліджуваному ряді ТДА, наприклад, ТДА-ДЕГ-1, ТДА-ТЕГ-1, зі збільшенням відстані між атомами Нітрогену у ТДА константа швидкості реакції зростання ланцюга і в'язкість полімеру зменшуються.

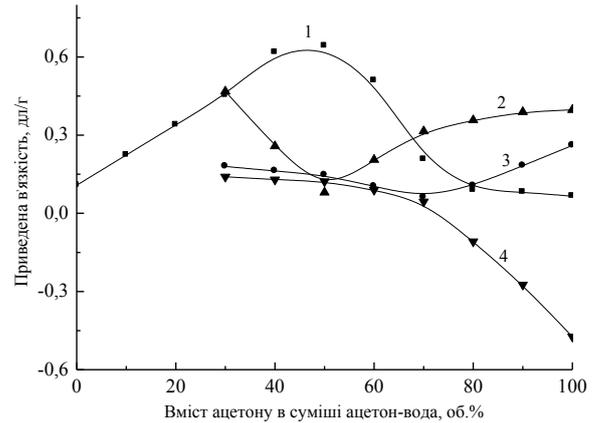
Незважаючи на незначні зміни реакційної здатності досліджуваних вихідних мономерів, в'язкість синтезованих полімерів змінюється в широкому діапазоні. Так, в'язкість ПІР, отриманих реакцією ТДА з алкілароматичними фрагментами великої довжини з ДГ, має низькі значення. Використання ТДА з естерними фрагментами великої довжини у синтезі ПІР дозволяє отримати полімери з високою в'язкістю.

Це, можливо, пояснюється тим, що у реакції утворення полімерів приймають участь не лише вихідні мономери, а і продукти зростання ланцюга полімеру. При використанні розчинників різної природи, ймовірно, змінюється конформаційний стан продуктів зростання ланцюга полімеру, а, отже, і реакційна здатність кінцевих функціональних груп, що визначає властивості синтезованих полімерів.

З метою прогнозування поведінки макромолекул ПІР у реакційній суміші досліджено залежність їх приведеної в'язкості від складу суміші ацетон–вода (рис. 3). Складний характер залежностей свідчить про суттєвий вплив складу розчинника на форму макромолекули полімеру.



а



б

Рис. 3. Залежність приведеної в'язкості розчину ППР від складу розчинника ацетон–вода при концентрації полімеру 0,1 г/дл: 1а – С-9-6; 2а – С-8-6; 3а – С-10-9; 4а – С-10-6; 1б – С-7-10; 2б – С-8-7; 3б – С-6-7; 4б – С-7-9

Так, для ППР С-10-9 і С-10-6 (криві 3а, 4а, рис. 3) ця залежність має мінімум і максимум: при вмісті ацетону 0–30% спостерігається різке зниження приведеної в'язкості; при подальшому збільшенні концентрації ацетону від 30% до 50% значення в'язкості знову зростає; а далі спостерігається різке зниження приведеної в'язкості до негативних значень.

Згідно існуючих уявлень зміна кількості органічного розчинника у суміші органічний розчинник–вода приводить до зниження в'язкості полімеру, що обумовлено пригніченням ступеня дисоціації його іоногенних груп, а, отже, макромолекула набуває більш згорнуту конформацію; зростання в'язкості пояснюється кращою розчинністю молекул органічного поліелектроліту і розгортанням макромолекули полімеру.

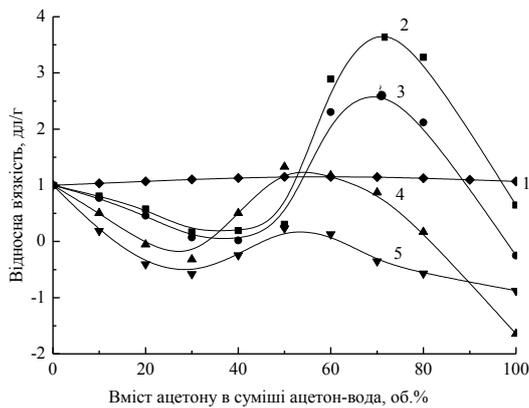
Кількість ацетону у розчині ППР, наявність якого приводить до пригнічення дисоціації іоногенних груп, визначається гідрофобністю полімеру: у більш згорнутої макромолекули полімеру заряд невеликий (більша гідрофобність), тобто для пригнічення дисоціації необхідно невелика кількість органічного розчинника; у менш згорнутої макромолекули полімеру заряд збільшується, отже для пригнічення дисоціації необхідна, навпаки, більша кількість органічного розчинника. Тобто, для ППР (рис. 3) необхідна більша кількість ацетону (30-40 об.%), порівняно з раніше відомими ПП, для пригнічення дисоціації іоногенних груп яких необхідна невелика кількість органічного розчинника (10 об.%).

Однак приведена в'язкість ППР С-7-9 (крива 4б, рис. 3) при переході від води до ацетону у всьому діапазоні складу цієї суміші зменшується, що пояснюється пригніченням дисоціації і, як наслідок, відбувається згортання макромолекули полімеру.

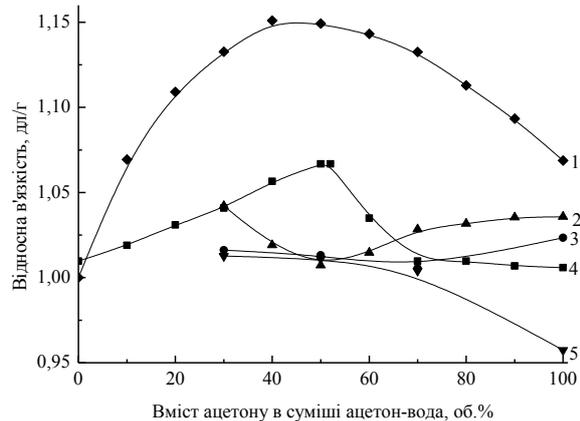
В області вмісту ацетону у суміші ацетон–вода більш 20 об.% в'язкість ППР С-9-6, С-10-9 і С-10-6 (криві 1а, 3а і 4а, рис. 3) зменшується до негативних значень. З метою більш детального пояснення негативних значень приведеної в'язкості розчинів ППР було проведено порівняльний аналіз залежностей відносної в'язкості суміші ацетон–вода та ацетон–вода–ППР від їх складу (рис. 4). При цьому відносна

в'язкість є співвідношенням в'язкості суміші розчинників (або розчину полімеру у цій суміші) до в'язкості води (або полімеру у воді).

З рис. 4 видно, що відносна в'язкість більшості розчинів ПР у суміші ацетон–вода нижча за відносну в'язкість чистої суміші розчинника у всьому діапазоні її складу. Тобто додавання ПР у суміш розчинника різного складу приводить до зменшення відмінностей в'язкості змішаного розчинника та води, що пов'язано зі зміною конформації ланцюга полімеру внаслідок зміни ступеня дисоціації макроіону.



а



б

Рис. 4. Залежність відносної в'язкості суміші ацетон–вода (1 а, б) та їх розчинів полімерів: 2а – С-9-6; 3а – С-8-6; 4а – С-10-9; 5а – С-10-6; 2б – С-7-10; 3б – С-8-7; 4б – С-6-7; 5б – С-7-9

При цьому відносна в'язкість розчинів ПР С-7-10, С-8-7 (криві 2б, 3б, рис. 4) практично не змінюється та має прямолінійний характер до вмісту ацетону 70 об. % (відбувається подавлення дисоціації іоногенних груп і макромолекула згортається за рахунок взаємодії гідроксильних і гідрофобних груп, однак розчинність полімеру покращується, але ступінь згортання макромолекули є невеликим), проте подальше зростання його вмісту приводить до незначного збільшення значень відносної в'язкості (макромолекула розгортається у кращому розчиннику).

Для ПР С-9-6 і С-8-6 (криві 2а, 3а, рис. 4) спостерігається зростання відносної в'язкості розчину полімеру при додаванні у воду 40–70 об. % ацетону (утворюються водно-органічні асоціати, які розчиняють деякі полімери краще, ніж вода); зменшення в'язкості розчину ПР нижче в'язкості розчинника – при подальшому збільшенні вмісту ацетону у суміші ацетон–вода (відбувається руйнування утворених асоціатів і розупорядкованість будови розчинника).

Згідно теоретичних уявлень про властивості водно-органічних розчинів наявність максимуму на кривих залежності відносної в'язкості від складу розчинника пояснюється стабілізацією структури води за рахунок впровадження молекул ацетону у пористу ажурну структуру води, які змінюють будову останньої з утворенням водно-органічних асоціатів змінного складу. Положення цього максимуму залежить тільки від розміру органічного розчинника. На висоту максимуму впливає природа та склад суміші органічний розчинник–вода, будова (наявність гнучкого та жорсткого блоку) полімеру.

Таким чином, при проведенні реакції ТДА і ДГ у водно-органічних розчинниках необхідно враховувати не лише розчинність вихідних мономерів і полімерів, а і продуктів зростання ланцюга полімеру. Останній фактор має особливе значення, що обумовлено наявністю іоногенних груп у будові цих продуктів.

Попередніми дослідженнями встановлено, що синтез ПЧАС можливо проводити за температур від 25°C до температури кипіння розчинника. Результати дослідження впливу температури на значення приведеної в'язкості розчину ППР наведені на рис. 5. Приведена в'язкість досліджуваних ППР проходить максимум за температури 60°C . Така залежність молекулярної маси ППР від температури пов'язана зі зростанням швидкості зростання ланцюга полімеру при підвищенні температури. При збільшенні температури вище оптимальної відбувається зменшення приведеної в'язкості ППР, що пояснюється наявністю побічних реакцій галогенметильних груп ДГ. З рис. 6 видно, що тривалість синтезу ППР знаходиться у межах 14-18 годин.

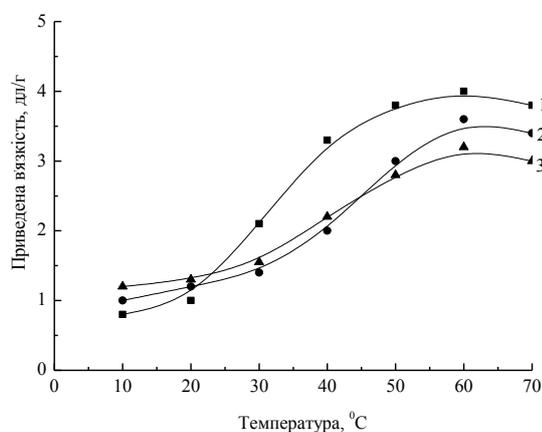


Рис. 5. Температурна залежність приведеної в'язкості розчинів ППР при концентрації мономерів $0,3$ моль/л і протягом 16 годин: 1 – С-8-10; 2 – С-9-10; 3 – С-7-10

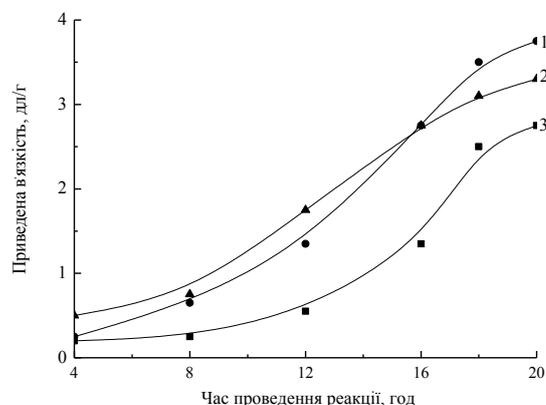


Рис. 6. Залежність приведеної в'язкості ПЧАСМ від часу реакції при концентрації мономерів $0,3$ моль/л і температурі 60°C : 1 – С-6-9; 2 – С-6-7; 3 – С-6-10

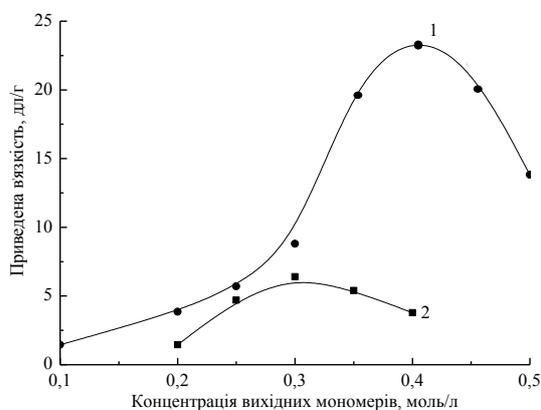


Рис. 7. Залежність приведеної в'язкості розчинів ППР від концентрації вихідних мономерів при температурі 60°C протягом 16 годин: 1 – С-10-7; 2 – С-10-6

З метою визначення оптимальних умов синтезу ППР вивчено вплив концентрації вихідних мономерів на в'язкість отриманих полімерів (рис. 7). Залежність в'язкості синтезованих ППР від концентрації вихідних мономерів характеризуються максимумами, значення яких визначаються будовою полімерів. Так, оптимальна концентрація вихідних мономерів для отримання ППР: для полімерів аліфатичної будови складає $0,3$ моль/л, а для полімерів алкілароматичної будови – $0,4$ моль/л.

Зменшення приведеної в'язкості синтезованих ППР при концентрації вихідних мономерів вище оптимального значення пов'язано, ймовірно, зі збільшенням кількості у реакційній суміші продуктів зростання ланцюга полімеру і посиленням внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій між ними, що приводить до згортання макромолекули полімеру.

Враховуючи все вищесказане, розроблено спосіб синтезу ППР за реакцією взаємодії отриманих ТДА і ДГ (рис. 2) у розчиннику змінного складу ацетон–вода, що дозволяє проводити реакцію у гомогенному середовищі. Синтез проводили за температури 50-60⁰С протягом 14-16 годин. Концентрація вихідних мономерів для отримання ППР аліфатичної будови складає 0,3 моль/л, а для ППР алкілароматичної будови – 0,4 моль/л.

Властивості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

У *четвертому розділі* наведено аналіз результатів дослідження фізико-хімічних властивостей ІРМ; визначені закономірності регулювання віскозиметричних властивостей нових ППР у воді і водно-етанольних розчинниках.

Встановлення закономірностей між фізико-хімічними властивостями розчинів ПЧАСМ їх будовою і природою розчинника дозволяє визначити діапазон практичних застосувань полімерів.

Особливістю будови ПЧАСМ є наявність фіксованих зарядів у полімерному ланцюзі, які визначають як конформацію макромолекули полімеру у розчині, так і характер взаємодії у макромолекулі та з протиіонами. Процес розчинення досліджуваних ПЧАСМ у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій за рахунок гідратацій відбувається зі зміною структури води. Це пояснюється гідрофобною гідратацією гідрофобних груп ланцюга макромолекули полімеру зі зміцненням структури води і гідрофільною гідратацією іоногенних груп – зі зміцненням структури води або її руйнацією (залежно від розміру замісника при четвертинному атомі Нітрогену).

