

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
ВУЗ або наукова установа, де виконана робота

Міністерство освіти і науки України
Орган, до сфери управління якого належить установа

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Назва установи, де проводився захист дисертації

Міністерство освіти і науки України
Орган, до сфери управління якого належить установа

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Свердліковська Ольга Сергіївна

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

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

02 – Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____(Свердліковська О.С.)

Науковий консультант: Бурмістр Михайло Васильович, доктор хімічних наук,
професор

Дніпро 2018

АНОТАЦІЯ

Свердліковська О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу. – Кваліфікаційна наукова праця 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», Міністерство освіти та науки України, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Міністерство освіти та науки України, 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.

З метою прогнозування впливу природи радикалів біля атому Нітрогену макромолекули полімерних іонних рідин іоненового типу являло інтерес отримання іонних мономерів з різними органічними катіонними і неорганічними аніонними частинами. Властивості полімерних і мономерних четвертинних амонієвих солей залежать не лише від катіонної частини, а і від аніонної частини. Найбільш достовірним таку залежність вивчати на об'єктах з відомою молекулярною масою. Саме тому для дослідження впливу протиіону полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на їх властивості

було також проведено реакцію заміщення (реакцію Фінкельштейна) аніонів хлору або броду в морфолінієвих похідних на аніон йоду, тетрафторборату, фосфату, нітрату, гідроксильні аніони у синтезованих моно- і димерних четвертинних амонієвих солей. Одна з особливостей цієї реакції полягає у використанні розчинника, в якому солі натрію розчинні, а отримана у результаті обміну четвертинна амонієва соль не розчинна. Так, для кожного ряду іонних мономерів з різними аніонами було обрано певний розчинник: іонних мономерів з аніоном йоду – ацетон, іонних мономерів з нітрат-аніоном – етанол або воду, іонних мономерів з аніоном фосфату та тетрафторборату – ДМФА. 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 $-28 \div -130^\circ\text{C}$.

У роботі синтезовано нові полімерні іонні рідини іоненового типу за реакцією взаємодії третинних діамінів на основі морфоліну і алкілароматичних, аліфатичних дигалогенідів, будову та склад яких встановлено методами ІЧ-спектроскопії, потенціометричного титрування, аргентометрії та елементним аналізом. Також, отримано вихідні третинні діаміни шляхом взаємодії морфоліну як з біепоксидною сполукою, так і з дигалогенідом.

Кінетичними дослідженнями реакції взаємодії третинних діамінів на основі морфоліну і дигалогенідів встановлено, що із збільшенням швидкості реакції утворення полімеру в'язкість останнього зростає, а константи швидкості реакції корелюють із основністю третинних діамінів. Незважаючи на незначні зміни реакційної здатності досліджуваних вихідних мономерів, в'язкість синтезованих полімерів змінюється в широкому діапазоні. Так, в'язкість полімерних іонних рідин іоненового типу, отриманих реакцією третинних діамінів з алкілароматичними фрагментами великої довжини з дигалогенідами, має низькі значення. Використання третинних діамінів з естерними фрагментами великої довжини у синтезі полімерних іонних рідин іоненового

типу дозволяє отримати полімери з високою в'язкістю. Зроблено висновок про вплив утворених четвертинних амонієвих груп на реакційну здатність кінцевих аміно- і галогенметильних груп.

Встановлено, що молекулярна маса полімерних іонних рідин іоненового типу залежить не лише від реакційної здатності продуктів зростання ланцюга полімера, вихідних мономерів, насамперед від основності аміної складової, а і від природи та складу розчинника. Результатом розробки методики синтезу є висновок про доцільність використання при синтезі полімерних іонних рідин іоненового типу розчиннику змінного складу ацетон – вода, що обумовлено не лише розчинністю вихідних мономерів і полімерів, а і продуктів зростання ланцюга полімеру з іоногенними групами. Так, швидкість реакції утворення полімерів залежить не лише від природи, гідрофобності, діелектричної сталої розчинника, а і від конформаційного стану макромолекули зростаючого ланцюга полімеру: при випадінні полімеру в осад у реакційній суміші його макромолекула знаходиться у стані клубка; при розчиненні полімеру – у розгорнутому стані, активні кінцеві функціональні групи доступні для реакції зростання ланцюга полімеру. Встановлено, що реакція третинних діамінів з більш активними дигалогенідами, такими як диброміди, приводить до отримання полімерних іонних рідин іоненового типу з більшою в'язкістю у суміші ацетон–вода, ніж у неводних розчинниках. Але за цих умов реакція не проходить до кінця і супроводжується частковим гідролізом дигалогенідів.

Дослідженнями залежності в'язкості полімерів від температури, концентрації вихідних мономерів визначено оптимальні умови синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу. При цьому оптимальна температура проведення реакції отримання полімерів не залежить від будови досліджуваних мономерів, однак величина оптимальної концентрації вихідних мономерів, навпаки – залежить від їх будови, а, отже, і від їх реакційної здатності. Показано, що тривалість синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу знаходиться у межах 14-18 годин.

Таким чином, результати системних досліджень закономірностей реакцій утворення полімерних іонних рідин іоненового типу дозволили розробити способи синтезу полімерів різної молекулярної маси за реакцією взаємодії отриманих третинних діамінів і дигалогенідів у розчиннику змінного складу ацетон–вода. Це дозволяє проводити реакцію у гомогенному середовищі. При цьому збільшується діелектрична проникність реакційного середовища, що приводить до покращення розчинності зростаючого ланцюга полімерних іонних рідин іоненового типу за рахунок зміни його конформації макромолекули: кінцеві функціональні групи знаходяться на поверхні клубка полімеру, а, отже, і до збільшення швидкості реакції. Синтез проводили у розчиннику змінного складу ацетон–вода при температурі 50-60⁰С протягом 14-16 годин. Визначено оптимальну концентрацію вихідних мономерів для отримання ППР: для полімерів аліфатичної будови вона складає 0,3 моль/л, а для полімерів алкілароматичної будови – вона складає 0,4 моль/л.

Для визначення можливих шляхів практичного застосування полімерних іонних рідин іоненового типу проведено віскозиметричні дослідження у суміші розчинів, що доводять правильність вибору умов синтезу цих полімерів з найбільшою молекулярною масою, пояснюючи деякі закономірності їх синтезу у різних розчинниках, а також дозволяють встановити області застосування одержаних сполук як у воді, так і в середовищі органічного розчинника. Встановлено, що синтезовані полімерних іонних рідин іоненового типу виявляють класичну поліелектролітну поведінку у воді, органічних і водно-органічних розчинниках: зі зменшенням концентрації полімеру приведена в'язкість збільшується до максимуму. Аналіз параметрів рівняння Фуосса-Штрауса, Марка-Куна-Хаувінка синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу свідчить про: стрижнеподібну конформацію макромолекули полімеру при малих концентраціях (менше 0,03 г/дл), що погоджується з уявленнями про розгорнуту конформацію при нульовій іонній силі незалежно від його будови; жорсткість макромолекули полімеру у водних розчинах без додавання низькомолекулярних солей; переважний вплив іоногенних груп на

конформацію макромолекули полімеру у іонізованому або неіонізованому станах. Показано, що хімічна будова впливає на положення та величину максимуму на концентраційній залежності в'язкості водного розчину полімерних іонних рідин іоненового типу за рахунок співвідношення гідрофільно-гідрофобного балансу макромолекул полімеру і природою розчинника. Виявлено аномальну поведінку синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу у водно-спиртовому розчині – в'язкість водно-спиртових розчинів нижча від в'язкості розчинника.

У роботі досліджено фізико-хімічні властивості та термічну стійкість полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу. Проведено порівняльний аналіз показника заломлення, густини і розчинної здатності у воді, водно-органічних і апротонних розчинниках синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу у залежності від їх будови. Встановлено, що синтезовані полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу є термостабільними до $106-330^{\circ}\text{C}$. Показано, що нові полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу характеризуються низкою точкою склування (плавлення) $-28 \div -135^{\circ}\text{C}$, тобто є типовими іонними рідинами.

Кондуктометричними дослідженнями показано 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. Показано, що температурна залежність іонної провідності досліджуваних полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового описується рівнянням Арреніуса. Встановлено, що розроблені нові полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну мають суттєво вищий рівень (на чотири-п'ять порядків) іонної провідності ($\sim 10^{-1}-10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) при збереженні властивостей до температури $-28 \div -135^{\circ}\text{C}$ порівняно з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних

пірролідінію, імідазолію. Встановлено залежності між хімічною будовою синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну та їх іонною провідністю: іонна провідність полімерних іонних рідин 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 полімерних іонних рідин радикалу алкілароматичної будови «розпушує» пакування полімерного ланцюга та збільшує іонну провідність полімерних іонних рідин порівняно з полімерами аліфатичної будови; заміщення етиленового містка на групу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ у радикалі катіонної частини полімерних іонних рідин приводить до зростання іонної провідності за рахунок збільшення водневих зв'язків у ланцюзі макромолекули; зі збільшенням довжини ланцюга макромолекули полімеру іонна провідність досліджуваних полімерних іонних рідин 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 бром у іонна провідність полімерних іонних рідин зростає за рахунок зменшення розміру аніону.

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 аніону та їх молекулярної маси. Пояснено хімічну природу знайдених залежностей.

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.

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 джерел струму та органічних сонячних елементах.

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 – замінниками 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.

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

SUMMARY

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

Thesis for a Doctor Degree in Chemistry in speciality 02.00.06 Macromolecular Chemistry. – SHEI “Ukrainian state university of chemical engineering”, Ministry of Education and Science of Ukraine, SHEI “Ukrainian state university of chemical engineering”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2018.

The dissertation is devoted to the development of scientific foundations for the production of polymeric ionic liquids and ionic liquids of ionene 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.

In order to predict the effect of the radicals nature near the nitrogen atom on the macromolecule of polymeric ionic liquids of the ionene type, it was interesting to obtain ionic monomers with various organic cationic and inorganic anionic parts. The properties of polymeric and monomeric quaternary ammonium salts depend not only on the cationic, but also on the anionic part. The most reliable such dependence is a study of objects with known molecular weight. That is why, for the study of the influence of the anion of polymeric ionic liquids and ion-type ionic liquids on their properties, a substitution reaction (Finkelstein's reaction) of chlorine or bromine anions in morpholine derivatives was carried out on anion of iodine,

tetrafluoroborate, phosphate, nitrate, hydroxyl anions in synthesized mono- and bisfunctional quaternary ammonium salts. One of the features of this reaction is used a solvent in which the sodium salts are soluble, and obtained in an exchange of quaternary ammonium insoluble. For each row of ionic monomers with different anions, a certain solvent was chosen: ionic monomers with anion iodine – acetone, ionic monomers with nitrate anion - ethanol or water, ion monomers with anion phosphate and tetrafluoroborate - DMF. It was established that the use of mono- and dimer ionic liquids of chlorine anions as counterions, the presence of unequal substituents in the quaternary nitrogen atom and the introduction of hydroxyl and allyl groups contributes to the high level of ionic conductivity ($\sim 10^{-1} \div 10^{-6} \text{ Sm/cm}^{-1}$) without properties changing in temperature range $-28 \div -135^{\circ}\text{C}$.

In work the new polymer ionic liquids is synthesized due to interaction of tertiary amines on the basis of morpholine and alkylaromatic, aliphatic dihalogenides, their structure is proven by IR spectroscopy, potentiometric titration, argentometry and elemental analysis.. Also, a initial tertiary diamines is obtained due to interaction with morpholine dihalogenides.

The result of synthesis method is developing a conclusion of using a solvent with variable composition acetone-water. By kinetic studies of a tertiary diamines reaction based morpholine and dihalogenides tis established that with increasing of polymer reaction speed the viscosity (molecular weight) is increasing too, but constants of reaction speed is correlated with tertiary diamines base. Despite on the changes in the reactivity of the investigated a monomers, the viscosity of the synthesized polymers varies over a wide range. Thus, the viscosity of polymeric ionic liquids of the ionen type, obtained by the reaction of tertiary diamines with long length alkylaromatic fragments of with dihalogenides, has low values. The use of tertiary diamines with long length ester fragments in the synthesis of polymeric ionic liquids of the ionen type allows the obtaining of polymers with high viscosity. Was made a conclusion about the influence of formed quaternary ammonium groups on the reactivity of finite amine and halomethyl groups.

It is established that molecular weight of ionen type ionic liquids depending not only from reactivity of initial monomers and also from the growth products of the polymer chain and the starting monomers, primarily on the basis of the amino component also from a nature of solvent. The result is development of the synthesis technique is the conclusion about the feasibility of using in the synthesis of polymeric ionic liquids of the ionen type the solvents of the variable composition acetone – water, which is due not only to the solubility of the initial monomers and polymers, but also growth products of the polymer chain with ionogenic groups. Thus, the rate of reaction of the polymers formation depends not only on the nature, hydrophobic, dielectric constant solvent, but also on the conformational state of the macromolecule of polymer: when the polymer is deposited in the reaction mixture, its macromolecule is in a state of the coil; when the polymer is dissolved – in the expanded state, the active terminal functional groups are available for the polymer chain growth reaction. It was found that the reaction of tertiary diamines with more active dihalides, such as dibromides, leads to the obtaining of polymeric ionic liquids of ionen type with a higher viscosity in the acetone-water mixture than in non-aqueous solvents. But under these conditions the reaction does not go through and is accompanied by partial hydrolysis of dihalogenides.

The optimum conditions for the synthesis of ionen type polymeric ionic liquids have been determined by studies of the viscosity dependence of polymers on temperature and on the concentration of the initial monomers. In this case, the optimum temperature of the reaction to obtain the polymers does not depend on the structure of the investigated monomers, but the value of optimal concentration of the initial monomers, on the contrary - depends on their structure, and therefore on their reactivity. It was shown that the duration of synthesis of polymeric ionic liquids of the ionen type is within 14-18 hours.

Thus the systematic investigation of obtaining ionic liquids ion-type type reaction principles can develop a polymer synthesis with different molecular weight specifically the calculated quantity of tertiary diamines based on morpholine was mixed with equimolecular quantity of dihalogenides in acetone; synthesis was done

in a solvent with variable composition acetone–water at a temperature 50-60°C due to 14-16 h. Optimal concentration of initial monomers for polymeric ionic liquids: for polymers of the aliphatic structure, it is 0,3 mole/liter, and for polymers of the alkylaromatic structure, it is 0,4 mole/liter.

For determination of synthesis patterns and the possible ways of practical application of polymeric ion liquids of ion-type type was conducted a viscometric studies in mixture of solvents, which demonstrate the correct choice of synthesis methods of this polymers with the highest molecular weight, explaining some synthesis laws in various solvents, and also allow us to establish areas of compounds application. The analysis of the parameters of the Fois-Strauss, Mark-Kuhn-Hawwink equation of synthesized ion-type polymeric ionic liquids testifies to: the rotational conformation of a polymer macromolecule at low concentrations (less than 0,03 g/dl), which agrees with the notions of deployed conformation at zero ionic strength independently from its structure; rigidity of a macromolecule of a polymer in aqueous solutions without the addition of low molecular weight salts; the predominant influence of ionogenic groups on the conformation of a polymer macromolecule in ionized or nonionized states. It was shown that the chemical structure affects the position and magnitude of the maximum on the concentration dependence of the aqueous solution of the aqueous solution of ionic-type polymer ion liquids due to the relation between the hydrophilic-hydrophobic balance of polymer macromolecules and the nature of the solvent. Anomalous behavior of synthesized polymeric ionic liquids of the ionic type in the aqueous-alcohol solution is revealed – the viscosity of water-alcohol solutions is lower than the viscosity of the solvent.

The physicochemical properties and thermal stability of polymeric ionic liquids and ionen type ionic liquids are investigated in this work. A comparative analysis of the refractive index, density and solubility in water, water-organic and aprotic solvents of synthesized polymeric ionic liquids and ionen type ionic liquids depending on their structure has been carried out. It is established that synthesized polymeric ionic liquids and ionen type ionic liquids are thermostable up to 106-330°C. It is shown that new polymeric ionic liquids and ionen type ionic liquids

are characterized by a low point of melting point (glass transition) $-28 \div -135^{\circ}\text{C}$, that is typical for ionic liquids.

Conductometric studies show the influence of the polymeric ionic liquids structure and ionic liquids of the ionen type (the structure of the substituents 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 chain of the macromolecule, the type of the anionic part), the temperature of their ionic conductivity and solutions in water and organic solvents. It is shown that the temperature dependence of ionic conductivity of investigated polymeric ionic liquids and ionic liquids is described by the Arrhenius equation. It has been established that the new polymeric ionic liquids and ionen type ionic liquids based on morpholine have a significantly higher level (four to five orders of magnitude) of ionic conductivity ($\sim 10^{-1} \div 10^{-6} \text{ Sm}\cdot\text{cm}^{-1}$) while retaining properties up to temperatures $-28^{\circ}\text{C} \div -135^{\circ}\text{C}$ 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 dependences between the chemical structure of ionen type ionic liquids based on morpholine and its ionic conductivity have been established: the ionic conductivity of polymeric ionic liquids increases with increasing temperature, which correlates well with the viscosity of these compounds (with decreasing viscosity the level of ionic conductivity increases), that is, due to the complex of intra-and intermolecular interactions of a macromolecule of a polymer; the introduction into the main chain of the macromolecule of polymeric ionic liquids of the radical of the alkylaromatic structure "loosens" the packaging of the polymeric chain and increases the ionic conductivity of polymeric ionic liquids in comparison with the polymers of the aliphatic structure; Replacement of the ethylene bridge into the group $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ in the radical of the cationic part of the polymeric ionic liquids leads to an increase in ionic conductivity due to the increase of hydrogen bonds in the chain of the macromolecule; with an increase in the length of the polymer macromolecule chain, the ion conductivity of the investigated polymer ion liquids decreases, which is

explained by the increase in the number of positive charges and, consequently, by the decrease in the mobility of the anions, hence, all this is due to the more detailed conformation of the polymer macromolecule; when introducing chlorine anions instead of anions of bromine, the ionic conductivity of polymeric ionic liquids increases due to the reduction of the size of the anion.