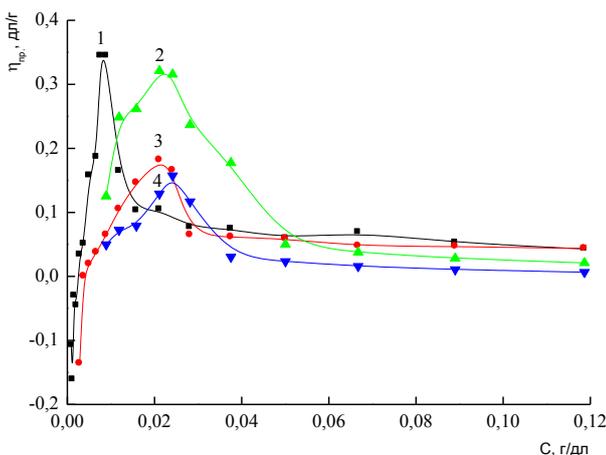


Рис. 8. Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{пр}$) ПЧАСМ у воді: 1 – С-8-6; 2 – С-10-7; 3 – С-10-6; 4 – С-7-6

Специфічною характеристикою поліелектролітів є концентраційна залежність приведеної в'язкості їх розчинів. Віскозиметричні дослідження водних розчинів ПЧАСМ показали, що синтезовані речовини є типовими представниками поліелектролітів – із зменшенням концентрації приведена в'язкість розчину полімеру зростає і проходить через максимум (рис. 8) на відміну від монотонного зменшення у розчинах неіонних полімерів.

Швидке зростання приведеної в'язкості з розведенням пояснюється конформаційними змінами ма-

кромолекул ПЧАС, а саме, ступенем розширення полімерного клубка в розчині, який залежить від гнучкості ланцюга полімеру. Для концентраційних залежностей приведеної в'язкості водних розчинів досліджуваних ПЧАСМ характерний максимум в області малих концентрацій (менше 0,03 г/дл), тобто при переході до граничних розведень. Це свідчить про існування аномального явища – поліелектролітного набрякання, причиною якого, згідно існуючим уявленням, є зростання ефективних зарядів полімерного ланцюга при розведенні полімерів і електростатичного відштовхування однойменно заряджених ланок ланцюга, що приводить до розгортання клубків і збільшення їх лінійних розмірів.

Збільшення величини приведеної в'язкості зі зменшенням концентрації характеризує ступінь розширення полімерного клубка в розчині при розведенні. Зростання кількості гідрофобних ділянок у макромолекулі полімеру зменшує його поліелектролітний характер у розчині за рахунок згортання полімерного клубка і відповідного зменшення зовнішніх іонних ділянок полімеру.

Існує декілька ідеалізованих теорій пояснення ефекту поліелектролітного набрякання, однак для більш детального пояснення результатів, отриманих при дослідженні розчинів ПЧАСМ різної будови застосовували напівемпіричні рівняння. Так, приведена в'язкість полімерів у розчині пов'язана з концентрацією рівнянням Фуосса-Штрауса $\eta_{\text{пит}}/C=A/(1+B\cdot\sqrt{C})+D$, де A – характеристична в'язкість при нульовій іонній силі ($[\eta]$ у рівнянні Марка-Куна-Хаувінка); B – параметр, що характеризує міжмолекулярну взаємодію; C – концентрація полімеру у розчині; D – характеристична в'язкість при нескінченно великій іонній силі.

Аналіз параметрів рівняння Фуосса-Штрауса (табл. 3) показав, що зі збільшенням характеристичної в'язкості ППР при нульовій іонній силі зростає роль міжмолекулярної взаємодії (A/B) у полімері, а коефіцієнт кореляції складає 0,96 (рис. 9). Роль міжмолекулярної взаємодії (A/B) у алкілароматичних ППР менша, ніж у аліфатичних ППР, що пояснюється, ймовірно, збільшенням внутрімолекулярних взаємодій у полімері між гідрофобними групами. Високі значення співвідно-

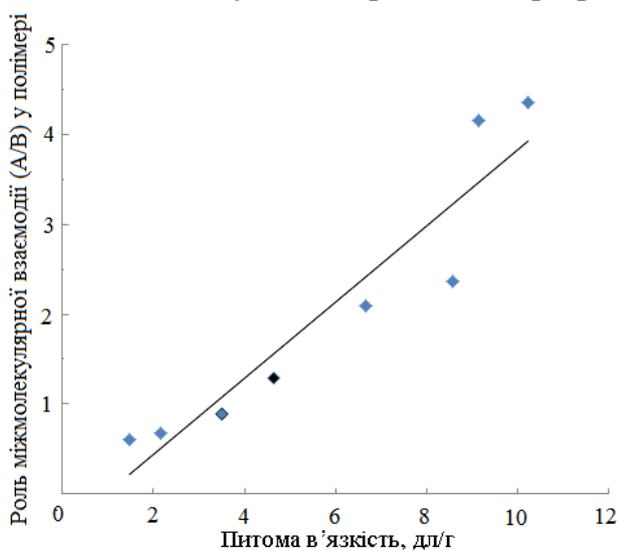


Рис. 9. Кореляційна залежність ролі міжмолекулярної взаємодії (A/B) у полімері від питомої в'язкості ППР

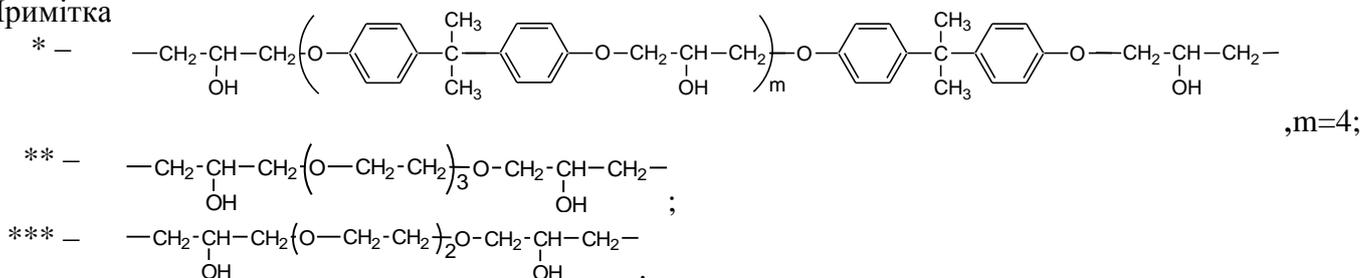
шення характеристичної в'язкості при нульовій іонній силі до міжмолекулярної взаємодії аліфатичних ППР підтверджують існуючі уявлення поведінки макромолекули полімеру у розчині: збільшення дисоціації іоногенних груп полімеру приводить до утворення стрижнеподібної форми макромолекули внаслідок зростання внутрішньомолекулярних сил відштовхування однойменних зарядів. Найменша міжмолекулярна взаємодія характерна для аліфатичних ППР з низькою характеристичною в'язкістю, що обумовлено, ймовірно, жорсткою стрижнеподібною конформацією макромолекули полімеру.

Таблиця 3. Значення параметрів рівняння Фуосса-Штрауса для полімерних

іонних рідин іоненового типу загальної формули $\left[\text{N}^{\oplus}\text{R}'\text{N}^{\oplus}\text{R}'' \right]^{\ominus}_n$, де R' – залишок третинного діаміну, R'' – залишок дигалогенопохідних сполук

Шифр сполуки	R'	R''	X	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г	A	B	D	A/B	\bar{M}_v
C-10-6	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ —CH—CH ₂ — OH	Cl	1,46	18,3	30,5	0,25	0,60	8625
C-7-6	*	—CH ₂ —CH—CH ₂ — OH	Cl	2,15	24,3	35,4	0,27	0,68	9939
C-6-8	—CH ₂ —CH—CH ₂ — OH	***	Cl	3,50	44,6	50,3	0,38	0,89	13465
C-10-7	—CH ₂ —CH ₂ —	*	Cl	4,64	95,2	73,8	0,65	1,29	19672
C-10-9	—CH ₂ —CH ₂ —	**	Cl	6,67	202,3	96,2	0,52	2,10	28677
C-7-10	*	—CH ₂ —CH ₂ —	Br	8,58	308,1	130,1	0,95	2,37	35389
C-9-10	**	—CH ₂ —CH ₂ —	Br	9,15	362,0	87,0	1,86	4,16	38361
C-8-10	***	—CH ₂ —CH ₂ —	Br	10,23	401,0	92,0	2,00	4,36	40374

Примітка



Відомо, що залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси полімеру описується рівнянням Марка-Куна-Хаувінка $[\eta]=k \cdot M^\alpha$, де k – константа, величина якої залежить природи полімеру та розчинника, температури; M – молекулярна маса полімеру; α – константа, величина якої залежить від конформації макромолекул полімеру в розчині. Раніше встановлено, що характеристична в'язкість при нульовій іонній силі для алкілароматичних полімерів складає $A=2,46 \cdot 10^{-7} M^2$, для аліфатичного 3,4-Br-іонена – $A=3,1 \cdot 10^{-7} M^2$. Значення коефіцієнта $\alpha=2$ в рівнянні Марка-Куна-Хаувінка дозволяє зробити висновок про стрижнеподібну конформацію макромолекули ПЧАСМ при малих концентраціях (менше 0,03 г/дл), що погоджується з уявленням про розгорнуту конформацію при нульовій іонній силі незалежно від будови полімеру.

Єдиної думки щодо природи максимуму на концентраційній залежності приведеної в'язкості ПЕ немає. Одними авторами цей ефект пояснюється набряканням макромолекули полімеру при розчиненні, іншими – асоціацією набряклих клубків, що зникає у дуже розведених розчинах.

Можливо припустити, що положення та величина максимуму на концентраційних кривих приведеної в'язкості залежить від величини молекулярної маси та гідрофільно-гідрофобного балансу макромолекули ПЧАСМ. Так, для алкілароматичних ПЧАСМ C-7-6 максимум зміщується в область більших концентрацій порівняно з аліфатичними ПЧАСМ C-9-6, що обумовлено посиленням гідрофобної взаємодії за рахунок введення гідрофобних груп. Аналогічна залежність

раніше спостерігалась при дослідженні в'язкості розчинів сополімерів стиролу з моноамідами малеїнової кислоти. Максимум приведеної в'язкості на концентраційній залежності зміщується у бік менших концентрацій в випадку ПЧАСМ С-6-9 з більшою довжиною етерного радикалу між атомами кватернізованого Нітрогену макромолекули. Зміщення максимуму в'язкості ПЧАСМ у бік менших концентрацій пов'язано зі збільшенням ступеня іонізації макромолекули полімеру та гідрофільно-гідрофобним конформаційним переходом.

Підвищення молекулярної маси ПЧАСМ приводить до збільшення інтенсивності поліелектролітного набрякання полімеру, тобто, висоти максимуму: С-6-9 з найбільшою молекулярною масою ($M_w=15115$) має максимальне значення приведеної в'язкості $\eta_{пр.}=6,3$ дл/г, тоді як С-6-7 з найменшою молекулярною масою ($M_w=9305$) – $\eta_{пр.}=2,2$ дл/г.

Одночасно зменшення молекулярної маси досліджуваних ПЧАСМ (перехід від ПЧАСМ аліфатичної будови С-6-9 до ПЧАСМ ароматичної будови С-6-7) приводить до зниження величини співвідношення приведеної в'язкості у максимумі до в'язкості при концентрації 0,1 г/дл, що вказує на більш компактну конформацію полімерного клубка.

Аномально низька в'язкість розчину ПЧАСМ (до негативних значень) при дуже великих розведеннях пов'язана зі зміною конформації макромолекул полімеру. При цьому необхідно звертати увагу на зміну структури розчинника.

Враховуючи вищесказане необхідно підсумувати наступне. При концентраціях (0,03-0,01 г/дл) завдяки впливу внутрішньо- та міжмолекулярного відштовхування між зарядами ланцюга полімеру, що приводить до зростання приведеної в'язкості і ступеня дисоціації іоногенних груп ПЧАСМ, макромолекула розкручується і набуває більш витягнутої лінійної конформації. У точці максимуму макромолекула ПЧАСМ набуває стрижнеподібної форми. Подальше збільшення концентрації полімеру у розчині за вищевказаних причин приводить до зниження ступеня дисоціації іоногенних груп, макромолекули поступово стають менш витягнутими, що приводить до зниження приведеної в'язкості. Таким чином, зміна приведеної в'язкості, що спостерігається при зміні концентрації полімеру пов'язана зі зміною дисоціації іоногенних груп, взаємодія між якими суттєво впливає на форму макромолекули.

Дослідження впливу температури на приведену в'язкість сильнорозведеного водного розчину ПЧАСМ показали, що з підвищенням температури значення в'язкості полімеру знижується. Наявність температурної залежності приведеної в'язкості свідчить, що конформаційний стан макромолекули полімеру залежить від температури. Відомо, що вода до 80°C має «пухку» будову у вигляді каркасу водневих зв'язків з незаповненими пустотами; при підвищенні температури відбувається зміна її структури: заповнення пустот і більш щільне пакування. Аналогічно у водних розчинах ПЧАСМ з підвищенням температури відбувається зміна структури води внаслідок заповнення полімером відповідних пустот каркасу води. При зниженні температури до 60°C , при якій проводиться синтез ППР, також відбувається зміна структури води під час розчинення полімеру з гідрофобною

складовою, що пояснюється зв'язуванням молекул води навколо гідрофобних груп полімеру.

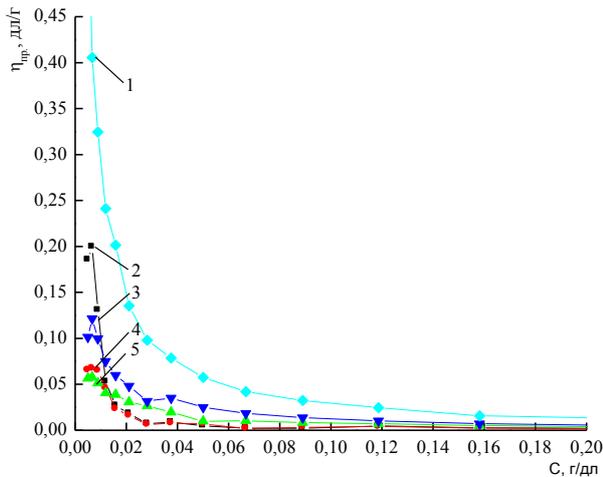


Рис. 10. Концентраційна (С) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{пр}$) водно-етанольних розчинів ПЧАСМ (С-6-9) (при концентрації, об.%): 1 – вода (100); 2 – етанол (100); 3 – вода–етанол (70:30); 4 – вода–етанол (30:70); 5 – вода–етанол (50:50) розчинником.

Враховуючи все вищезгадане, результати віскозиметричних досліджень дозволяють визначити можливі шляхи практичного застосування ППР як у воді, так і в органічних розчинниках.

ІР використовуються в якості компонентів різних електрохімічних пристроїв, які експлуатують у широкому діапазоні температур. Тому велике значення має дослідження термічної стійкості полімерних ІР та їх мономерних аналогів.

Синтезовані МДІР є термічно стабільними до 106-280⁰С. Необхідно зазначити, що МДІР, які містять радикали з алільними і алкільними групами, є стійкішими до термоокислювальної деструкції. Введення гідроксилвмісних та алкілароматичних замісників до атому Нітрогену МДІР приводить до зниження їх температури розкладання. Встановлено, що ще більший вплив має природа аніону, яка приводить до збільшення термічної стійкості МДІР у ряду: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BF_4^- , $H_2PO_4^-$. Перехід від ІР з монофункціональними четвертинними амонієвими групами до бісфункціональних ІР приводить до значного зменшення термостійкості. При переході ІР від мономерної до полімерної природи термічна стійкість переважно залежить від природи катіонної частини макромолекули полімеру: ППР, які містять радикали аліфатичної будови (280-330⁰С) більш термостійкі порівняно з ППР, які містять радикали алкілароматичної будови (150-280⁰С); збільшення довжини ланцюга між атомами четвертинного Нітрогену у макромолекулі полімеру приводить до зниження термостійкості зразків ІР.

Результати термогравіметричного аналізу симбатні даним диференційно-скануючої калориметрії для всіх синтезованих ІРМ. Встановлено (табл. 4-6), що

На рис. 10 наведена залежність приведеної в'язкості розчинів ПЧАСМ від складу суміші вода–етанол. Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що синтезовані ПЧАСМ у воді, етанолі та суміші вода–етанол виявляють класичну поліелектролітну поведінку – в'язкість розчину збільшується зі зменшенням концентрації полімеру.

Значний вклад в будову конформації макромолекули полімеру вносить гнучкість ланцюга (для аліфатичних значно більша, ніж для алкілароматичних ПЧАСМ), яка визначається густиною заряду, впливом гідрофільно-гідрофобного балансу та

температура плавлення (склування) синтезованих ІРМ знаходиться в діапазоні від -135°C до -28°C , тобто ІРМ – типові ІР.

Виявлено, що найбільший вплив має природа аніону, яка приводить також і до збільшення температури плавлення нових МДІР у ряду: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BF_4^- , H_2PO_4^- . ДІР (табл. 6) плаваються при нижчій температурі у деяких випадках, ніж МІР (табл. 5). Аналіз даних табл. 5 показав, що введення алільних і гідроксильних або алільних і алкілароматичних замісників до атому Нітрогену МІР приводить до зниження температури плавлення. При переході від ІР з монофункціональними четвертинними амонієвими групами до бісфункціональних ІР ця залежність вже не спостерігається. Найбільш низькою температурою плавлення (-135°C) характеризуються ДІР, які містять радикали з алільними групами.

Встановлено (табл. 4), що залежно від будови ПІР значення їх температури склування знижується у діапазоні від -28°C до -135°C : зі зменшенням довжини ланцюга макромолекули полімеру; при переході від ПІР з аніоном бромиду до ПІР з аніоном хлориду; ПІР, які містять радикали алкілароматичної будови склуваються при значно нижчій температурі порівняно з ПІР, які містять радикали аліфатичної будови. Ймовірно, що ПІР при охолодженні не кристалізуються і переходять у склоподібний стан. Зміни температури склування ПІР різної будови можна пояснити зміною енергії міжмолекулярної взаємодії і вільного об'єму у системі.

Іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

У *п'ятому розділі* розглянуті результати системних досліджень впливу зовнішніх факторів і особливостей будови нових ІРМ на їх питому та молярну іонну провідність. Вперше встановлено вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену, відстані між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі, довжини ланцюга макромолекули ІРМ на їх іонну провідність. Наведені результати кондуктометричного аналізу водних і органічних розчинів одержаних ІРМ.

Вплив будови іонних рідин іоненового типу і температури на їх іонну провідність. Раніше показано, що іонна провідність ІР обумовлена рухливістю аніонів, яка залежить від розміру іону, міжіонної взаємодії тощо. Збільшення іонної провідності зі зменшенням розміру аніона відповідає правилу Вальдена-Писаржевського. Сучасними роботами показано, що неможливо встановити загальні закономірності (кореляції) між окремими параметрами та іонною провідністю ІР. Тобто для кожного ряду ІР необхідно вивчати ці залежності окремо, а встановлені закономірності будуть притаманні лише для ІР певної будови.

З даних таблиць 4-6 видно, що синтезовані МДІР, як і інші низькомолекулярні електроліти, мають високу іонну провідність, природа якої обумовлена будовою їх катіонної та аніонної частин, від яких, як показано вище, залежить температура плавлення, термічна стабільність, в'язкість, а також гідрофобність або гідрофільність ІР. Отже, шляхом добору пари катіон-аніон можна варіювати властивості ІР.

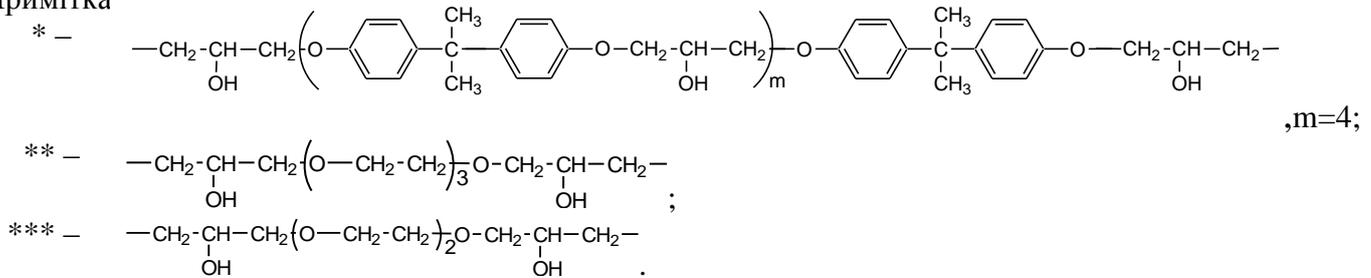
З метою прогнозування синтезу ПІР із заданою високою іонною провідністю у широкому діапазоні температур ($15-50^{\circ}\text{C}$) у роботі досліджено залежності між іонною провідністю та температурою, природою різних замісників при четвертинному атомі Нітрогену, гідрофобністю катіонної та аніонної частин МІР.

Таблиця 4. Фізико-хімічні властивості полімерних іонних рідин іоненового

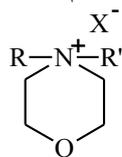
типу загальної формули $\left[\begin{array}{c} X^- \\ | \\ N^+ - R' - N^+ - R'' \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array} \right]_n$, де R' – залишок третинного діаміну, R'' – залишок дигалогенопохідних сполук

Шифр сполуки	R'	R''	X	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г	Вміст Нітрогену % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Вміст Галогену % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Показник залом- лення (n_D^{20})	Питома іонна провідність (σ), $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20 ⁰ С	Температура склування (T_g), ⁰ С
C-7-6	*	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	Cl	2,15	$\frac{3,68}{3,70}$	$\frac{10,71}{10,73}$	1,2956	$0,207 \cdot 10^{-1}$	-135
C-6-7	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	*	Cl	4,20	$\frac{3,68}{3,64}$	$\frac{10,71}{10,64}$	1,5280	$0,123 \cdot 10^{-1}$	-120
C-9-6	**	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	Cl	3,78	$\frac{4,20}{4,22}$	$\frac{10,64}{10,56}$	1,2830	$0,105 \cdot 10^{-1}$	-115
C-6-8	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	***	Cl	3,50	$\frac{5,37}{5,38}$	$\frac{13,63}{13,66}$	1,5210	$0,593 \cdot 10^{-2}$	-78
C-8-6	***	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	Cl	3,95	$\frac{5,37}{5,36}$	$\frac{13,63}{13,61}$	1,4132	$0,395 \cdot 10^{-2}$	-69
C-6-9	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	**	Cl	6,40	$\frac{4,20}{4,20}$	$\frac{10,64}{10,49}$	1,5250	$0,756 \cdot 10^{-5}$	-58
C-10-8	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	***	Cl	4,03	$\frac{5,70}{5,68}$	$\frac{14,46}{14,31}$	1,2200	$0,555 \cdot 10^{-2}$	-64
C-10-7	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	*	Cl	4,64	$\frac{3,84}{3,82}$	$\frac{9,73}{9,72}$	1,3910	$0,118 \cdot 10^{-1}$	-108
C-10-9	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	**	Cl	6,67	$\frac{5,23}{5,16}$	$\frac{13,27}{13,32}$	1,2957	$0,130 \cdot 10^{-2}$	-42
C-7-10	*	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Br	8,58	$\frac{3,42}{3,46}$	$\frac{19,54}{19,58}$	0,3200	$0,220 \cdot 10^{-2}$	-52
C-8-10	***	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Br	10,23	$\frac{4,82}{4,84}$	$\frac{27,54}{27,56}$	1,3433	$0,469 \cdot 10^{-2}$	-28
C-9-10	**	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Br	9,15	$\frac{4,48}{4,48}$	$\frac{25,60}{25,62}$	0,4700	$0,108 \cdot 10^{-2}$	-34

Примітка



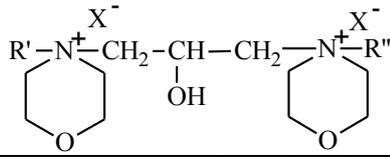
Таблиця 5. Фізико-хімічні властивості іонних рідин іоненового типу загальної



формули

Шифр сполуки	R'	R	X	Молекулярна маса	Вміст аніону, % $\frac{X_{\text{теор.}}}{X_{\text{пр.}}}$	Показник заломлення (n_D^{20})	Температура плавлення (T_g), °C	Питома іонна провідність (σ), См·см ⁻¹ при 20°C	Вихід (ω), %
C-1-5	—CH ₃	—CH ₂ — 	Cl	228	$\frac{15,57}{15,78}$	1,5150	-100	$0,249 \cdot 10^{-2}$	75
C-4-5»	—CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	221	$\frac{36,20}{36,40}$	1,4900	-85	$0,042 \cdot 10^{-2}$	81
C-4-3»	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	264	$\frac{30,29}{30,40}$	1,5280	-90	$0,640 \cdot 10^{-3}$	75
C-1-3	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ — 	Cl	270	$\frac{13,13}{13,24}$	1,5325	-89	$0,055 \cdot 10^{-2}$	85
C-3-1»	—CH ₂ — 	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	Br	314	$\frac{25,48}{25,20}$	1,5365	-88	$0,480 \cdot 10^{-3}$	77
C-3-1*	—CH ₂ — 	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	I	371	$\frac{34,26}{34,23}$	1,5365	-55	$0,100 \cdot 10^{-4}$	97
C-2-1	—CH ₂ — 	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	258	$\frac{13,74}{13,77}$	1,5395	-93	$0,111 \cdot 10^{-2}$	72
C-2-1*	—CH ₂ — 	—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	350	$\frac{36,10}{36,31}$	1,5430	-70	$0,140 \cdot 10^{-3}$	88
C-2-1**	—CH ₂ — 	—CH ₂ —CH ₂ —OH	BF ₄	309	$\frac{28,16}{28,26}$	1,4443	-59	$0,360 \cdot 10^{-4}$	91
C-1-4	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ — 	Cl	254	$\frac{13,98}{13,96}$	1,5385	-109	$0,589 \cdot 10^{-2}$	83
C-4-4*	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	I	305	$\frac{41,69}{41,63}$	1,5551	-87	$0,440 \cdot 10^{-3}$	85
C-4-4****	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	NO ₃	230	$\frac{26,96}{26,85}$	1,5525	-75	$0,186 \cdot 10^{-3}$	68
C-1-4*	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ — 	I	346	$\frac{36,70}{36,70}$	1,5885	-92	$0,850 \cdot 10^{-3}$	71
C-1-4**	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ — 	BF ₄	305	$\frac{27,40}{27,53}$	1,4198	-70	$0,135 \cdot 10^{-3}$	78
C-1-4***	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ — 	H ₂ PO ₄	315	$\frac{31,11}{31,15}$	1,2567	-35	$0,020 \cdot 10^{-5}$	87

Таблиця 6. Фізико-хімічні властивості димерних іонних рідин іоненового типу загальної формули



Шифр сполуки	R'	R''	X	Молекулярна маса	Вміст аніону, % $\frac{X_{\text{теор.}}}{X_{\text{пр.}}}$	Показник заломлення (n_D^{20})	Температура плавлення (T_p), °C	Питома іонна провідність (σ), См·см ⁻¹ при 20°C	Вихід (ω), %
C-20-1			Cl	484	$\frac{19,82}{19,92}$	1,4800	-103	$0,590 \cdot 10^{-2}$	76,8
C-20-1*			I	667	$\frac{38,00}{38,08}$	1,5043	-90	$0,410 \cdot 10^{-3}$	88,9
C-20-1***			BF ₄	535	$\frac{13,74}{13,72}$	1,5422	-28	$0,186 \cdot 10^{-4}$	95,3
C-20-1**			H ₂ PO ₄	510	$\frac{19,22}{19,24}$	1,5367	-55	$0,120 \cdot 10^{-6}$	86,9
C-20-3			Br	504	$\frac{43,60}{43,61}$	1,3850	-120	$0,124 \cdot 10^{-1}$	75,8
C-20-3*			I	687	$\frac{37,50}{37,57}$	1,4365	-89	$0,140 \cdot 10^{-3}$	92,5
C-20-3****			NO ₃	362	$\frac{18,78}{18,75}$	1,5745	-87	$0,102 \cdot 10^{-2}$	93,6
C-20-3**			H ₂ PO ₄	315	$\frac{31,11}{31,19}$	1,5452	-33	$0,549 \cdot 10^{-4}$	96,5
C-20-4-3			Br	488	$\frac{43,60}{43,61}$	1,5025	-128	$0,165 \cdot 10^{-1}$	76,6
C-20-4-3****			NO ₃	470	$\frac{14,46}{14,43}$	888,8	-93	$0,560 \cdot 10^{-3}$	58,8
C-20-4-3**			H ₂ PO ₄	588	$\frac{16,67}{16,69}$	1,5467	-56	$0,015 \cdot 10^{-5}$	90,2
C-20-4			Br	472	$\frac{45,71}{45,72}$	1,3895	-135	$0,518 \cdot 10^{-1}$	80,8
C-20-4****			NO ₃	330	$\frac{20,66}{20,60}$	1,4554	-88	$0,110 \cdot 10^{-3}$	87,4
C-20-4**			H ₂ PO ₄	474	$\frac{20,67}{20,66}$	1,5377	-33	$0,536 \cdot 10^{-4}$	75,5