By conductometric studies is shown the influence of changes in external factors (temperature), structural properties (the symmetry of the cationic part, the number of quaternary ammonium groups in the cationic radical, the distances between the atoms of quaternary nitrogen in the macromolecule, the length of the chain of the macromolecule, the nature of the substituents at the quaternary nitrogen atom, the type of the anionic part) polymeric ionic liquids and ion-type ionic liquids based on polymeric quaternary ammonium salts and their analogs (morpholine derivatives) on ion conductivity of these compounds and their aqueous and organic solutions.

Its shown the possibility of using synthesized polymeric ionic liquids and ionic liquids based on polymeric quaternary ammonium salts and their analogs (morpholine derivatives) as components of liquid and polymer electrolytes for various electrochemical devices (solar cells, current sources, capacitors, lithium current sources, etc.); also as a reagent in the synthesis of polymers, detergent ozone destructive, supplements of compositions based on known polymer materials, extragranulants and coagulants.

The practical results are acknowledged by testing laboratory reports. At research – scientific ;laboratory of the power sources (city of Dnipro) are tested a possibility of application polymeric ionic liquids of this class as plasticizers for non-aqueous electrolyte systems, in particular polymeric electrolytes in lithium current sources and organic solar cells.

According to agreement of scientific and technical cooperation on construction bureau “Pvidene” are tested a synthesized polymeric ionic liquids and ion-type ionic liquids based on polymer quaternary ammonium salts and their analogues (morpholine derivatives) with high ionic conductivity over a wide temperature range i

to ozonone detachable detergents – a replacment of “hladone-113” for cleaning mechanical parts, mechanisms and friction units of aerospace technique in the atmosphere of liquid oxygen.

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

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Свердліковська, О.С. Йонні рідини / Свердліковська О.С. у співавторстві з Бурмістром М.В. // Полімерні електроактивні матеріали [Текст]: монографія / Мамуня Є.П., Лебедєв Є.В., Юрженко М.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., **Свердліковська О.С.** – Київ, 2013. – С. 151–229.
2. Свердліковська, О.С. Полімерні четвортинні амонієві солі та їх аналоги – перспективні іонні рідини : монографія / **О.С. Свердліковська.** – ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2014. – 264 с.
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.
4. Свердликоская, О.С. Перспективные ионные жидкости на основе дичетвертичных аммониевых солей – производных морфолина с анионом фосфата [Текст] / **О.С. Свердликоская**, М.В. Бурмистр, О.А. Феденко // "Современный научный вестник". Серия Химия и химические технологии. – 2013. – № 54 (193). – С. 5–13.
5. Свердликоская, О.С. Влияние внешних факторов и структурных свойств ионных жидкостей на основе дичетвертичных аммониевых солей – производных морфолина с анионом фосфата на их ионную проводимость [Текст] / **О.С. Свердликоская**, М.В. Бурмистр, О.А. Феденко // Уральский научный вестник. Серия Химия и химические технологии. – 2013. – № 26 (74). – С. 93–98.

6. Sverdlikovs'ka, O.S. Perspective of ionic liquids based on bisquaternary salts of ammonium of derivatives morpholine with anion of tetrafluoroborate [Text] / **O.S. Sverdlikovs'ka** // European Applied Sciences. – 2014. – № 7. – P. 73–76.

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.

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.

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.

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.

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.

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. Shapka // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30. – № 1. – С. 5–13.

13. Свердликoвская, О.С. Синтез четвертичных аммониевых солей – производных морфолина [Текст] / **О.С. Свердликoвская**, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С. 60–64.

14. Свердликoвская, О.С. Сравнительный анализ структурных превращений морфолина и его производных [Текст] / **О.С. Свердликoвская**, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 3. – С. 59–62.

15. Свердликoвская, О.С. Устойчивость к термоокислительной деструкции четвертичных аммониевых солей на основе морфолина [Текст] / **О.С. Свердликoвская**, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 35–38.

16. Свердликoвская, О.С. Пленочные полиэлектролитные комплексы на основе сшитых сульфокислотных полимеров и четвертичных аммониевых производных морфолина [Текст] / О.В. Черваков, К.О. Герасименко, **О.С. Свердликoвская**, М.В. Бурмистр, Ю.М. Кобельчук // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32. – № 3. – С. 251–258.

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.

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.

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.

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.

21. Сverdlikovska, O.S. Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном йоду на їх іонну провідність [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 73–75.

22. Сverdlikovska, O.S. Вплив зовнішніх факторів на іонну провідність іонних рідин на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С. 60–62.

23. Сverdlikovska, O.S. Застосування дичетвертинних амонієвих солей – іонних рідин нового типу в якості компонент рідких електролітів для сонячних батарей [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С. 28–33.

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

25. Сverdlikovska, O.S. Сучасний стан полімерних четвертинних амонієвих солей серед поліелектролітів (огляд) [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 43–52.

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 / **Сverdlikovska O.C.**, Бурмістр М.В., Шапка В.Х. – № а 2009 01549; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 12.07.2010, Бюл. №13. – 6 с.

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 / **Сverdlikovska O.C.**, Бурмістр М.В.,

Шапка В.Х. – № а 2009 01546; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 27.07.2009, Бюл. №14. – 4 с.

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.

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 четвeртинних 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.

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 четвeртинних 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.

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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Перспективні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Полікатіони на основі тетрагідро-1,4-оксазину [Текст] / М.В. Бурмістр, **О.С. Свердліковська**, 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. Натыкач, А.А. Перспективные ионные жидкости на основе производных морфолина [Текст] / А.А. Натыкач, **О.С. Свердликоская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердликоская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердликоская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердликоская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердликоская**, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Сverdліковська** // Наука і бізнес – основа розвитку економіки : тези допов. Міжнародного науково-практичного форуму, Дніпропетровськ, Україна, 11-12 жовтня 2012. – стор. 117. (*очна участь*)

47. Сverdліковська, О.С. Плівкові полімерні матеріали на основі поліізоціанату та четвертинних амонієвих солей морфоліну (іонних рідин нового типу) [Текст] / **О.С. Сverdліковська**, 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. Сverdліковська, О.С. Перспективні йонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату [Текст] / **О.С. Сverdліковська**, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2013», 18-27 декабря 2012. – Вып. 4. – Т. 44. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2012. – стор. 91–99. (*заочна участь*)

49. Сverdліковська, О.С. Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату на їх іонну провідність [Текст] / **О.С. Сverdліковська**, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических

и прикладных исследований'2013», 19-30 марта 2013. – Вып. 1. – Т. 42. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2013. – стор. 97–104. *(заочна участь)*

50. Сverdlikovska, O.S. Йонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska, O.S. Йонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти рідких полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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 поліізоціанату та йонних рідин – похідних морфоліну [Текст] / Р.В. Пушкарьова, **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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 іонних 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. Бурмистр // 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. Бурмистр // 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. Бурмистр // 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. І 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. Свердліковська, О.С. Полімерні четвертинні морфолінієві солі як іонні рідини [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей як екстрагенти фенолу із стічних промислових вод [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, О.М. Бурмістр, О.О. Феденко // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2016 : тези доп. IX 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Свердліковська, О.С. Застосування полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну у виробництві полімерних композиційних матеріалів на основі триацетат целюлози [Текст] / **О.С. Свердліковська**, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології : тези доп. II Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, Україна, 21-23 листопада 2016. – стор. 144–145. *(заочна участь)*

82. Свердліковська, О.С. Полііонени на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідрооксазину [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Флексографські поліграфічні фарби [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська** // Young coatings & composites 3 : тези доп. III Міжнародної конференції, Дніпро, Україна, 23-25 жовтня 2017. – стор. 42. *(очна участь)*

86. Свердліковська, О.С. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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)*

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	39
Вступ	42
Розділ 1 Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу. Синтез, властивості, застосування (огляд літератури) ...	53
1.1 Полімерні іонні рідини	53
1.2 Полімерні четвертинні амонієві солі	70
1.2.1 Особливості синтезу полімерних четвертинних амонієвих солей	73
1.2.2 Властивості полімерних четвертинних амонієвих солей	82
1.3 Полімерні аналоги іонних рідин	95
Розділ 2 Характеристика об'єктів і методів дослідження.....	102
2.1 Мономери для синтезу полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	102
2.1.1 Галагенопохідні	102
2.1.2 Третинні аміни	102
2.1.3 Дигалогенопохідні	104
2.1.4 Третинні діаміни	106
2.1.5 Розчинники	107
2.2 Методика синтезу полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	107
2.2.1 Методика синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі	

	полімерних четвертинних амонієвих солей	108
2.2.2	Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з аніоном хлору або бромиду	108
2.2.3	Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з аніоном йоду (нітрату, тетрафторборату) ..	109
2.2.4	Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з гідроксильним аніоном	110
2.2.5	Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з аніоном фосфату	110
2.3	Методика визначення константи швидкості реакції отримання полімерних іонних рідин іоненового типу	111
2.4	Методика визначення вмісту аніону у полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу ...	113
2.5	Методика аналізу молекулярної маси полімерних іонних рідин іоненового типу потенціометричним титруванням за кінцевими групами	114
2.6	Методика визначення відносної густини полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	115
2.7	Методика визначення оптичних властивостей полімерних іонних рідин та іонних рідин	

	іоненового типу	116
2.8	Методика визначення температури кипіння іонних рідин іоненового типу	117
2.9	Методика дослідження термостійкості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	117
2.10	Методика визначення іонної провідності полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	118
2.10.1	Методика визначення іонної провідності полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу при різних температурах	118
2.10.2	Методика визначення іонної провідності розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу при різних концентраціях	119
2.11	Методика визначення в'язкості розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу	120
2.12	Методика одержання прототипу сонячної комірки	121
2.13.	Методика дослідження плівкових полімерних матеріалів	122
2.13.1	Методика одержання плівкових полімерних матеріалів на основі полізоціанату	123
2.13.2	Методика одержання плівкових полімерних матеріалів на основі триацетат целюлози	123
2.13.3	Визначення відносної твердості плівки ..	124

2.13.4	Визначення межі міцності при розтягу та відносного подовження при розриві	124
2.13.5	Методика визначення водопоглинення плівки	125
2.13.6	Методика визначення зміни геометричних розмірів при набряканні у воді	125
2.13.7	Методика визначення статичної обмінної ємності плівки	126
2.13.8	Методика визначення світотранслювання та оптичної густини плівки	127
2.13.9	Методика визначення в'язкості розчину на основі композиції триацетату целюлози	127
2.14	Методика дослідження синтезованих сполук як поверхнево-активних речовин	128
2.14.1	Методика дослідження синтезованих сполук як екстрагентів	128
2.14.2	Методика дослідження синтезованих сполук як коагулянтів	128
Розділ 3	Синтез полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів	130
3.1	Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу на основі моно- та дичетвертинних амонієвих солей	131
3.1.1	Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном галогену (хлору та бромиду)	131
3.1.2	Синтез мономерних і димерних іонних	

	рідин іоненового типу з аніоном йоду	137
3.1.3	Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафторборату	138
3.1.4	Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном з аніоном фосфату	140
3.1.5	Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном з аніоном нітрату	141
3.1.6	Вплив оптичних постійних середовища на синтез іонних рідин іоненового типу	143
3.2	Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей	145
3.2.1	Вплив розчинників на синтез полімерних іонних рідин іоненового типу	148
3.2.2	Вплив реакційної здатності вихідних мономерів на синтез полімерних іонних рідин іоненового типу	159
3.2.3	Вплив концентрації вихідних мономерів на синтез полімерних іонних рідин іоненового типу	163
3.3	Висновки.....	166
Розділ 4	Властивості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	168
4.1	Фізико-хімічні властивості полімерних іонних	

	рідин та іонних рідин іоненового типу	168
4.2	Віскозиметричні властивості полімерних іонних рідин іоненового типу	181
4.3	Термічна стабільність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	191
4.4	Висновки.....	198
Розділ 5	Іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	199
5.1	Вплив температури і будови іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність	200
5.2	Вплив температури і будови полімерних іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність ...	218
5.3	Іонна провідність розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу у воді і органічних розчинниках	228
5.3.1	Іонна провідність водних розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	229
5.3.2	Іонна провідність органічних розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	244
5.4	Висновки.....	259
Розділ 6	Застосування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу	261
6.1	Застосування іонних рідин іоненового типу як компонентів рідких електролітів для органічних сонячних елементів	263
6.1.1	Мономерні іонні рідини іоненового типу як компоненти рідких електролітів для органічних сонячних елементів	263

6.1.2	Димерні іонні рідини іоненового типу як компоненти рідких електролітів для органічних сонячних елементів	279
6.2	Застосування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонентів плівкових полімерних матеріалів	292
6.2.1	Іонні рідини іоненового типу як компоненти плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату	292
6.2.2	Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу як компоненти плівкових полімерних матеріалів на основі триацетату целюлози	302
6.3	Застосування іонних рідин іоненового типу як екстрагентів	324
6.3.1	Іонні рідини іоненового типу як екстрагенти фенолу	324
6.3.2	Іонні рідини іоненового типу як екстрагенти бісфенолу А	330
6.4	Застосування полімерних іонних рідин іоненового типу як коагулянтів бентонітової глини з водної суспензії	338
6.5	Висновки	343
	Висновки	344
	Список використаних джерел	347
	Додатки	403
	Додаток А	404
	Додаток В	407
	Додаток С	409
	Додаток D	411

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДА – діаміни;

ДБЕ – диброметан;

ДГ – дигалогеніди;

ДЕГ-1 – дигліцидиловий естер диетиленгліколю;

ДМФА – диметилформамід;

ЕД-20 – діонова епоксидна смола;

ІР – іонні рідини;

ДІР – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну;

ДІРБ – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном броміду;

ДІРГ – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном галогеніду;

ДІРЙ – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном йодіду;

ДІРН – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном нітрату;

ДІРОН – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з гідроксильними аніонами;

ДІРТ – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном тетрафторборату;

ДІРФ – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном фосфату;

- ДІРХ – іонні рідини іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном хлору;
- ІРМ – іонні рідини іоненового типу на основі моно-, бісфункціональних та полімерних четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну;
- ПІР – полімерні іонні рідини іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну;
- МІР – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну;
- МІРБ – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном бромиду;
- МІРГ – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном галогену;
- МІРЙ – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном йоду;
- МІРН – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном нітрату;
- МІРОН – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з гідроксильними аніонами;
- МІРТ – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном тетрафторборату;
- МІРФ – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном фосфату;
- МІРХ – іонні рідини іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідні морфоліну з аніоном хлору;
- МДІР – мономерні і димерні іонні рідини іоненового типу;
- ПА – поліамід;
- ПВС – полівініловий спирт;
- ПЕ – поліелектроліти;
- ПЕК – поліелектролітні комплекси;
- ПІ – полііонени;

ПЩ – поліізоціанат;

ПЧАС – полімерні четвертинні амонієві солі;

ПЧАСМ – полімерні четвертинні амонієві солі – похідні морфоліну;

СОЄ – статична об'ємна ємність;

ТА – третинні аміни;

ТАЦ – триацетат целюлози;

ТДА – третинні діаміни;

ТЕГ-1 – дигліцидиловий естер триетиленгліколю;

ЧАС – четвертинні амонієві солі;

d_4^{20} – густина, кг/м³;

n_D^{20} – показник заломлення;

ω – вихід, % мас.;

α – ступінь дисоціації;

Δf – зміна геометричних розмірів, %;

D – оптична густина;

L – відносне подовження при розриві, %;

S – світлопропускання, %;

$T_{\text{кип.}}$ – температура кипіння, °C;

T_d – температура розкладу, °C;

T_g – температура склування, °C;

T_m – температура плавлення, °C;

W – водопоглинання, % мас.;

λ – молярна іонна провідність, См·см²·М⁻¹;

λ_0 – гранична молярна іонна провідність, См·см²·М⁻¹;

$\eta_{\text{пр.}}$ – приведена в'язкість, дл/г;

σ_p – межа міцності при розтягу, МПа;

σ – питома іонна провідність, См·см⁻¹;

X – відносна твердість, од.

ВСТУП

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 нанокomпонентів 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 мономери 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 плівкових 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 алифатичних 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 $-28 \div -135^\circ\text{C}$ 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 однакову іонну провідність. Найбільш ефективною є система KI/I₂/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 ($10^{-5} \div 10^{-6}$ См·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 поліізоціанат–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/I₂, 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 [397] і монографія [380] 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»), (Софія, Болгарія, 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-CHEM» в рамках «Неделя науки-2014», (Москва, Росія, 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 опубліковано в 86 [309, 379-463] 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.