Іонна провідність МДІР тісно пов'язана з температурою плавлення: питома провідність синхронно зменшується із зростанням температури плавлення. Наприклад, зниження температури плавлення МІР C-2-4 від -43°C до -107°C приводить до зростання питомої провідності від $0,50 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ до $0,50 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ МІР (табл. 7). Встановлені вперше кореляційні залежності між цими параметрами:

$$\begin{aligned} \text{MIP C-2-4} & (\sigma = -0,919 \cdot 10^{-4} T_{\text{пл}} - 55,3, r = -0,894); \\ \text{MIP C-1-1} & (\sigma = -0,396 \cdot 10^{-4} T_{\text{пл}} - 21,9, r = -0,946); \\ \text{ДІР C-20-1-2} & (\sigma = -0,340 \cdot 10^{-3} T_{\text{пл}} - 15,5, r = -0,760); \\ \text{ДІР C-20-2} & (\sigma = -0,120 \cdot 10^{-4} T_{\text{пл}} - 4,1, r = -0,984). \end{aligned}$$

Іонна провідність МІР критичним чином залежить від радіусу аніону (табл. 7) і корелює з ним. Так, кореляційні рівняння мають вигляд:

$$\begin{aligned} \text{MIP C-2-4} & (\sigma = -403,554 \cdot 10^{-4} R + 111,1, r = -0,841); \\ \text{MIP C-1-1} & (\sigma = -161,743 \cdot 10^{-4} R + 46,1, r = -0,942); \\ \text{ДІР C-20-1-2} & (\sigma = -369,143 \cdot 10^{-3} R + 103,7, r = -0,943); \\ \text{ДІР C-20-2} & (\sigma = -89,233 \cdot 10^{-4} R + 27,2, r = -0,935). \end{aligned}$$

У всіх випадках збільшення розміру аніону приводить до зменшення питомої провідності МДІР, що пов'язано із затрудненням руху носіїв заряду. Показано, що введення аніону йоду замість аніонів хлору, бром у МІРГ приводить до зменшення іонної провідності на один порядок. Аналогічна залежність спостерігається і для ДІРХ, ДІРБ, ДІРЙ. Встановлено, що перехід від сферичної (Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , H_2PO_4^-) до планарної (NO_3^-) структури аніону не приводить до порушення виявлених залежностей: із зростанням ковалентного радіусу аніону іонна провідність МДІР зменшується. Так, заміна аніону хлору (бром) в МІР на нітрат-аніон спричиняє зменшення іонної провідності на один порядок, а у випадку в ДІР – на один-два порядки; заміна аніонів хлору в МДІР на аніони тетрафторборату або фосфату приводить до зменшення іонної провідності на один-чотири порядки; іонна провідність МДІРН значно вища (на один-два порядки), ніж у МДІРФ та МДІРТ; іонна провідність МДІР з аніоном тетрафторборату значно вища, ніж у МДІР з аніоном фосфату.

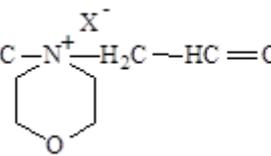
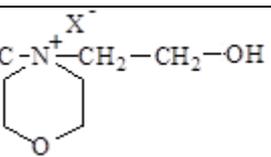
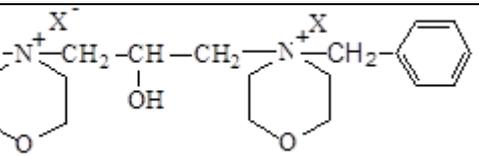
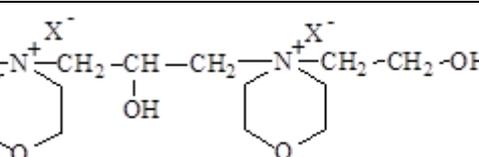
Вперше встановлено взаємозв'язок між радіусом аніону та температурою плавлення МДІР (табл. 7). Зменшення розміру аніону приводить до зниження температури плавлення МДІР. Відповідні кореляційні рівняння мають вигляд:

$$\begin{aligned} \text{MIP C-2-4} & (T_{\text{пл}} = 497,912R - 194,3, r = 0,957); \\ \text{MIP C-1-1} & (T_{\text{пл}} = 409,470R - 172,1, r = 0,999); \\ \text{ДІР C-20-1-2} & (T_{\text{пл}} = 817,192R - 285,4, r = 0,933); \\ \text{ДІР C-20-2} & (T_{\text{пл}} = 743,351R - 260,5, r = 0,949). \end{aligned}$$

Знайдена залежність надзвичайно важлива для подальшого синтезу ІРМ, що пов'язано з визначальним параметром ІР – температурою плавлення.

Перехід від МІР до ДІР приводить до зменшення іонної провідності на один порядок (табл. 7), ймовірно, у зв'язку із зростанням густини позитивних зарядів у молекулі. Порівняння МІР С-2-4 і С-1-1 та ДІР С-20-1-2 і С-20-2 чітко показує, що заміна β -гідроксиетильної групи на алільну чи бензильну приводить до збільшення іонної провідності, ймовірно, внаслідок зменшення взаємодії з протонами гідроксильних груп замісників при атомі Нітрогену і відповідними аніонами.

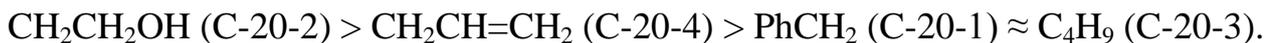
Таблиця 7. Температура плавлення, іонна провідність іонних рідин іоненового типу

Загальна формула	Шифр	X	R аніону, нм	T _{пл} , °C	σ, См·см ⁻¹
$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{X}^--\text{H}_2\text{C}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 	C-2-4	Cl	0,181	-107	$0,5 \cdot 10^{-2}$
	C-4-2»	Br	0,196	-98	$0,3 \cdot 10^{-2}$
	C-2-4*	I	0,206	-80	$0,4 \cdot 10^{-3}$
	C-2-4****	NO ₃	0,255	-77	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	C-2-4**	BF ₄	0,275	-67	$0,9 \cdot 10^{-4}$
	C-2-4***	H ₂ PO ₄	0,296	-43	$0,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 	C-1-1	Cl	0,181	-98	$0,2 \cdot 10^{-2}$
	C-1-1*	I	0,206	-88	$0,9 \cdot 10^{-3}$
	C-1-1****	BF ₄	0,275	-58	$0,3 \cdot 10^{-4}$
	C-1-1**	H ₂ PO ₄	0,296	-52	$0,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 	C-20-1-2	Cl	0,181	-130	$0,4 \cdot 10^{-1}$
	C-20-1-2****	NO ₃	0,255	-98	$0,1 \cdot 10^{-2}$
	C-20-1-2**	H ₂ PO ₄	0,296	-30	$0,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 	C-20-2	Cl	0,181	-128	$0,1 \cdot 10^{-2}$
	C-20-2*	I	0,206	-97	$0,9 \cdot 10^{-3}$
	C-20-2****	NO ₃	0,255	-95	$7,9 \cdot 10^{-4}$
	C-20-2***	BF ₄	0,275	-42	$8,3 \cdot 10^{-5}$
C-20-2**	H ₂ PO ₄	0,296	-40	$5,9 \cdot 10^{-5}$	

Наведені дані опосередковано вказують на зменшення внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії між аніонною та катіонною частинами із зростанням радіусу іона, що пов'язано з меншою електростатичною взаємодією між ними.

Дослідження впливу гідрофільності/гідрофобності ІР є важливим у пошуку шляхів отримання ІР з високою іонною провідністю. Саме тому встановлення впливу будови радикалів гідрофільної природи при катіонному центрі МДІР на їх іонну провідність (табл. 7) є необхідним для кожної нової ІР. Узагальнення результатів дослідження дозволяє зробити висновок, що МДІР з радикалом гідрофільної природи при катіонному центрі мають меншу провідність, ніж МДІР з радикалом гідрофобної природи, що обумовлено, ймовірно, зростанням сольватації аніонів.

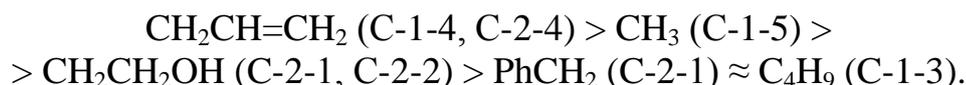
На підставі попередніх досліджень у роботі проведено порівняльний аналіз (табл. 5-7) та встановлено ряди залежностей іонної провідності від природи радикалів при катіонному центрі синтезованих МДІР. Так, для ДІР можливо вибудувати наступний ряд:



Вийнятком є ряд ДІРН, у якому спостерігається найбільша іонна провідність для N-бутилвмісного ДІР. Це можливо пов'язано з особливостями будови нітрат-аніону, що має три негативно заряджених атоми Оксигену.

На відміну від ДІР детальний аналіз питомої провідності МІР від їх структури замісників при атомі Нітрогену, враховуючи багатокомпонентність системи, провести неможливо. Але деякі залежності все ж таки встановлені при виключенні з розгляду будови другого радикалу при четвертинному атомі Нітрогену. Питома

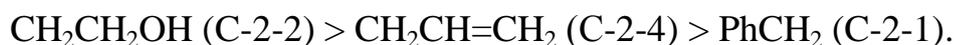
провідність МІРХ, що мають найменший власний радіус, в цілому зменшується в ряду:



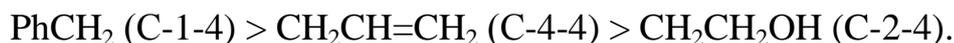
Зниження іонної провідності у випадку бутилвмісного і бензильного радикалу МІР, можливо, пов'язано зі збільшенням просторових затруднень. Аналогічна залежність простежується і для МІР з бромід-аніоном:



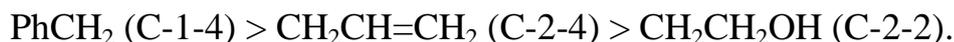
В цілому аналогічна залежність спостерігається для МІР, які містять сферичний аніон більшого розміру Γ :



Введення алільного радикалу у МІРІ замість β -гідроксиетильного змінює залежність на протилежну:



Остання залежність спостерігається і для МІРТ:



Для МІР, які містять аніони NO_3^- , H_2PO_4^- простежується залежність аналогічна ряду ДІР:

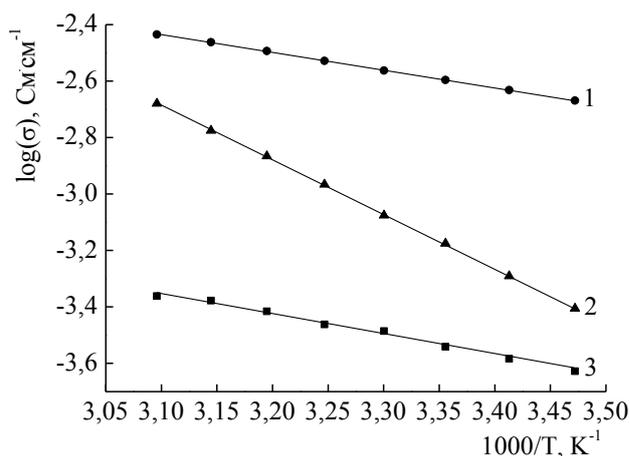
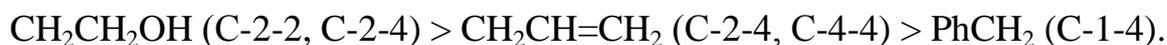


Рис. 11. Температурна ($1000/T$) залежність іонної провідності ($\log \sigma$) МІРБ: 1 – C-4-2»; 2 – C-4-3»; 3 – C-4-5»

Можна припустити, що вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену ІР на їх іонну провідність пояснюється відносною делокалізацією негативного заряду на аніоні, послабленням міжіонних взаємодій і розбіжностями між коефіцієнтами дифузії МДІР.

Характер температурної залежності питомої іонної провідності синтезованих МДІР однаковий (рис. 11). Показано, що питома провідність зростає зі збільшенням температури, що визвано, можливо, збільшенням швидкості руху іонів за рахунок зниження вязкості МДІР та зменшення сольватованості іонів.

В усіх випадках ІРМ мають на чотири-п'ять порядків вищу іонну провідність при значно меншій температурі склування ($T_{\text{ск.}} = -135 \div -28^\circ\text{C}$) порівняно із раніше відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих

радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів – похідних пірролідінію та імідазолію ($\sigma=10^{-6}-10^{-10}$ См·см⁻¹; $T_{пл.} = -8 \div 80^{\circ}\text{C}$).

Таким чином, встановлені закономірності між хімічною будовою МДІР та їх іонною провідністю дозволяє сформулювати наступні рекомендації для розробки нових ПІР з високою іонною провідністю: іонна провідність ІР іоненового типу зменшується із зростанням температури плавлення та зменшенням температури, саме ця залежність дуже важлива для ІР, тому її необхідно встановлювати для кожної індивідуальної полімерної ІР; зменшення радіусу аніону приводить до збільшення провідності ІР – високий рівень іонної провідності мають МДІР з аніоном хлору; введення алільних і β -гідроксиетильних груп до четвертинного атома Нітрогену ІР збільшує іонну провідність; введення неоднакових радикалів до четвертинного атома Нітрогену підвищує питому провідність порівняно з ІР, в яких ці радикали однакові.

Вплив температури і будови полімерних іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність. З метою встановлення впливу полімерної природи синтезованих ПІР на їх іонну провідність було проведено системне дослідження залежностей між температурою, замісниками при четвертинному атомі Нітрогену, відстанню між четвертинними атомами Нітрогену в макромолекулі, довжиною ланцюга макромолекули, типом аніонної частини ПІР та їх іонною провідністю.

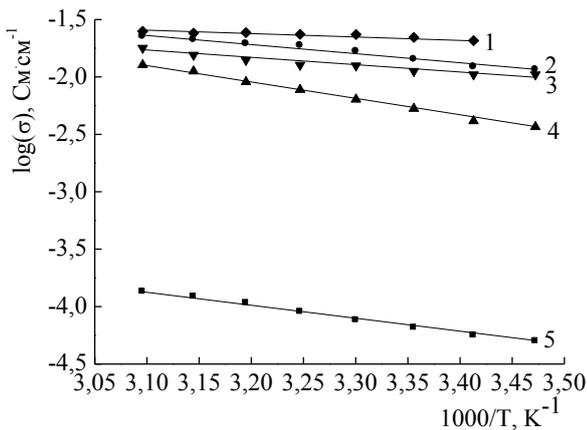


Рис. 12. Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log\sigma$) ПІРПЧАСМ: 1 – С-7-6, 2 – С-6-7, 3 – С-9-6, 4 – С-8-6, 5 – С-6-9

фактору приводить до зниження температури склування, яка визначає, у свою чергу, зменшення впорядкованості та збільшення рухливості сегментів ланцюга макромолекули полімеру з іонними групами.

Визначальним фактором, що впливає на температуру склування та значення іонної провідності ПІР, є все ж таки довжина ланцюга макромолекули полімеру: зі зростанням довжини ланцюга температура склування ПІР зростає, а їх іонна провідність зменшується.

У ряду ПІР (С-6-7, С-7-6 і С-6-9, С-9-6 і С-6-8, С-8-6) з однаковою будовою, але з різним ступенем полімеризації виявлено, що іонна провідність досліджуваних ПІР зменшується зі збільшенням довжини ланцюга макромолекули полімеру.

Встановлено, що при зниженні температури іонна провідність ПІР (рис. 12) зменшується, а в'язкість їх розчинів зростає (рис. 8). Це, ймовірно, обумовлено комплексом внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій макромолекул полімеру.

Аналіз отриманих даних (табл. 4-6) показав, що іонна провідність ПІР залежить і від температури склування полімеру: чим менша температура склування ПІР, тим вища їх питома провідність. Це добре корелює з аналогічною залежністю для МДІР.

Ймовірно така залежність пояснюється тим, що збільшення ентропійного

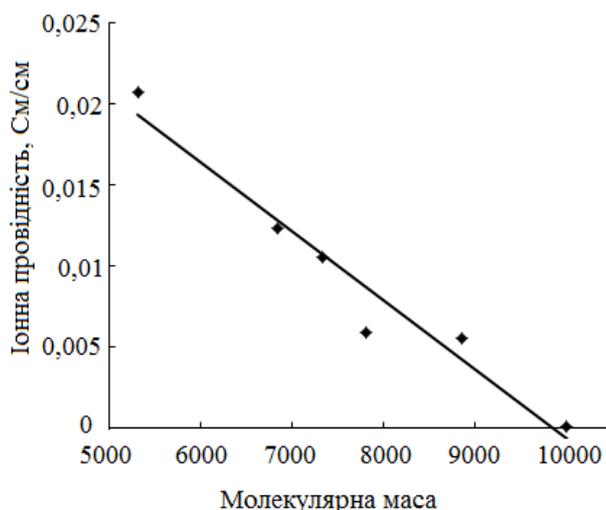


Рис. 13. Кореляційна залежність іонної провідності від молекулярної маси ППР

містять аніон броміду (С-7-10, С-8-10, С-9-10), що пояснюється меншою рухливістю носіїв заряду, а, отже, міжіонної взаємодії в останньому випадку за рахунок зростання розміру іону. Це добре корелює з результатами дослідження їх мономерних аналогів (табл. 5-6).

Зазначимо, що іонна провідність досліджуваних ПЧАСМ з замісником при атомі Нітрогену алкілароматичної будови вища, ніж в випадку ПЧАСМ з замісником аліфатичної будови. Так, питома провідність (при температурі 20⁰С) С-6-7 складає $0,12 \cdot 10^{-1}$ См·см⁻¹, а для С-6-9 – $0,76 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ (табл. 4). Це пояснюється тим, що макромолекула полімеру із замісником алкілароматичної будови більш жорстка і, відповідно, більш розгорнута порівняно з полімером, який містить замісники аліфатичної будови.

Іонна провідність ППР (табл. 8) на основі диброметану, які містять аніон броміду (С-10-10) менша, ніж у ППР на основі 1,3-дихлорпропанолу-2 (С-6-10), що відповідає знайденій раніше залежності для МДІР (С-2-2, С-2-4, С-4-2, С-20-2): питома провідність ІР зростає при введенні в молекулу β-гідроксиетильних груп. Це пов'язано, можливо, із збільшенням конформаційної лабільності групи СН₂СН(ОН)СН₂ порівняно з етиленовою, з іншого боку – більшою впорядкованістю полімерів.

Відстань між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі ПЧАС також важлива при визначенні іонної провідності ППР. Так (табл. 8), аналіз іонної провідності ряду ППР з радикалом, що має у будові групи –СН₂СН(ОН)СН₂–, синтезованих на основі ТДА-ДХП і ДГ-ТЕГ-1, ДГ-ДЕГ-1, (С-6-9, С-6-8, відповідно) показав, що збільшення відстані між атомами кватернізованого Нітрогену в макромолекулі ПЧАСМ приводить до зменшення їх іонної провідності. Це, напевно, слід пояснити зменшенням кількості зарядів у ланцюзі макромолекули полімеру.

Така залежність підтверджується кореляційним рівнянням

$$\sigma = -0,041 \cdot 10^{-4} M + 411,5$$

іонної провідності від молекулярної маси ППР з коефіцієнтом кореляції 0,983 (рис. 13). Тобто, зі збільшенням молекулярної маси ППР зменшується лінійність макромолекули полімеру, зростають просторові перешкодження та кількість зарядів у ланцюзі і, відповідно, зменшується їх рухливість.

Порівняльний аналіз даних табл. 4 показав, що іонна провідність ППР, що містять аніон хлору (С-10-7, С-10-8, С-10-9) значно вища, ніж у ППР, що

Таблиця 8. Температура плавлення, іонна провідність полімерних іонних

рідин іоненового типу загальної формули $\left[\text{N}^{\oplus}\text{R}'\text{N}^{\oplus}\text{R}'' \right]_n^{\ominus}$, де R' – залишок третинного діаміну, R'' – залишок дигалогенопохідних сполук

Шифр сполуки	R'	R''	X	n	\bar{M}_n	η_{intr}/C , дл/г	σ , См·см ⁻¹
C-10-10	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ —CH ₂ —	Br	33	5412	1,08	0,215·10 ⁻³
C-6-10	—CH ₂ — $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ —CH ₂ —	—CH ₂ —CH ₂ —	Br	28	5432	2,42	0,473·10 ⁻²
C-6-9	—CH ₂ — $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ —CH ₂ —	**	Cl	8	5336	3,39	0,401·10 ⁻³
C-6-8	—CH ₂ — $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ —CH ₂ —	***	Cl	10	5210	3,23	0,394·10 ⁻²

Примітка
 ** — $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_3\text{O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$;
 *** — $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_2\text{O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$.

Взагалі, залежність іонної провідності даного ряду ППР від відстані між четвертинними атомами Нітрогену в макромолекулі полімеру незначна. Можливо, для встановлення характеру зміни іонної провідності переважним є розмір макромолекули досліджуваного полімеру.

Таким чином, встановлено наступні залежності між хімічною будовою синтезованих ППР та їх іонною провідністю: іонна провідність ППР зростає зі збільшенням температури, що добре корелює з в'язкістю цих сполук (із зменшенням в'язкості зростає рівень іонної провідності), тобто, обумовлено комплексом внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій макромолекули полімеру; введення до основного ланцюга макромолекули ПЧАСМ радикалу алкілароматичної будови «розпушує» пакування полімерного ланцюга та збільшує іонну провідність ППР порівняно з ПЧАСМ аліфатичної будови; заміщення етиленового містка на групу —CH₂—CH(OH)—CH₂— у радикалі катіонної частини ППР приводить до зростання іонної провідності за рахунок збільшення водневих зв'язків у ланцюзі макромолекули; зі збільшенням довжини ланцюга макромолекули полімеру іонна провідність досліджуваних ППР зменшується, що пояснюється зростанням кількості позитивних зарядів і, відповідно, зменшенням рухливості аніонів, отже, все це обумовлено більш розгорнутою конформацією макромолекули полімеру; при введенні аніонів хлору замість аніонів бромю іонна провідність ППР зростає за рахунок зменшення розміру аніону.

Іонна провідність розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу у воді і органічних розчинниках. У теперішній час ІР знаходять практичне застосування як розчинники для органічного та неорганічного синтезу, електроліти в електрохімічних елементах, каталізатори різних хімічних процесів тощо. Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених вивченню природи електропровідності, до цього часу не існує пояснення впливу температури, природи розчинників і концентрації на зміни іонної провідності електролітів, особливо ІР. Тому величини іонної провідності ІР, їх органічних і водних розчинів можна

використовувати в якості довідникових даних при проведенні термодинамічних розрахунків процесів у воді та неводних розчинниках, що є необхідним для підбору електролітів електрохімічних елементів великої потужності, здатних працювати в області високих температур, тощо. Крім того, встановлені закономірності залежності іонної провідності ІР від концентрації та температури дозволяють оцінювати величину іонної провідності розчинів іонних рідин в органічних і водних розчинниках без проведення додаткових вимірювань.

Досліджена іонна провідність у розчинах іонних підсистем у воді, етанолі, ацетоні, ацетонітрилі, диметилформаміді у діапазоні концентрацій 0,00625–0,1 моль/л при температурах від 15⁰С до 25⁰С. Встановлено, що ІРМ у воді (органічному розчиннику) мають високу іонну провідність: МДІР $\sim 10^{-1}$ – 10^{-5} См·см⁻¹ ($\sim 10^{-1}$ – 10^{-5} См·см⁻¹); ПІР $\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} См·см⁻¹ ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-5} См·см⁻¹). Виявлено вплив структурних особливостей ІРМ на залежність іонної провідності від їх концентрації у розчинах.

Іонна провідність водних розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу. Практично всі криві залежності молярної іонної провідності ІРМ від їх концентрації у воді мають експоненційний характер. Криві концентраційної залежності питомої іонної провідності ІРМ у воді носять прямолінійний характер (зі збільшенням концентрації питома іонна провідність ІРМ зростає), що, ймовірно, описується рівнянням Дебая-Онзагера. При цьому нахил цих прямих не збігається з нахилом кривих концентраційної залежності молярної іонної провідності, що обумовлено дисоціаційно-асоціативними процесами у розчині: молекули ІР частково переходять у розчин з утворенням певного фазового розподілу. Різке зростання іонної провідності пов'язане зі збільшенням кількості аніонів, що перейшли у розчин, за рахунок утворення іонних пар або агрегатів.

Аналіз концентраційної залежності ступеня дисоціації ПІР свідчить, що зі зменшенням концентрації полімеру ступінь дисоціації зростає. При цьому макромолекула поліелектроліту розгортається від клубкоподібного до стрижнеподібного стану, що не суперечить теорії поліелектролітного набрякання. У випадку МДІР дисоціація у водних розчинах також зростає зі зменшенням їх концентрації внаслідок руйнування асоціатів.

Таким чином, зростання питомої іонної провідності розчинів ІРМ із зменшенням концентрації відповідає поведінці сильних електролітів: у розведених розчинах сильних електролітів швидкість руху іонів менше залежить від концентрації (тому питома іонна провідність зростає прямо пропорційно числу іонів); зі збільшенням концентрації зміцнюється взаємодія іонів, що зменшує швидкість їх руху. Зменшення молярної іонної провідності розчинів кінцевої концентрації електроліту пов'язано зі зменшенням швидкості руху іонів: так, виявляється ефект гальмування руху іонів за рахунок сил електростатичної взаємодії між іонами та його іонною сферою.

Іонна провідність органічних розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу. Аналіз результатів дослідження концентраційної залежності молярної і питомої іонної провідності розчинів ІРМ в органічних розчинниках показав, що характер впливу факторів на іонну провідність розчинів МІРХ і МІРБ в

ацетонітрилі, МІРЙ і МІРТ в ацетоні, ДІРТ і ДІРФ у етанолі; ПІР у ДМФА співпадає з характером впливу на іонну провідність ІРМ і їх водних розчинів.

Дисоціація та іонна провідність ІРМ у неводних розчинниках визначається поперше, діелектричною проникністю розчинника згідно правила Каблукова-Томсона-Нернста: збільшення діелектричної проникності розчинника приводить до зростання ступеню дисоціації електроліту та його іонної провідності; по-друге, в'язкістю розчинника, вплив якої на швидкість іону можна оцінити за формулою Стокса.

Таким чином, зміни на концентраційних залежностях іонної провідності бінарних систем ІРМ–розчинник можна пояснити балансом взаємодій катіон-аніон, катіон-катіон, аніон-аніон, розчинник-розчинник, розчинник-катіон, розчинник-аніон, які впливають на утворення асоціатів і агрегатів. Результати кондуктометричних досліджень ІРМ з розчинниками показали, що специфічні катіон-аніонні взаємодії визначаються структурою катіону і аніону, і, можливо, локалізовані на катіонній частині (що обумовлено перерозподілом електронної густини). Цей вплив пов'язано з сильними локальними міжіонними кулонівськими взаємодіями центрального позитивно зарядженого іону Нітрогену, водневими зв'язками між катіоною і аніоною частинами, міцність яких обумовлена природою (розміром, поляризуемістю та ін.) аніону. При цьому ІРМ з радикалом гідрофобної природи, можливо, мають анізотропну взаємодію. Необхідно також зазначити про повне розчинення ІРМ у всіх досліджуваних розчинниках. Взагалі, при практичному застосуванні бінарної суміші ІР–розчинник ІР є електролітом-переносником заряду, а розчинник знижує в'язкість цих систем, що зменшує енерговитрати.

Враховуючи вищесказане, отримані результати фізико-хімічних властивостей ІРМ в органічному розчиннику розширюють поняття теорії кислотно-основних взаємодій з участю слабих кислот, уявлень про механізми міжмолекулярних взаємодій у неводних розчинниках. Це дозволяє отримати відомості, необхідні для рекомендації ІРМ та їх сумішей з молекулярними рідинами як реагентів і каталізаторів в органічному синтезі, як роздільних агентів при екстракційній ректифікації, як компонент у батареях, акумуляторах, джерел струму, паливних елементах, суперконденсаторах, у виробництві сенсорів, тощо.

Застосування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

У шостому розділі розглянуто можливі галузі практичного застосування синтезованих ІРМ: як компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв, компонентів для мембран паливних елементів на основі поліелектролітних комплексів, компонентів плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату або триацетату целюлози, компонентів рідких електролітів для сонячних батарей, як озононеруйнуючі миючі засоби для очищення деталей і вузлів тертя ракетно-космічної техніки у середовищі рідкого кисню, як екстрагентів фенолу або бісфенолу А, як коагулянтів водної суспензії бентоніту.

Застосування іонних рідин іоненового типу як компонентів рідких електролітів для сонячних батарей. Уперше досліджено можливість застосування ІРМ в якості компонентів рідких електролітів для сонячних батарей. Вивчено електрохімічні властивості системи $KI/I_2/ІРМ$. Встановлено, що найбільшу іонну провідність мають модельні системи $KI/I_2/МІРХ$ (С-1-5, $\sigma=22,18$ мСм·см⁻¹),

КІ/І₂/МІРБ (С-3-1», $\sigma=22,58 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$) у співвідношенні 10/1/0,01 та КІ/І₂/ДІРБ (С-20-3, $\sigma=39,87 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$) у співвідношенні 10/1/0,1. Для МДІРЙ найкраща іонна провідність в реальних системах чутливих сонячних комірок КІ/І₂/МІРЙ (С-2-4*) становить $29,17 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$, КІ/І₂/ДІРЙ (С-20-3*) – $36,46 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Встановлено, що заміна МІРЙ на ДІРЙ у системи КІ/І₂/МІРЙ приводить до суттєвого зниження іонної провідності КІ/І₂/ДІРЙ. У всіх випадках іонна провідність досліджуваних систем практично однакова порівняно з раніше відомими, але у значно меншій (у 10 раз) концентрації запропонованих ІРМ.