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 НДЛ ХДС, 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.

РОЗДІЛ 1

ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ТА ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ. СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Сьогодні розвиток науки й техніки неможливий без застосування полімерів, що містять іоногенні групи. Це білки, амінокислоти, поліелектроліти тощо. Область їх застосування – це різні галузі промисловості. Серед цих полімерів перспективними є полімерні іонні рідини (IP) та їх аналоги (олігомерні і низькомолекулярні) [1-4].

1.1 Полімерні іонні рідини

Особливість полімерних IP полягає в тому, що вони, з одного боку, поєднують в собі всі унікальні властивості, притаманні низькомолекулярним IP (високу електропровідність, термо- і хемостійкість, низьку займистість, малу токсичність, широке вікно електрохімічної стабільності тощо), а, з іншого боку, ці високомолекулярні сполуки з високою поверхневою активністю, здатні до утворення покриттів, гелів, плівок, мембран з необхідними деформаційно-міцнісними характеристиками. Тобто, перехід від мономерних IP до їх полімерних аналогів приводить до отримання еластичних плівок з задовільною міцністю, зниженою температурою склування та підвищеною іонною провідністю. У зв'язку з цим відкриваються широкі перспективи для використання полімерних IP як електропровідних матеріалів в сонячних

елементах, літієвих акумуляторах, протонопровідних мембранах та інших електрохімічних пристроях.

Порівняльний аналіз останніх досягнень і сучасних знань мономерних і полімерних ІР показав значні відмінності тісно пов'язані між собою, але у той ж час різних класів матеріалів. Так, полімерні ІР, незважаючи на їх високу щільність заряду, мають досить високу температуру склування (як правило, спостерігається -60°C); хорошу розчинну здатність, що обумовлено їх хімічною будовою. Полімерні ІР є сильними електролітами, тому мають набагато більш широкі діапазони характеристик, ніж мономерні ІР. У даний час відсутнє чітке і загальноприйняте визначення полімерних ІР на відмінну їх мономерних аналогів. Таким чином, подальший творчий науковий напрям дослідження полімерних ІР охоплює низку різних областей знань.

Існуючі полімерні ІР можливо класифікувати за наступними ознаками: за типом іона, ковалентно зв'язаного з полімерним ланцюгом (аніонні, катіонні і цвіттеріонов, іонні сополімери); за типом основного полімерного ланцюга (лінійні, розгалужені і дендримери); за розташуванням іонних груп в полімері (іонна група входить до основного ланцюгу, бічні замісники, кінцеві групи) [5].

Класифікація за типом іона, ковалентно зв'язаного з полімерним ланцюгом:

- поліаніонні ІР містять негативно заряджений катіон;
- елементарна ланка полікатіонних ІР може містити, більш ніж один ковалентно-пов'язаний катіон;
- цвітеріонні полімерні ІР не мають вільних іонів, але містять формальні заряди обох типів у різних частинах складної повторюваної ланки;
- іонні сополімери мають як позитивно, так і негативно заряджені вільні іони.

Класифікація за типом основного полімерного ланцюга:

- лінійні полімерні ІР бувають нециклічними (карболанцюгові, гетероланцюгові) і циклічними (карбоциклічні і гетероциклічні) поліелектроліти (ПЕ);

- розгалужені полімерні ІР існують як понад розгалужені полімери;
- іонні дендримери з високою густиною заряду на поверхні.

Існує кілька методів синтезу полімерних ІР: полімеризація низькомолекулярних ІР; поліконденсація низькомолекулярних ІР; модифікація полімерів [5].

Синтез полімерних ІР з попередньо отриманих низькомолекулярних ІР характеризується:

- утворенням полімерних ІР, що не містять ланок вихідного неіонного мономеру;
- можливістю дизайну полімерних ІР синтезом низькомолекулярних ІР різної будови і сополімеризацією низькомолекулярних ІР з іншими мономерами;
- можливістю формування зшитих полімерних ІР;
- можливістю утруднення полімеризації за рахунок електростатичного відштовхування однаково заряджених іонів у випадку іонних центрів з великими розмірами;
- появою в деяких випадках побічних реакцій з каталізатором або активними частинками росту ланцюга, тим самим сповільнюючи або повністю пригнічуючи полімеризацію внаслідок іонного характеру низькомолекулярних ІР.

Модифікація полімерів для отримання полімерних ІР характеризується:

- можливістю синтезу полімерних ІР із заданою молекулярною масою і молекулярно-масовим розподілом;
- синтезом полімеру, який неможливо або складно отримати полімеризацією (поліконденсацією) внаслідок побічних реакцій або низької реакційної здатності конкретних низькомолекулярних ІР;
- можливістю модифікації поверхні нерозчинного неіонного полімеру;
- одержанням полімерних ІР з комерційно доступних полімерів;
- складністю досягнення кількісної конверсії реакції модифікації протонуванням, кватернізацією або іонним обміном;

- вибором розчинника для утримання в розчині вихідного полімеру і одержуваних полімерних ІР до закінчення реакції;
- обмеженням можливості вибору будови полімерних ІР, що пов'язані з необхідністю отримання проміжного полімеру;
- обмеженням на модифікацію внаслідок деструкції полімерного ланцюга в жорстких умовах синтезу.

Переважають полімерні ІР знаходять застосування в тих же областях, що і низькомолекулярні ІР, які являють собою низькотемпературні розплави органічних солей з об'ємними органічними катіонами і неорганічними або органічними аніонами [4]. Варіюючи природу катіона й аніона можливо синтезувати низькомолекулярні ІР із заданими властивостями [6, 7].

Значний інтерес до низькомолекулярних ІР зумовлено їх властивостями: фізичними; фізико-хімічними (особливо кислотними) [7-11]; електрохімічними [4, 12-28]; пластифікуючими [4, 13, 29, 30] та ін. До специфічних властивостей низькомолекулярних ІР належать: широкий інтервал рідкого стану ($>300^{\circ}\text{C}$) та низька температура плавлення ($T_{\text{пл}} < 100^{\circ}\text{C}$) [6]; висока іонна провідність [13, 14, 28]; надзвичайно малий тиск насиченої пари; висока полярність [4]; хороша здатність розчиняти різні органічні, неорганічні, металоорганічні сполуки й полімери природного та синтетичного походження [4, 7, 11]; нелеткість, можливість багаторазового використання; негорючість, вибухобезпечність, нетоксичність [6].

Своєрідність фізико-хімічних властивостей ІР (низькі температури плавлення і практично відсутність тиску насичених парів, негорючість, здатність розчиняти інші сполуки, висока полярність, а також електрохімічна стійкість і електропровідність) обумовлено несиметричністю будови сполук, просторовою ізолюваністю зарядів, що перешкоджає організації кристалічної будови і забезпечує іонний (а не молекулярний) характер рідкої фази.

Завдяки своїм унікальним властивостям низькомолекулярні ІР ефективні як системи в різних сферах застосування: у рефрактометрії [31-33]; в електрохімічних сенсорах (сенсори потенціометрів, вольтамперометричні

біосенси, газові сенсори) [4, 34-45]; у каталізі та синтезі органічних, металоорганічних сполук (як каталітичні та реакційні середовища), ефективних і екологічно чистих розчинників та екстрагентів (особливо катіонів металів) [7]; при синтезі полімерів шляхом: (полімеризації, поліконденсації) [6, 46-57]; у електрохімії (електроліти в електрохімічному синтезі, паливні елементи, хімічні джерела струму, батареї, електроокислення й електровідновлення органічних і неорганічних сполук, електроосадження, очищення та полірування металів і сплавів) [12, 53, 58-71]. До найбільш важливих характеристик, що визначають перспективи використання ІР у електрохімії необхідно віднести іонну провідність, в'язкість, а також гідрофобність і ширину електрохімічного "вікна", пластифікуючі властивості.

Різноманітність ІР [2, 23, 72-81] означає існування різних напрямів їх досліджень і як наслідок встановлення можливості застосування в тій чи іншій області. Існує велика кількість оглядів щодо синтезу низькомолекулярних ІР направлено застосування [82-92, 94].