Застосування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонентів плівкових полімерних матеріалів

Іонні рідини іоненового типу як компоненти плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату. Уперше досліджено можливість застосування полімерної композиційної системи поліізоціанату й МІР в якості йонообмінної мембрани. Розроблено спосіб отримання плівкової полімерної композиційної системи поліізоціанат–диметилформамід–МІР. Встановлено оптимальний склад плівкових матеріалів (ПІ/ДМФА/МІР у мольному співвідношенні 0,1/1/0,1) з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей. Найбільш прозорим є плівковий матеріал на основі поліізоціанату у присутності МІР С-4-3» (світлопропускання складає 82%), що відповідає світлопропусканню плівок на основі поліетилентерефталату. Крім того, досліджувані добавки ІР підвищують міцність і зменшують твердість плівок на основі поліізоціанату у 1,9–3,0 рази та в 2,4–3,5 рази, відповідно. Таким чином, полімерні композиції, модифіковані ІРМ є міцними, еластичними плівковими матеріалами, нерозчинними у воді й органічних розчинниках навіть при нагріванні. Плівки на основі поліізоціанату у присутності МІР мають найбільше водопоглинання (підвищується на 13–78%) та більше змінюють свої геометричні розміри при набряканні у воді, ніж вихідна композиція на основі поліізоціанату. Встановлено, що еквівалентна іонна провідність плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату й МІР при кімнатній температурі складає 10^{-5} – $10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Найкращою полімерною композиційною системою є поліізоціанат–МІР (С-4-3»)–диметилформамід у співвідношенні 0,1/1/0,1. Полімерну композиційну систему поліізоціанат–МІР слід рекомендувати в якості йонообмінної мембрани електролітних матеріалів різного призначення, наприклад, для електрохімічних сенсорів.

Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу як компоненти плівкових полімерних матеріалів на основі триацетату целюлози. Уперше досліджено перспективність застосування нових ІРМ у технології виробництва полімерних композиційних матеріалів на основі триацетатцелюлози з розчинів. Уперше вивчено вплив природи синтезованих ІРМ на реологічні властивості, термодинамічні параметри розчинів триацетату целюлози і оптичні, фізико-механічні властивості плівок з них. Встановлено, що нові ПІР зменшують динамічну в'язкість розчинів триацетату целюлози у 2,1-3,6 рази, міцність і твердість плівок збільшують у 2,4-6,5 рази й у 1-1,2 рази, відповідно, а їх низькомолекулярні аналоги – МІР і ДІР – підвищують міцність і зменшують твердість плівок триацетату целюлози у 3,7-18,2 рази й в 1,1-2,9 рази, відповідно. Виявлено, що світлопропускання плівкових полімерних композиційних матеріалів на основі

триацетату целюлози у присутності ІРМ досягає 80–90%, що відповідає світлопропусканню світового аналогу – плівкам на основі поліетилентерефталату. Встановлено, що еквівалентна провідність плівкового полімерного композиційного матеріалу на основі триацетату целюлози у присутності ІРМ складає 10^{-11} – 10^{-12} См·см⁻¹. Нові ІРМ можна рекомендувати в якості ефективних розчинників триацетату целюлози. Виявлено, що найкращою плівковою полімерною композиційною системою є композиція триацетат целюлоза–ІРМ С-6-7 (С-1-4)–потрійна суміш у співвідношенні 1/0,1/10. Плівковий полімерний композиційний матеріал на основі триацетату целюлози та ІРМ можна рекомендувати в якості оптичних сенсорів, наприклад, для видавничо-поліграфічного обладнання.

Застосування іонних рідин іоненового типу як екстрагентів

Іонні рідини іоненового типу як екстрагенти фенолу (бісфенолу А). Уперше здійснено дослідження екстракційної дії МДІР. Виявлено високу екстрагуючу здатність ІРМ. Уперше вивчено кінетику екстракції фенолу та бісфенолу А із води при додаванні МДІР. Встановлено вплив ІРМ на повноту й швидкість екстракції системи фенол-, бісфеноловмісного водного розчину. Виявлено ефект стабілізації фенол-, бісфеноловмісного водного розчину у присутності ІРМ. Встановлено залежність ефективності ІРМ й швидкості екстракції бісфенолу від концентрації та хімічної будови ІР. Показано залежність оптичної густини водних розчинів фенолу (бісфенолу А)–ІРМ від основності системи. МДІР можна з успіхом застосовувати як екстрагенти фенолу і бісфенолу А при очищенні стічних вод лакофарбової, деревопереробної, паперо-целюлозної промисловостей і підприємств виробництва та переробки полімерних і композиційних матеріалів.

Застосування полімерних іонних рідин іоненового типу як коагулянтів бентонітової глини з водної суспензії. Уперше досліджено можливість застосування нових ПІР як коагулянтів бентонітової глини з водної суспензії. Вивчено кінетику коагуляції бентонітової глини при додаванні синтезованих ПІР. Встановлено високу коагуляційну здатність одержаних ПІР. Показано ступінь та швидкість седиментації водної суспензії бентоніту у присутності синтезованих ПІР. Виявлено ефект стабілізації суспензії бентонітової глини у присутності ПІР. Показано залежність ефективності і швидкості седиментації глини від концентрації та хімічної будови ПІР. Показано вплив полімерної природи синтезованих високомолекулярних ІРМ. Синтезовані нові ПІР можуть з успіхом застосовуватися у більшості процесів, основою яких є поверхневі явища, а саме при очищенні стічних вод.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено наукову проблему створення полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів на основі морфоліну з високою іонною провідністю, які зберігають рідкий стан у широкому діапазоні температур, з метою подальшого застосування цих сполук у різних областях хімії і хімічної технології.

1. Створено основи методології одержання полімерних іонних рідин іоненового типу шляхом вивчення взаємозв'язку між будовою моно- і димерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну і їх властивостей. Встановлено,

що використання в моно- і димерних іонних рідинах аніонів хлору в якості протиіонів, присутність неоднакових замісників при четвертинному атомі Нітрогену, як і введення до них гідроксильних та алільних груп сприяє отриманню високого рівня іонної провідності ($10^{-1} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при її збереженні до температур $-28 \div -130^{\circ}\text{C}$.

2. Розроблено методи синтезу вихідних мономерів на основі взаємодії аліфатичних і алкілароматичних дигалогенідів з морфоліном – попередників нових полімерних іонних рідин іоненового типу.

3. Знайдено принципово нові підходи до синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу, які полягають у цілеспрямованому використанні особливостей будови третинних діамінів на основі морфоліну, дигалогенідів та природи і складу розчинника. Встановлено, що реакційна здатність третинних діамінів в реакції поліконденсації зростає симбатно з основністю третинних діамінів, значне збільшення молекулярної маси полімерів спостерігається при використанні в якості алкілюючого реагенту дибромідів та при проведенні реакції в розчинах ацетон–вода перемінного складу із поступовим збільшенням вмісту останньої протягом реакції. Полімерні іонні рідини іоненового типу з найбільшою молекулярною масою утворюються при початковій концентрації вихідних мономерів 0,3-0,4 моль/л і використанні розчинника ацетон–вода перемінного складу за температури $50-60^{\circ}\text{C}$ протягом 14-16 годин.

4. Знайдено і пояснено залежності в'язкості від концентрації полімерних іонних рідин у розчинах. Характер концентраційних залежностей поліелектролітів обумовлений ефективними конформаціями вторинних і третинних структур макромолекул, які визначаються гідрофобною взаємодією ділянок ланцюга макромолекули і співвідношенням сил електростатичної взаємодії іоногенних груп полімеру. Встановлено залежності видів взаємодій від первинної структури макромолекули полімеру, природи і складу розчинника, концентрації та температури: ступінь набрякання полімерного клубка в розчині залежить від розміру замісника при четвертинному атомі Нітрогену, гідрофобності та густини заряду ланцюга макромолекули; зі зниженням концентрації полімерний клубок розгортається і макромолекула набуває стрижнеподібної форми; процес розчинення полімерів у воді, як і підвищення (зниження) температури розчинів, супроводжується зміною структури розчинника.

5. Встановлено, що термічна стійкість і температура плавлення іонних рідин іоненового типу зростають із зменшенням довжини їх ланцюга, при введенні до атома Нітрогену алільних і алкільних замісників замість гідроксилвмісних і алкілароматичних та збільшенням об'єму аніонів у ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

6. Вперше встановлено кореляційні залежності між хімічною будовою мономерних, димерних і полімерних іонних рідин та їх фізико-хімічними властивостями, які є основою для синтезу нових сполук з заданими характеристиками: іонна провідність зростає із зменшенням розміру аніону, температури плавлення (склування) та молекулярної маси іонних рідин. Температура плавлення полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

знижується із зменшенням розміру аніонів та молекулярної маси іонних рідин. Пояснено хімічну природу знайдених залежностей.

7. Встановлено, що залежність іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу від температури описується рівнянням Арреніуса і зростає при введенні до основного ланцюга макромолекули полімеру радикалу алкілароматичної будови, заміщенні етиленової групи на групу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ у радикалі катіонної частини полімеру, зменшенні довжини і кількості зарядів у ланцюзі макромолекули та розміру аніону.

8. Створені нові полімерні іонні рідини іоненового типу, на відміну від відомих світових аналогів, мають на чотири-п'ять порядків вищу іонну провідність ($10^{-1} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при значно меншій температурі склування ($-28 \div -135^\circ\text{C}$).

9. Встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу, їх водних розчинів та розчинів в органічних розчинниках відповідає поведінці сильних електролітів – питома іонна провідність зростає із зменшенням концентрації у розчинах. Дисоціація та іонна провідність у неводних розчинниках залежить від діелектричної проникності та в'язкості останнього: збільшення діелектричної проникності приводить до зростання ступеня дисоціації та іонної провідності, тоді як зростання в'язкості – до зменшення іонної провідності.

10. Розвинуто методологію створення полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу з високим рівнем властивостей для застосування їх у системах на основі триацетату целюлози, поліізоціанату, як компонентів рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв, екстрагентів і коагулянтів стічних вод.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії

1. **Свердліковська, О.С.** Йонні рідини / Свердліковська О.С. у співавторстві з Бурмістром М.В. // Полімерні електроактивні матеріали [Текст]: *монографія* / Мамуня Є.П., Лебедев Є.В., Юрженко М.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., Свердліковська О.С. – Київ, 2013. – С. 151–229. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту та синтезу, формулювання наукових положень, аналіз та інтерпретація результатів, участь у написанні розділу*).

2. **Свердліковська, О.С.** Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – перспективні іонні рідини : *монографія* / О.С. Свердліковська. – ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2014. – 264 с. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту та синтезу, виконання частини експериментальної роботи, формулювання наукових положень, аналіз та інтерпретація результатів, написання монографії*).

Публікації у виданнях іноземних держав

3. **Свердликоская, О.С.** Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей [Текст] / М.В. Бурмистр, О.С. Свердликоская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко // Вестник Удмуртского университета. – 2012. – Серия 4. Физика и химия. – Вып. 1. – С. 55–68. (*Особистий*

внесок здобувача: формулювання завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

4. **Свердликівська, О.С.** Перспективні іонні рідини на основі дичетвертичних аммонієвих солей – производних морфоліну з аніоном фосфата [Текст] / О.С. Свердликівська, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // "Современный научный вестник". Серія Хімія і хімічні технології. – 2013. – № 54 (193). – С. 5–13. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання частини експериментальної роботи, обговорення й узагальнення результатів, написання статті).*

5. **Свердликівська, О.С.** Влияние внешних факторов и структурных свойств ионных жидкостей на основе дичетвертичных аммонієвих солей – производных морфоліну з аніоном фосфата на їх іонну провідність [Текст] / О.С. Свердликівська, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // Уральський научний вестник. Серія Хімія і хімічні технології. – 2013. – № 26 (74). – С. 93–98. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання частини експериментальної роботи, аналіз та інтерпретація експериментальних даних, написання статті).*

6. **Sverdlikovs'ka, O.S.** Perspective of ionic liquids based on bisquaternary salts of ammonium of derivatives morpholine with anion of tetrafluoroborate [Text] // European Applied Sciences. – 2014. – № 7. – P. 73–76. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті).*

7. **Sverdlikovs'ka, O.S.** Perspective of ionic liquids based on polymeric quaternary salts of ammonium (derivates morpholine) [Text] / O.S. Sverdlikovs'ka, M.V. Burmistr, O.V. Chervakov // European Applied Sciences. – 2014. – № 10. – P. 109–112. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування експерименту та синтезу, виконання частини експериментальної роботи, формулювання наукових положень, аналіз та інтерпретація результатів, участь у написанні статті).*

8. **Sverdlikovs'ka, O.S.** Perspective ionic liquids based on quaternary ammonium salts – derivatives of morpholine with nitrate anion [Text] / O.S. Sverdlikovs'ka, M.V. Burmistr, O.V. Chervakov // News of Science and Education. Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – № 20 (20). – P. 99–104. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті участь у написанні статті).*

9. **Sverdlikovs'ka, O.S.** Ionic liquids based on polymeric quaternary salts of ammonium (morpholine derivatives). Synthesis, properties, application [Text] / O.S. Sverdlikovs'ka, M.V. Burmistr // News of Science and Education. Chemistry and Chemical Technology. – 2015. – № 3 (27). – P. 76–83. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування експерименту та синтезу, виконання частини експериментальної роботи, формулювання наукових положень, аналіз та інтерпретація результатів, написання статті).*

10. **Sverdlikovs'ka, O.S.** Ionic liquids based on mono- and polymeric quaternary salts of morpholinium as a component of a films of polymeric materials based on cellulose

triacetate [Text] / O.S. Sverdlikovs'ka, M.V. Burmistr, O.V. Chervakov // Nauka i studia. Chemistry. – 2015. – № 5 (136). – P. 5-13. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, планування експерименту, виконання експериментальної роботи, формулювання наукових положень, обговорення результатів, участь у написанні статті*).

11. **Свердликоская, О.С.** Исследование влияния полимерных четвертичных морфолиниевых солей в качестве ускорителей процесса седиментации бентонитовой глины из водной суспензии [Текст] / О.С. Свердликоская, М.В. Бурмистр // Уральский научный вестник. Сер. Химия и хим. технологии. – 2015. – № 10 (141). – С. 135-138. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, , планування експерименту, виконання експериментальної роботи, аналіз та інтерпретація результатів, написання статті*).

Публікації у фахових виданнях України

12. **Sverdlikovs'ka, O.S.** Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices [Text] / O.V. Chervakov, M.V. Burmistr, O.S. Sverdlikovs'ka, V.H. Шапка // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30. – № 1. – С. 5–13. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті*).

13. **Свердликоская, О.С.** Синтез четвертичных аммониевых солей – производных морфолина [Текст] / О.С. Свердликоская, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С. 60–64. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті*).

14. **Свердликоская, О.С.** Сравнительный анализ структурных превращений морфолина и его производных [Текст] / О.С. Свердликоская, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 3. – С. 59–62. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, аналіз та інтерпретація результатів, написання статті*).

15. **Свердликоская, О.С.** Устойчивость к термоокислительной деструкции четвертичных аммониевых солей на основе морфолина [Текст] / О.С. Свердликоская, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 35–38. (*Особистий внесок здобувача: планування експерименту, аналіз і узагальнення експериментальних даних, обговорення результатів, написання статті*).