Таким чином, низькомолекулярні ІР нелетучі, малотоксичні, негорючі, термічно і хімічно стійкі; мають широкий температурний інтервал рідкого стану, добре розчиняють різні хімічні сполуки, в тому числі комплекси металів і полімери. Низькомолекулярні ІР характеризуються різною будовою (що дозволяє варіювати в широких межах властивості ІР, наприклад кислотно-основні або в'язкість), можливістю багаторазового застосування, високою іонною провідністю, великою напругою розкладання. Тобто, застосування низькомолекулярних ІР дозволяє подолати проблеми хімічної технології, пов'язані з переробкою відходів розчинників, а значить підвищити екологічну безпеку. Найбільш розповсюдженими ІР є певний клас протонних, апротонних, хіральних низькомолекулярних ІР на основі імідозолію, пірідінію, піридазинію, тетраалкіламонію тощо. Однак вихідних речовин для синтезу ІР нестаче, особливо похідних імідазолію. У зв'язку з цим цей клас ефективних сполук було розширено ІР, що містять полімеризовані функціональні групи. На відміну

від низькомолекулярних на основі полімерних ІР можливо сформувати плівки, мембрани, покриття або гелі.

Для визначення шляхів подальшого дослідження актуального напрямку розробки перспективних полімерних ІР розглянемо глибину вивчення цього питання та його недоліки. З метою всебічного огляду існуючої науково-технічної інформації проведемо аналіз сучасних досліджень впливу будови полімерних ІР на їх властивості; оптимізації будови макромолекули для створення полімерної ІР з високою провідністю, термостійкістю та визначення можливих областей їх застосування.

Авторами огляду [93] серед полімерних ІР виділено певний клас на основі імідазолію та мономерних ІР (рис. 1.1) з високою іонною провідністю (10^{-2} См·см⁻¹), що обумовлено їх ефективністю в різних областях.

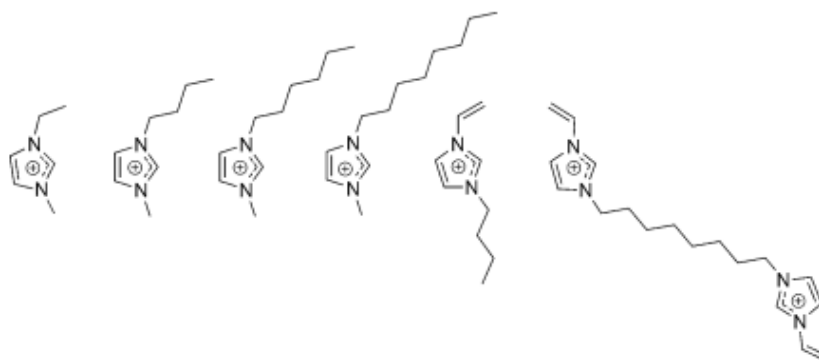


Рисунок 1.1 – Іонні рідини на основі імідазолію без протиіонів [згідно 93]

Як показано раніше у літературному огляді низькомолекулярні сполуки імідазолію також являють собою ІР з певним комплексом фізико-хімічних властивостей. Саме це підтверджує необхідність вивчення їх низькомолекулярних ІР однакової будови.

Зацікавленість цими сполуками пов'язана з гнучкістю і універсальністю імідазолієвого кільця. Великий катіон ІР перешкоджає рух зарядів, і тим самим сприяє рухливості аніонів. Цей клас ефективних сполук було розширено ІР, що містять полімеризовані функціональні групи. ІР на основі імідазолію, крім інших можливостей, мають здатність координувати перехідні метали. Подальші дослідження ІР на основі імідазолію та мономерних ІР зосереджено на

впровадженні їх у доставки генів і електромеханічних приводів. можливо виділити три основні напрями роботи: синтез функціоналізованих вінілімідазолієвих гомополімерів для доставки генів і електроактивних пристроїв, синтез вінілімідазол випадкових і блок-сополімерів для застосування в електроактивних пристроях, а також синтез ІР на основі зшитого похідного імідазолу. Також перспективним є дослідження впливу хімічного складу і молекулярної архітектури на електроактивні поведінку і провідність синтезованих ІР.

Одним з перспективних напрямів є розробка полі(ІР) (рис. 1.2) для полімерних електролітів, сорбентів, диспергуючих агентів і наноматеріалів [95].

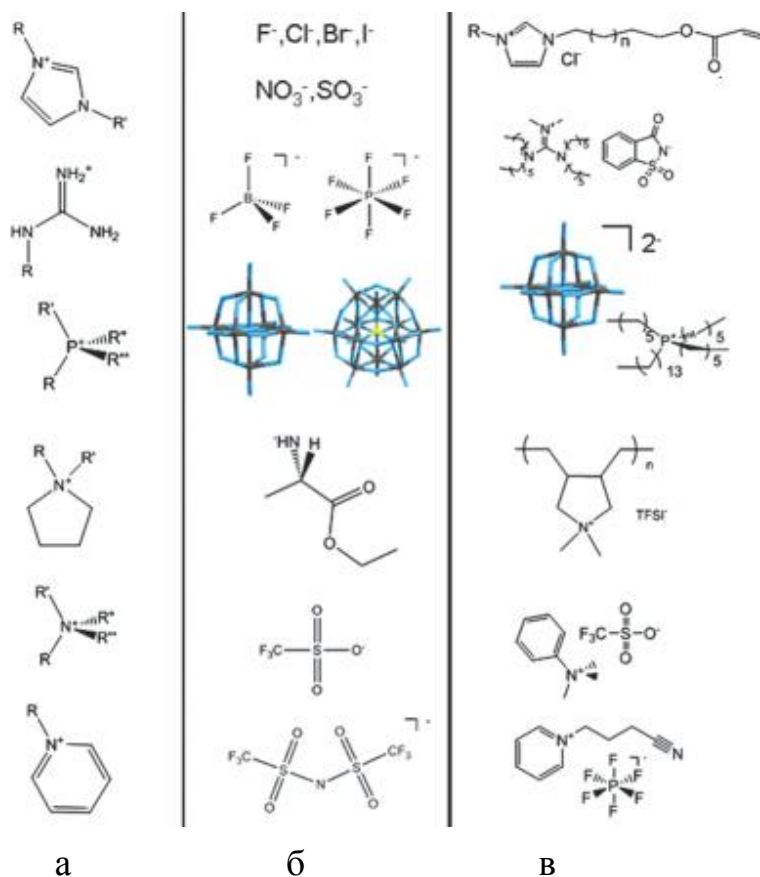


Рисунок 1.2 – Загальні формули катіонів (а) та аніонів (б), що застосовують при отриманні полі(іонних рідин) (в) [згідно 95]

Встановлено, що будова полі(ІР) дозволяє контролювати їх фізико-хімічні властивості. Показано, що полі(ІР) мають деякі переваги, характерні для

полімерів: стійкість і довговічність. Області застосування таких сполук також обмежені при підготовці полімеру (твердих) електролітів і сорбентів. Зазначено перспективність дослідження поверхнево-активних полі(ІР) як поліелектроліти диспергаторів і самоорганізованих матеріалів, функціональних наноструктурованих матеріалів або композитів. Наведено про відносно недосліджені області застосування полі(ІР) у біокаталізі або медицині.

При цьому вказано, що ринок полі(ІР) обмежено сполуками з катіонами на основі похідних імідазолу, тому майбутнє у можливості вивчення і використання полімерних ІР з іншими катіонними частинами. Неменш важливим є й природа протиіону полімерних ІР. Таким чином, напрям розробки і застосування полі(ІР) є перспективним класом матеріалів, однак знаходиться на початковій стадії дослідження.

Розглянемо той невеликий досвід у цьому напрямку. Так, авторами [96] синтезовано катіонні або аніонні «полімерні ІР» (поліелектроліти) радикальною полімеризацією ряду іонних мономерів метакрилата різної будови і рухливості іонних центрів у розчині (рис. 1.3).

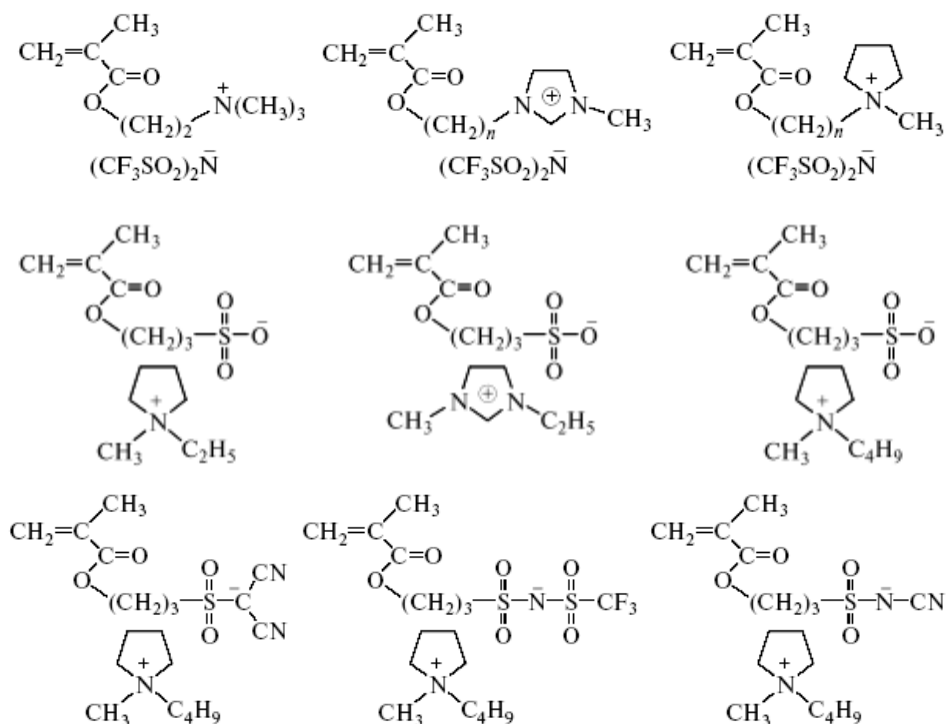


Рисунок 1.3 – Загальні формули мономерів для «полімерних іонних рідин» [згідно 96]

Отримано полікатион- і поліаніонпохідні (рис. 1.4) з провідністю 10^{-10} – 10^{-7} См·см⁻¹ і термічною стабільністю вище 170⁰С.

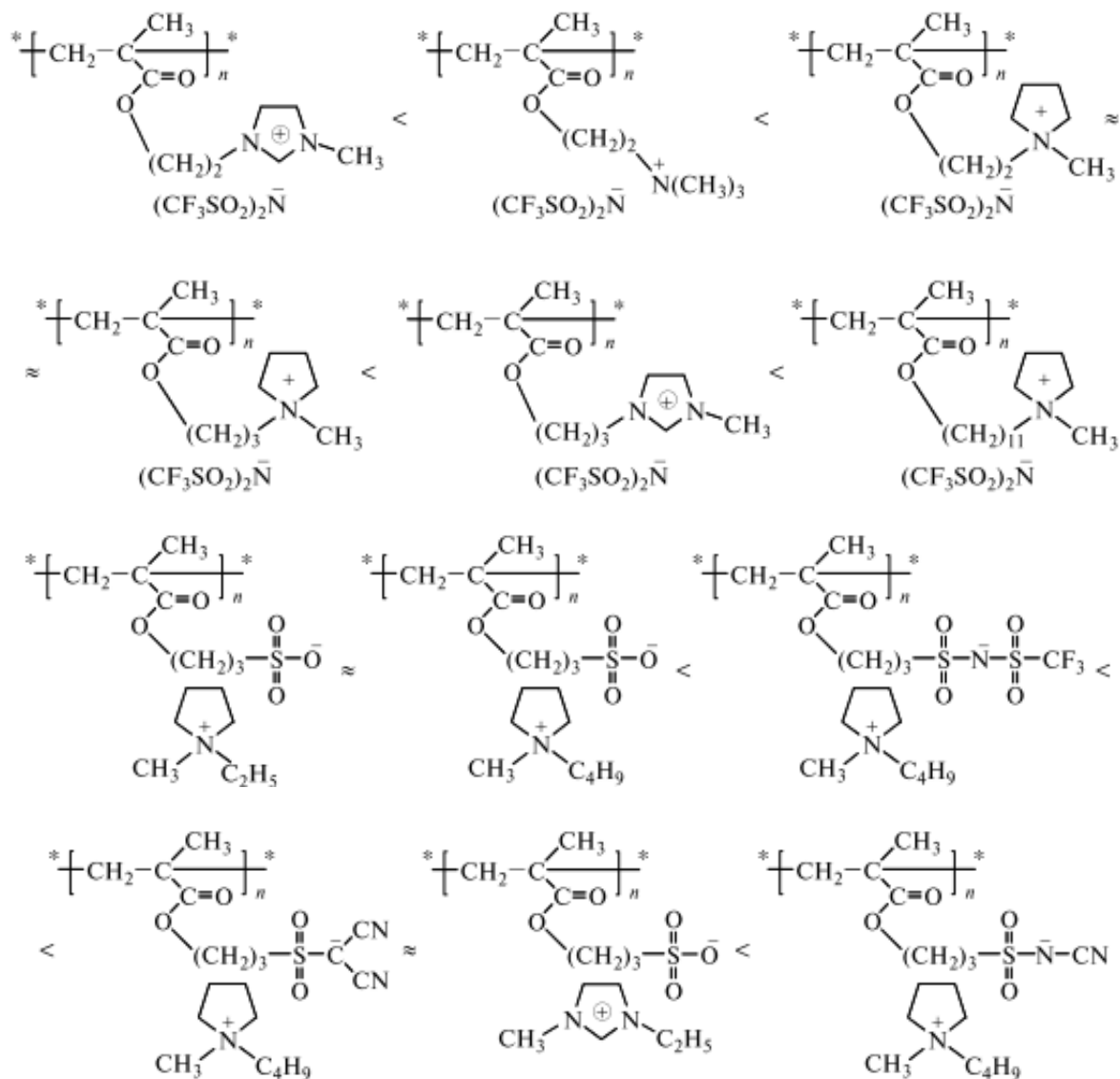


Рисунок 1.4 – Загальні формули катіонних або аніонних «полімерних рідин» [згідно 96]

В огляді [97] наведено полі(IP) (рис. 1.5) з загальними катіонами або аніонами (рис. 1.6). Розглянуто два основних способи отримання полі(IP): пряма полімеризація мономерних IP (гомополімеризація, сополімеризація, контрольована радикальна полімеризація тощо) і хімічна модифікація існуючих полімерів. При цьому вказано, що не дивлячись на значний розвиток нових

нетрадиційних способів створення полі(IP), пряма полімеризація мономерних IP залишається однією з основних синтетичних стратегій. Проведено аналіз досліджень властивостей і областей застосування полі(IP).

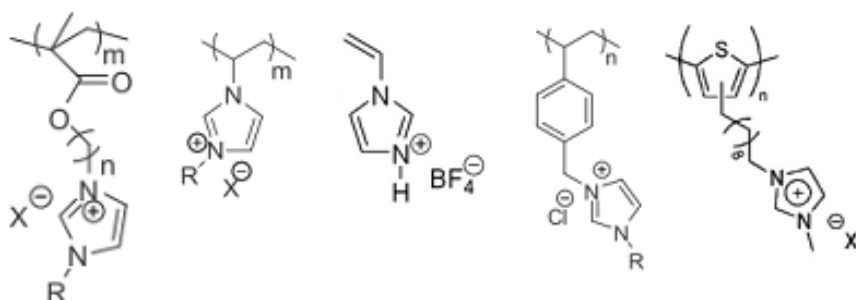


Рисунок 1.5 – Загальні формули полі(іонних рідин) [згідно 97]

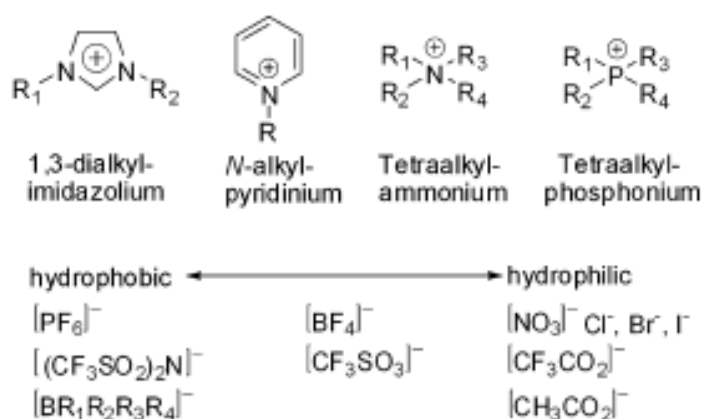


Рисунок 1.6 – Загальні катіони або аніони, що застосовують у формуванні іонних рідин [згідно 97]

Продовженням роботи, що дозволяє сформувати базу ринка полімерних IP, є огляд David Mecerreyes [98], у якому зазначено, що полімерні IP є класом поліелектролітів, синтезованих з мономерних IP, що не розчинні у воді, однак розчинні у органічних розчинниках. Наведено подробиці щодо синтезу, властивостей та застосування існуючих катіонних (рис. 1.7), аніонних (рис. 1.9) полімерних іонних рідин та їх мономерних аналогів (рис. 1.8).