16. **Свердликоская, О.С.** Пленочные полиэлектролитные комплексы на основе сшитых сульфокислотных полимеров и четвертичных аммониевых производных морфолина [Текст] / О.В. Черваков, К.О. Герасименко, О.С. Свердликоская, М.В. Бурмистр, Ю.М. Кобельчук // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32. – № 3. – С. 251–258. (*Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи щодо синтезу іонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей, формулювання наукових положень з питань синтезу нових іонних рідин іоненового типу, участь в обговоренні результатів, участь у написанні статті*).

17. **Свердліковська, О.С.** Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 53–58. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання експериментальної роботи, аналіз та інтерпретація результатів, написання статті).*

18. **Свердліковська, О.С.** Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С. 35–38. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання експериментальної роботи, аналіз і обговорення результатів, написання статті).*

19. **Свердліковська, О.С.** Іонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С. 40–43. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання експериментальної роботи, аналіз та інтерпретація результатів, написання статті).*

20. **Свердліковська, О.С.** Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном йоду [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 69–72. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик дослідження, планування та проведення синтезу, виконання експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті).*

21. **Свердліковська, О.С.** Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном йоду на їх іонну провідність [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 73–75. *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, виконання експериментальної роботи, формулювання наукових положень, аналіз і узагальнення експериментальних даних, обговорення результатів, написання статті).*

22. **Свердліковська, О.С.** Вплив зовнішніх факторів на іонну провідність іонних рідин на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С. 60–62. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, виконання експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних, обговорення результатів, написання статті).*

23. **Свердліковська, О.С.** Застосування дичетвертинних амонієвих солей – іонних рідин нового типу в якості компонент рідких електролітів для сонячних батарей [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С. 28–33. *(Особистий внесок здобувача: планування експерименту, виконання експериментальної роботи, обробка та інтерпретація результатів, написання статті).*

24. **Свердліковська, О.С.** Застосування четвертинних амонієвих солей – іонних рідин нового типу в якості компонентів рідких електролітів для сонячних батарей [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 32–37. *(Особистий внесок здобувача: планування*

експерименту, виконання експериментальної роботи, аналіз та інтерпретація результатів, написання статті).

25. **Свердліковська, О.С.** Сучасний стан полімерних четвертинних амонієвих солей серед поліелектролітів (огляд) [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко // Вопр. хімії и хім. технології. – 2014. – № 1. – С. 43–52. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення експериментальних даних, участь у написанні статті).

Патенти

26. Пат. 91296 України, МПК (2009) Н 01 М 10/00, Н 01 М 6/00, С 07 D 295/037 (2006.01). Застосування іонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х. – № а 2009 01549; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 12.07.2010, Бюл. №13. – 6 с. (Особистий внесок здобувача: участь у формуванні завдань, виконання експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).

27. Пат. 88432 України, МПК Н 01 М 6/16, Н 01 М 10/36, Н 01 G 9/022, С 07 D 295/037, С 07 D 295/088. Застосування четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х. – № а 2009 01546; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 27.07.2009, Бюл. №14. – 4 с. (Особистий внесок здобувача: участь у формуванні завдань, виконання експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).

28. Пат. 102880 України, МПК Н 01 М 6/16, Н 01 G 9/022, Н 01 G 9/035, Н 01 М 10/0564, С 07 D 295/037, С 07 D 295/088, Н 01 В 1/06. Іонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компоненти рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х. – № а 2011 09917; Заявл. 27.08.2012; Опубл. 27.08.2013, Бюл. №16. – 6 с. (Особистий внесок здобувача: участь у формуванні завдань, виконання експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).

29. Пат. 107358 України, МПК С 07 D 295/037, Н 01 G 9/022, Н 01 М 8/00, Н 01 М 10/00. Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну з аніоном йоду в якості компонент рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х. – № а 2012 01590; Заявл. 14.02.2012; Опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24. – 3 с. (Особистий внесок здобувача: участь у формуванні завдань, виконання експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).

30. Пат. 104346 України, МПК Н 01 М 4/00, Н 01 М 6/16, Н 01 М 10/0564, Н 01 G 9/022, Н 01 G 9/035, С 07 D 295/037, С 07 D 295/088. Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компоненти рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Свердліковська О.С., Бурмістр М.В. – № а 2012 07103; Заявл. 10.12.2013; Опубл. 27.01.2014, Бюл. № 14. – 4 с. (Особистий внесок здобувача: участь у формуванні завдань, виконання

експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, участь у написанні патенту).

Тези доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях і форумах

31. Chervakov, O.V. Polyelectrolyte complexes based on cross-linked sulfonated polymers [Text] / O.V. Chervakov, K.O. Gerasymenko, **O.S. Sverdlikovs'ka**, M.V. Burmistr, Yu.M. Kobelchuk // Полімери спеціального призначення : тези допов. VI Українсько-польської конференції, Дніпропетровськ, Україна, 20-23 вересня 2010. – стор. 39. (очна участь)

32. Феденко, О.О. Полііонени на основі морфоліну, оксиранових сполук як компонент електрохімічних пристроїв нового типу [Текст] / О.О.Феденко, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 20-22 квітня 2011. – стор. 284. (очна участь)

33. Натикач, А.А. Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / А.А. Натикач, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 20-22 квітня 2011. – стор. 233. (очна участь)

34. Васильєва, Н.В. Четвертинні амонієві солі на основі морфоліну і ортофосфорної кислоти [Текст] / Н.В. Васильєва, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих, Дніпропетровськ, Україна, 20-22 квітня 2011. – стор. 178. (очна участь)

35. Колпакіді, Ю.М. Іонні рідини на основі похідних морфоліну в якості компонент сонячних батарей [Текст] / Ю.М. Колпакіді, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих, Дніпропетровськ, Україна, 20-22 квітня 2011. – стор. 213. (очна участь)

36. Бурмістр, М.В. Полііонени на основі морфоліну як компоненти електрохімічних пристроїв [Текст] / М.В. Бурмістр, **О.С. Сverdlikovs'ka**, О.О. Феденко // Розвиток наукових досліджень”2011 : тези допов. VII Міжнародної науково-практичної конференції, Полтава, Україна, 28-30 листопада 2011. – стор. 56–60. (заочна участь)

37. Сverdlikovs'ka, O.S. Перспективні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, А.А. Натикач // Поступ у нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості : тези допов. VI науково-технічної конференції, Львів, Україна, 25-28 квітня 2012. – стор. 248. (заочна участь)

38. Сverdlikovs'ka, O.S. Полікатіони на основі тетрагідро-1,4-оксазину [Текст] / М.В. Бурмістр, **О.С. Сverdlikovs'ka**, О.О. Феденко // IV міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези допов., Київ, Україна, 4-6 квітня 2012. – стор. 151. (заочна участь)

39. Натикач, А.А. Перспективные ионные жидкости на основе производных морфолина [Текст] / А.А. Натикач, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр //

TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов, Днепропетровск, Україна, 11-13 апреля 2012. – стор. 101–102. (очна участь)

40. Феденко, О.А. Ионная проводимость полиионенов на основе морфолина в растворах [Текст] / О.А. Феденко, **О.С. Свердликовская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов, Днепропетровск, Україна, 11-13 апреля 2012. – стор. 107–108. (очна участь)

41. Пушкарева, Р.В. Пленочные полимерные материалы на основе ионных жидкостей – производных морфолина [Текст] / Р.В. Пушкарева, **О.С. Свердликовская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов, Днепропетровск, Україна, 11-13 апреля 2012. – стор. 103–104. (очна участь)

42. Матийчук, А.И. Борсодержащие ионные жидкости как компоненты электрохимических приборов [Текст] / А.И. Матийчук, **О.С. Свердликовская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов, Днепропетровск, Україна, 11-13 апреля 2012. – стор. 99. (очна участь)

43. Коваль, К.Ю. Исследование свойств четвертичных аммониевых солей морфолина [Текст] / К.Ю. Коваль, **О.С. Свердликовская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов, Днепропетровск, Україна, 11-13 апреля 2012. – стор. 94. (очна участь)

44. Свердліковська, О.С. Полііонени на основі аліфатичних і алкілароматичних дигалогенідів і морфоліну [Текст] / **О.С. Свердліковська**, М.В. Бурмістр, О.О.Феденко // Поступ у нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості : тези допов. VI науково-технічної конференції, Львів, Україна, 25-28 квітня 2012. – стор. 249. (заочна участь)

45. Burmistr, O.M. Quaternary salts of ammonium based on derivatives of morpholine (ionic liquids) [Text] / O.M. Burmistr, **O.S. Sverdlikovs'ka**, M.V. Burmistr // Polymers of special applications : thesis VII Polish-Ukrainian conference, Radom-Swieta Katarzyna, Poland, September 25-27, 2012. – pg. 21. (очна участь)

46. Бурмістр, М.В. Перспективні іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей [Текст] / М.В. Бурмістр, **О.С. Свердліковська** // Наука і бізнес – основа розвитку економіки : тези допов. Міжнародного науково-практичного форуму, Дніпропетровськ, Україна, 11-12 жовтня 2012. – стор. 117. (очна участь)

47. Свердліковська, О.С. Плівкові полімерні матеріали на основі поліізоціанату та четвертинних амонієвих солей морфоліну (іонних рідин нового типу) [Текст] / **О.С. Свердліковська**, М.В. Бурмістр // ВМС-2012 : тези допов. VII Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук, Київ, Україна, 15-18 жовтня 2012. – стор. 79. (заочна участь)

48. Свердліковська, О.С. Перспективні йонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату [Текст] / **О.С. Свердліковська**, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и

прикладних досліджень'2013», 18-27 грудня 2012. – Вип. 4. – Т. 44. – Одеса: КУПРИЄНКО, 2012. – стор. 91–99. (заочна участь)

49. Свєрдліковська, О.С. Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей йонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату на їх йонну провідність [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материали міжнародної науково-практичної конференції «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2013», 19-30 березня 2013. – Вип. 1. – Т. 42. – Одеса: КУПРИЄНКО, 2013. – стор. 97–104. (заочна участь)

50. Свєрдліковська, О.С. Йонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр, А.І. Матійчук // Хімічні проблеми сьогодення : тези допов. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю, Донецьк, Україна, 11-14 березня 2013. – стор. 146. (заочна участь)

51. Свєрдліковська, О.С. Йонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти рідких полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр, К.Ю. Коваль // Хімічні проблеми сьогодення : тези допов. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю, Донецьк, Україна, 11-14 березня 2013. – стор. 140. (заочна участь)

52. Пушкарьова, Р.В. Плівкові полімерні матеріали на основі полізоціанату та йонних рідин – похідних морфоліну [Текст] / Р.В. Пушкарьова, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 118–119. (очна участь)

53. Матійчук, А.І. Четвертинні амонієві солі (похідні морфоліну) – йонні рідини нового типу [Текст] / А.І. Матійчук, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 161–162. (очна участь)

54. Коваль, К.Ю. Перспективні йонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей з аніоном фосфату та тетрафторборату [Текст] / К.Ю. Коваль, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 114–115. (очна участь)

55. Тищенко, Б.О. Йонні рідини – похідні морфоліну як розчинники [Текст] / Б.О. Тищенко, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 97. (очна участь)

56. Головань, Д.С. Перспективні йонні рідини на основі бісфункціональних четвертинних амонієвих солей (похідних морфоліну) [Текст] / Д.С. Головань, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI

Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 112–113. *(очна участь)*

57. Заярська, О.І. Аніонообмінна екстракція нітрат-аніонів йонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей (похідних морфоліну) [Текст] / О.І. Заярська, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 68. *(очна участь)*

58. Сорокіна, А.Д. Застосування йонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей в якості екстрагентів [Текст] / А.Д. Сорокіна, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 85–86. *(очна участь)*

59. Кирпичова, К.Ю. Полімерні четвертинні амонієві солі (похідні морфоліну) – йонні рідини нового типу [Текст] / К.Ю. Кирпичова, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 122–123. *(очна участь)*

60. Феденко, О.О. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх мономерні аналоги як йонні рідини [Текст] / О.О. Феденко, **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр // Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 24-26 квітня 2013. – стор. 124. *(очна участь)*

61. Свєрдліковська, О.С. Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей йонних рідин на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну з аніоном фосфату на їх іонну провідність [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко // Достижения высшей школы–2013 («Achievement of high school»): матер. IX Международной научно-практической конференции, София, Болгария, 17-25 ноября 2013. – Т. 39. – стор. 39–42. *(заочна участь)*

62. Тищенко, Б.А. Полимерные композиционные материалы на основе триацетата целлюлозы и ионных жидкостей [Текст] / Б.А. Тищенко, **О.С. Свєрдликовская**, М.В. Бурмістр // TRANS-MECH-ART-CHEM» в рамках «Неделя науки-2014» : тезисы докл. X Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Москва, Россия, 27-28 мая 2014. – стор. 32. *(заочна участь)*

63. Головань, Д.С. Ионные жидкости на основе четвертичных аммониевых солей морфолина [Текст] / Д.С. Головань, **О.С. Свєрдликовская**, М.В. Бурмістр // TRANS-MECH-ART-CHEM» в рамках «Неделя науки-2014» : тезисы докл. X Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Москва, Россия, 27-28 мая 2014. – стор. 13–14. *(заочна участь)*

64. Кирпичева, К.Ю. Полимерные четвертичные аммониевые соли (производные морфолина) – ионные жидкости нового типа [Текст] / К.Ю. Кирпичева, **О.С. Свєрдликовская**, М.В. Бурмістр // TRANS-MECH-ART-CHEM в рамках «Неделя науки-2014» : тезисы докл. X Международной научно-

практической конференции студентов и молодых ученых, Москва, Россия, 27-28 мая 2014. – стор. 19–20. *(заочна участь)*

65. Сverdlikovs'ka, O.S. Полімерні четвертинні амонієві солі як ефективні компоненти для отримання покриттів спеціального призначення [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко // Перспективні лакофарбові матеріали і покриття: теорія і практика : тези доп. I Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених і студентів, Дніпропетровськ, Україна, 9-11 квітня 2014. – стор. 35. *(очна участь)*

66. Сverdlikovs'ka, O.S. Іонні рідини на основі похідних морфоліну в якості компонент аніонообмінної екстракції [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, О.І. Заярська // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези доп., Київ, Україна, 9-11 квітня 2014. – стор. 92. *(заочна участь)*

67. Сverdlikovs'ka, O.S. Іонні рідини на основі похідних морфоліну в якості екстрагентів бісфенолу із стічних промислових вод [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, А.Д. Середжа // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези доп., Київ, Україна, 9-11 квітня 2014. – стор. 196. *(заочна участь)*

68. Burmistr, M.V. Research of possibilities use of polyionens as ionic liquids [Text] / M.V. Burmistr, **O.S. Sverdlikovs'ka**, O.M. Burmistr, O.O. Fedenko // Полімери спеціального призначення : тези доп. VIII Українсько-Польської конференції, Буковель, Україна, 1-4 жовтня 2014. – стор. 22. *(очна участь)*

69. Sverdlikovs'ka, O.S. The polymeric quaternary salts of ammonium based on derivatives of morpholine – ionic liquids [Text] / **O.S. Sverdlikovs'ka**, M.V. Burmistr, A.A. Nosanenko // Полімери спеціального призначення : тези доп. VIII Українсько-Польської конференції, Буковель, Україна, 1-4 жовтня 2014. – стор. 93. *(очна участь)*

70. Sverdlikovs'ka, O.S. The ionic liquids based on derivatives of morpholine as extractant of bisphenol from solid waste industrial water [Text] / **O.S. Sverdlikovs'ka**, M.V. Burmistr, O.P. Yushchishina // Полімери спеціального призначення : тези доп. VIII Українсько-Польської конференції, Буковель, Україна, 1-4 жовтня 2014. – стор. 141. *(очна участь)*

71. Sverdlikovs'ka, O.S. The influence of external factors and structural properties of ionic liquids based on polymeric quaternary salt of ammonium - derivatives of morpholine on their ionic conductivity [Text] / **O.S. Sverdlikovs'ka**, M.V. Burmistr // Proceedings of the European Workshop THE 2nd CEEP WORKSHOP ON POLYMER SCIENCE, Iasi, Romania, 24-25 October 2014. – pg. 249–252. *(очна участь)*

72. Chervakov, O.V. New ionogenic polymer materials for electrochemical devices and heterogeneous “green” synthesis [Text] / O.V. Chervakov, K.O. Gerasymenko, M.V. Andriianova, T.G. Filinskaja, **O.S. Sverdlikovskaya**, V.I. Lysenko // Membrane and sorption processes and technologies : thesis Ukrainian-Polish scientific conference, Kyiv, Ukraine, 1-3 December 2014. – pg. 18–24. *(очна участь)*

73. Сverdlikovs'ka, O.S. Полімерні четвертинні морфолінієві солі як іонні рідини [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, А.О. Носаненко // Хімія та

сучасні технології : тези доп. VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 27-29 квітня 2015. – стор. 145-146. *(очна участь)*

74. Сverdlikovs'ka, O.S. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей як екстрагенти фенолу із стічних промислових вод [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, О.П. Ющишина // Хімія та сучасні технології : тези доп. VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, Україна, 27-29 квітня 2015. – стор. 108. *(очна участь)*

75. Sverdlikovs'ka, O.S. Ionic liquids based on polymeric quaternary salts of ammonium (morpholine derivatives) [Text] / **O.S. Sverdlikovs'ka**, M.V. Burmistr // Proceedings of the European Workshop THE 2nd CEEP WORKSHOP ON POLYMER SCIENCE, Iasi, Romania, 23-26 September 2015. – pg. 213–217. *(заочна участь)*

76. Пономаренко, І.О. Іонні рідини на основі похідних морфоліну як компоненти поліграфічних офсетних фарб [Текст] / І.О. Пономаренко, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Сучасні проблеми хімії : тези доп. XVII Міжнародної конференції студентів та аспірантів, Київ, Україна, 18-20 травня 2016. – стор. 154. *(заочна участь)*

77. Бурмістр, М.В. Застосування полімерних четвертинних амонієвих солей як коагулянтів стічних вод [Текст] / М.В. Бурмістр, **О.С. Сverdlikovs'ka**, О.М. Бурмістр, О.О. Феденко // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2016 : тези доп. ІХ Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, Україна, 29–30 березня 2016. – стор. 217. *(заочна участь)*

78. Арлахова, А.С. Полімерні четвертинні морфолінієві солі як компоненти поліграфічних офсетних фарб [Текст] / А.С. Арлахова, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів : тези доп. Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, Україна, 21-23 вересня 2016. – стор. 63. *(заочна участь)*

79. Пономаренко, І.О. Застосування полімерних четвертинних амонієвих солей на основі похідних морфоліну та їх аналоги в якості компоненти поліграфічних фарб [Текст] / І.О. Пономаренко, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів : тези доп. Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, Україна, 21-23 вересня 2016. – стор. 65. *(заочна участь)*

80. Демідко, О.А. Полімерні четвертинні амонієві солі як компоненти дизайнерського паперу [Текст] / О.А. Демідко, **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр // Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів : тези доп. Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, Україна, 21-23 вересня 2016. – стор. 69. *(заочна участь)*

81. Сverdlikovs'ka, O.S. Застосування полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну у виробництві полімерних композиційних матеріалів на основі триацетат целюлози [Текст] / **О.С. Сverdlikovs'ka**, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології : тези доп. ІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, Україна, 21-23 листопада 2016. – стор. 144–145. *(заочна участь)*

82. Свєрдліковська, О.С. Полііонени на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідрооксазину [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук : тези доп., Київ, Україна, 20-21 жовтня 2016. – стор. 7–8. (*заочна участь*)

83. Свєрдліковська, О.С. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр, А.В. Білоус // Хімія та сучасні технології : тези доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпро, Україна, 26-28 квітня 2017. – стор. 53-54. (*очна участь*)

84. Свєрдліковська, О.С. Флексографські поліграфічні фарби [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, М.В. Бурмістр, І.О. Пономаренко // Хімія та сучасні технології : тези доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпро, Україна, 26-28 квітня 2017. – стор. 58-59. (*очна участь*)

85. Пономаренко, І.О. Нові офсетні поліграфічні фарби [Текст] / І.О. Пономаренко, **О.С. Свєрдліковська** // Young coatings & composites 3 : тези доп. III Міжнародної конференції, Дніпро, Україна, 23-25 жовтня 2017. – стор. 42. (*очна участь*)

86. Свєрдліковська, О.С. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу [Текст] / **О.С. Свєрдліковська**, О.О. Феденко, М.В. Бурмістр // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2018 : тези доп. II Всеукраїнської наукової конференції, Дніпро, Україна, 10 квітня 2018. – стор. 4-5. (*заочна участь*)

АНОТАЦІЯ

Свєрдліковська О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, 2018.

Дисертація присвячена розробці наукових основ створення полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну з високим рівнем іонної провідності в широкому діапазоні температур та встановлення залежностей їх фізико-хімічних властивостей від будови і зовнішніх факторів (розчинника, температури тощо) для вирішення нагальних проблем хімії високомолекулярних сполук.

Вперше встановлено кореляційні залежності між хімічною будовою мономерних, димерних і полімерних іонних рідин та їх фізико-хімічними властивостями, які є основою для синтезу нових сполук з заданими характеристиками: іонна провідність зростає із зменшенням розміру аніону, температури плавлення (склування) та молекулярної маси іонних рідин. Температура плавлення (склування) полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу знижується із зменшенням розміру аніону та їх молекулярної маси.

Знайдено залежності в'язкості від концентрації полімерних іонних рідин іоненового типу у розчинах. Пояснено хімічну природу знайдених залежностей.

З'ясовано вплив структури полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу (будови замісників при четвертинному атомі Нітрогену, розміру молекули, кількості зарядів і відстані між атомами четвертинного Нітрогену у ланцюзі макромолекули, типу аніонної частини), температури на їх іонну провідність та розчинів у воді і органічних розчинниках. Встановлено, що нові полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну мають суттєво вищий рівень (на чотири-п'ять порядків) іонної провідності ($\sim 10^{-1} - 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при збереженні властивостей до температури $-28^{\circ}\text{C} \div -135^{\circ}\text{C}$ порівняно з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних пірролідінію, імідазолію.

Показано можливість застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (органічних сонячних елементів, літєвих джерел струму, конденсаторів тощо), реагентів у синтезі полімерів, мийних озононеруйнівних засобів, модифікуючих добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів, екстрагентів і коагулянтів.

Ключові слова: полімерні іонні рідини, іонні рідини, полімерні четвертинні амонієві солі, моно- та дичетвертинні амонієві солі, морфолін, іонна провідність.

АННОТАЦИЯ

Свердликотская О.С. Полимерные четвертичные аммониевые соли и их аналоги – ионные жидкости нового типа. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, 2018.

Диссертация посвящена разработке научных основ создания полимерных ионных жидкостей и ионных жидкостей ионенового типа на основе морфолина с высоким уровнем ионной проводимости в широком диапазоне температур и установление зависимостей их физико-химических свойств от строения и внешних факторов (растворителя, температуры и др.) для решения проблем химии высокомолекулярных соединений.

Установлено основные закономерности синтеза полимерных ионных жидкостей ионенового типа: изучено кинетику реакции взаимодействия третичных диаминов на основе морфолина и дигалогенидов, установлено влияние строения исходных мономеров на их реакционную способность и величину молекулярной массы синтезированных полимера, определено оптимальную концентрацию исходных мономеров для получения полимеров с высокой молекулярной массой, показано эффективность использования растворителя переменного состава ацетон–вода при температуре $50-60^{\circ}\text{C}$ в течении 14-16 часов. Разработано способы синтеза

полимерных ионных жидкостей ионенового типа и методы регулирования их молекулярной массы.

Детальными исследованиями показано, что синтезированные полимерные ионные жидкости ионенового типа проявляют классическое полиэлектролитное поведение в воде, органических и водно-органических растворителях. Анализ параметров уравнения Фуосса-Штрауса, Марка-Куна-Хаувинка синтезированных полимерных ионных жидкостей ионенового типа свидетельствует о: стержнеобразной конформации макромолекулы полимера при малых концентрациях (менее 0,03 г/л), что согласуется с представлениями о развернутой конформации при нулевой ионной силе независимо от его строения; жесткости макромолекулы полимера в водных растворах без добавления низкомолекулярных солей; преобладающем влиянии ионогенных групп на конформацию макромолекулы полимера.

Определены физико-химические свойства и термическая стойкость полимерных ионных жидкостей и ионных жидкостей ионенового типа. Исследовано влияние структуры полимерных ионных жидкостей и ионных жидкостей ионенового типа (строения заместителей при четвертичном атоме азота, размера молекулы, количества зарядов и расстояния между атомами четвертичного азота в цепи макромолекулы, типа анионной части), температуры на их ионную проводимость и растворов в воде и органических растворителях. Установлено, что новые полимерные ионные жидкости и ионные жидкости ионенового типа на основе морфолина имеют существенно более высокий уровень (на четыре-пять порядков) ионной проводимости ($\sim 10^{-1} - 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при сохранении свойств до температуры $-28^{\circ}\text{C} \div -135^{\circ}\text{C}$ по сравнению с известными мировыми аналогами на основе полимерных ионных жидкостей, полученных радикальной полимеризацией метакрилатных мономеров производных пирролидиния, имидазолия. Показано, что температурная зависимость ионной проводимости исследуемых полимерных ионных жидкостей и ионных жидкостей ионенового типа описывается уравнением Аррениуса. С целью прогнозирования синтеза полимерных ионных жидкостей с заданной высокой ионной проводимостью в широком диапазоне температур ($15 - 50^{\circ}\text{C}$) установлены закономерности между химическим строением ионных жидкостей ионенового типа и их ионной проводимостью. Впервые установлены корреляционные зависимости между химическим строением мономерных, димерных и полимерных ионных жидкостей и их физико-химическими свойствами, которые являются основой для синтеза новых соединений с заданными характеристиками.

Показана возможность применения синтезированных полимерных ионных жидкостей и ионных жидкостей ионенового типа в качестве компонент жидких и полимерных электролитов для разных электрохимических устройств (солнечных батарей, источников тока, конденсаторов, литиевых батарей); реагентов в синтезе полимеров; мощных озононеразрушающих средств; модифицирующих добавок композиций на основе известных полимерных материалов; экстрагентов и коагулянтов.

В условиях НИЛ ХИТ ГВУЗ УГХТУ (г. Днепропетровск) осуществлены испытания возможности применения ионных жидкостей ионенового типа данного класса как пластификаторов для неводных электролитных систем, в частности

полимерных электролитов в литиевых источниках тока и органических солнечных элементах. В рамках договора о научно-техническом сотрудничестве на ГП "КБ Южное" (г. Днепропетровск) проведено опробирование синтезированных полимерных ионных жидкостей и ионных жидкостей ионенового типа с высокой ионной проводимостью в широком диапазоне температур в качестве озононеразрушающих моющих средств – заменителей хладона-113 для очистки деталей и узлов трения ракетно-космической техники в среде жидкого кислорода.

Ключевые слова: полимерные ионные жидкости, ионные жидкости, полимерные четвертичные аммониевые соли, моно- и дичетвертичные аммониевые соли, морфолин, ионная проводимость.

ABSTRACT

Sverdlikovs'ka, O.S. Polymeric quaternary ammonium salts and their analogues – ionic liquids of new type. – Manuscript.

A Doctor Degree thesis in Chemistry by specialty 02.00.06 – Macromolecular Chemistry. – SHEI “Ukrainian state university of chemical engineering”, Dnipro, 2018.

The dissertation is devoted to the development of scientific foundations for the production of polymeric ionic liquids and ionic liquids of ionen type based on morpholine with high ion conductivity in a wide range of temperatures and the determination of dependencies of their physic-chemical properties on structure and external factors (solvent, temperature, etc.) for solving urgent macromolecular chemistry problems.

For the first time established the correlation dependencies between the chemical structure of monomeric, dimeric and polymer ionic liquids and their physical and chemical properties, which are is basis for the synthesis of new compounds with given characteristics: ion conductivity, its increases with decreasing of anion size, melting point (glass transition), and molecular mass of ionic liquids . The melting point (glass transition) of polymeric ionic liquids and ionen type ion liquids decreases with decreasing anion size and molecular weight. The dependence of the viscosity on the concentration of ionen type polymeric ionic liquids in solutions was determined. The chemical nature of the discovered dependencies is explained.

The influence of the structure of polymeric ionic liquids and ionen type ion liquids (the structure of the substituent's at the quaternary nitrogen atom, the size of the molecule, the number of charges and the distance between the atoms of the quaternary nitrogen in the macromolecule chain, the type of the anionic part), the temperature range of their ionic conductivity in water solutions and organic solvents. It was established that the new polymeric ionic liquids and water morpholine-based liquids have a significantly higher level (four to fifteen orders) of ionic conductivity ($\sim 10^{-1}$ – 10^{-6} Sm·cm⁻¹) without properties changing in temperature range $-28^{\circ}\text{C} \div -135^{\circ}\text{C}$ in comparison with the world known analogues on the basis of polymeric ionic liquids which obtained by radical polymerization of methacrylate monomers of pyrrolidined derivatives, imidazolium.

The possibility of using synthesized polymeric ionic liquids and ionic liquids based on morpholine as components of liquid and polymeric electrolytes for various electrochemical devices (organic solar cells, lithium power sources, capacitors, etc.); also

as a reagent in the synthesis of polymers; as detergent ozonone destructive; as supplements of compositions based on known polymer materials; as extragrants and coagulants.

Key words: polymeric ionic liquids, ionic liquids, polymer quaternary ammonium salts, mono- and di-quaternary ammonium salts, morpholine, ionic conductivity.