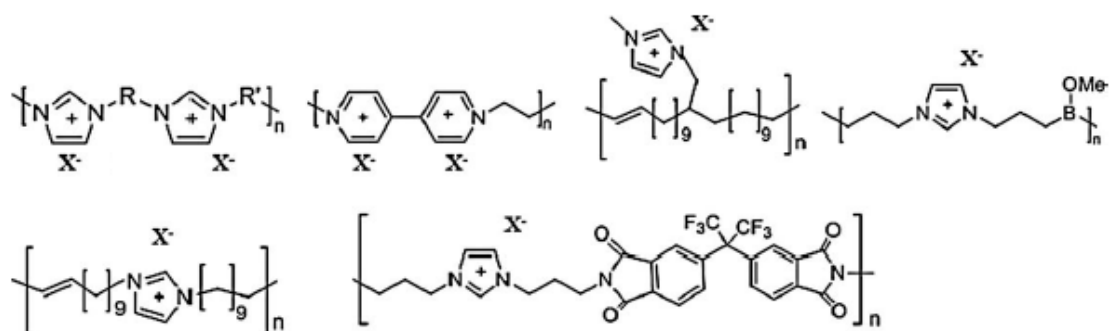


Рисунок 1.7 – Хімічна будова катіонних полімерних іонних рідин [згідно 98]

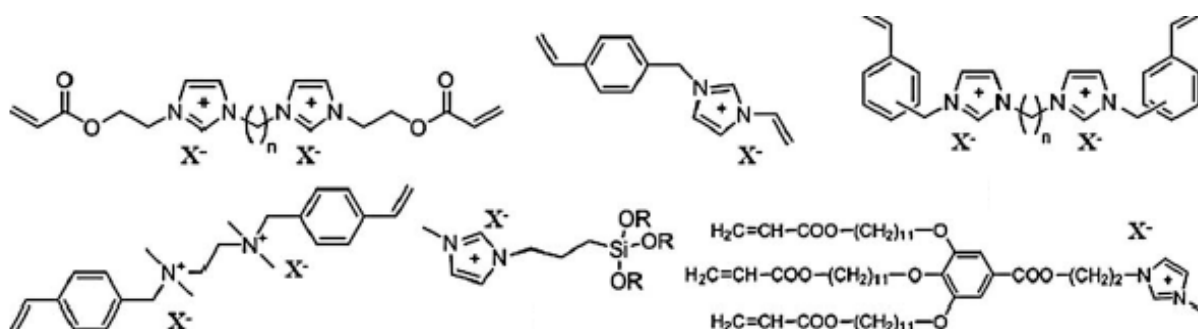


Рисунок 1.8 – Хімічна будова мультифункціональних катіонних мономерних іонних рідин [згідно 98]

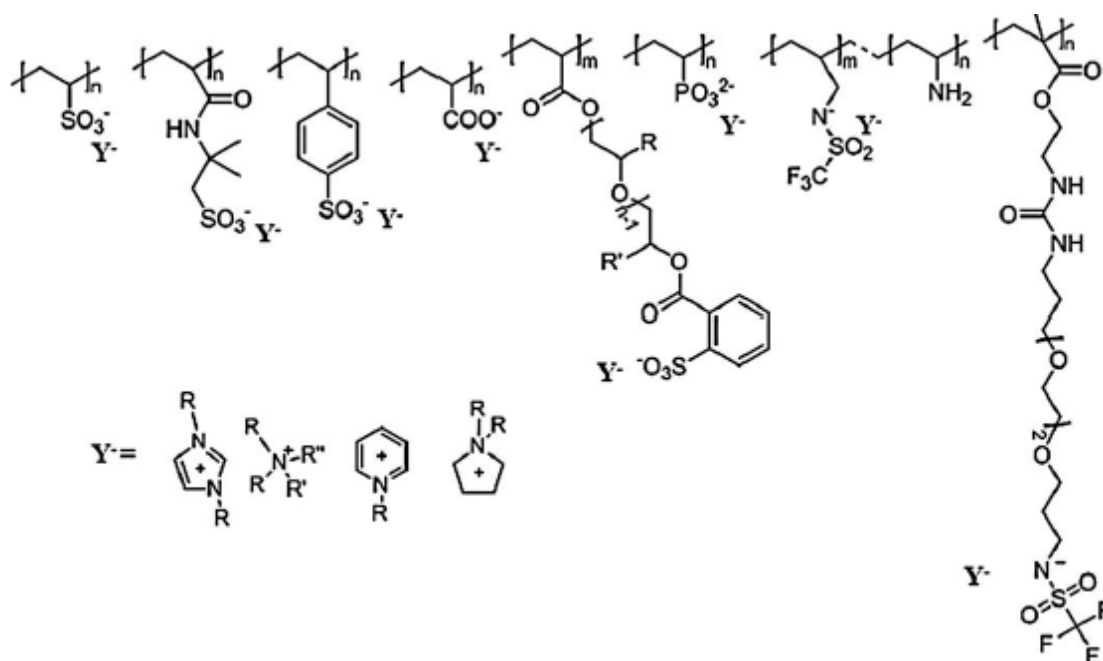


Рисунок 1.9 – Хімічна будова аніонних полімерних іонних рідин [згідно 98]

Будова протонних, апротонних, магнітних, сольватних дікатіонних і полімерних ІР (рис. 1.10), що застосовують як безпечні розчинники вивчено й у [88]. Основним питанням дослідження авторів є встановлення залежностей між будовою ІР (наявність аніону і катіону, заряджених і незаряджених груп тощо) та їх розчинних властивостей. При цьому така залежність дуже складна порівняно з молекулярними розчинниками. Запропоновано способи синтезу та варіанти прогнозування розчинних властивостей ІР.

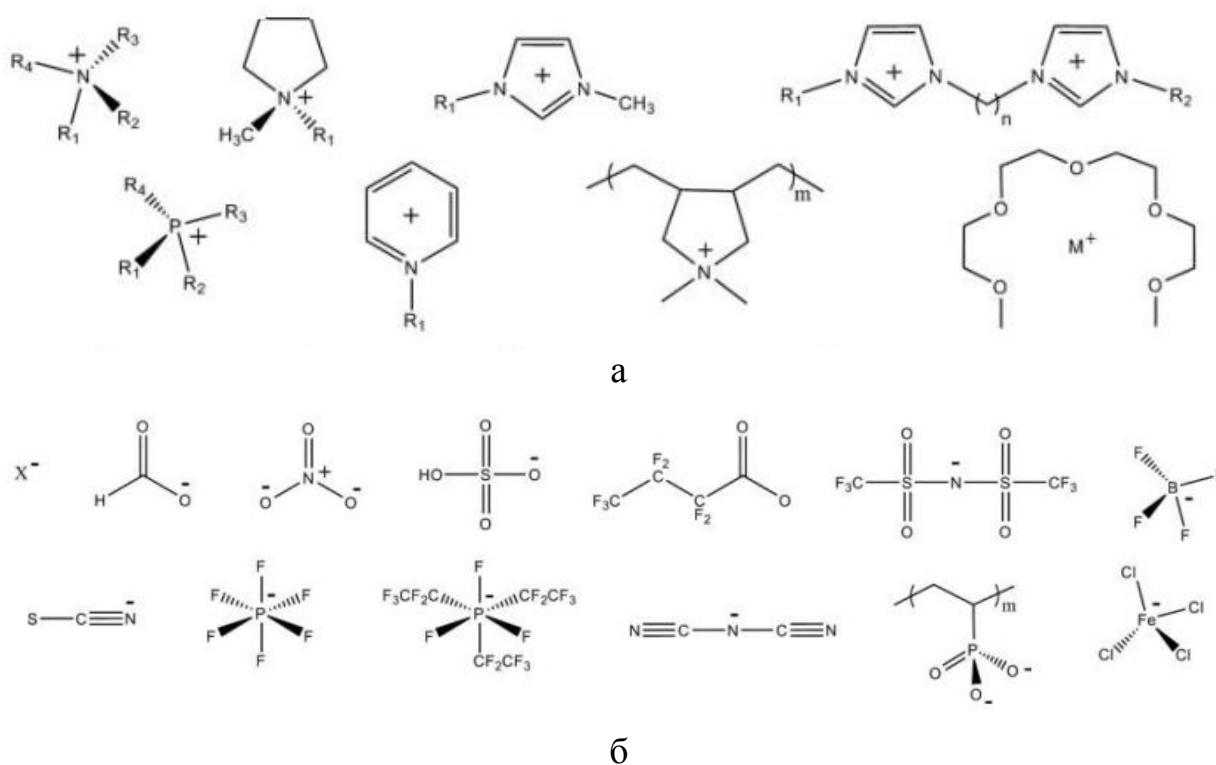


Рисунок 1.10 – Деякі хімічні будови катіонів (а) і аніонів (б) іонних рідин [згідно 88]

Огляд [99] містить оновлену інформацію щодо синтезу, властивостей та застосування полімерних ІР (рис. 1.11), зокрема нових блоксополімерів полімеризованих ІР на основі імідазолію (рис. 1.12), створених за останні роки. Наведено властивості полімерних ІР, отриманих полімеризацією та іншими способами. Звернено увагу на унікальні властивості принципово нового класу полімерів.

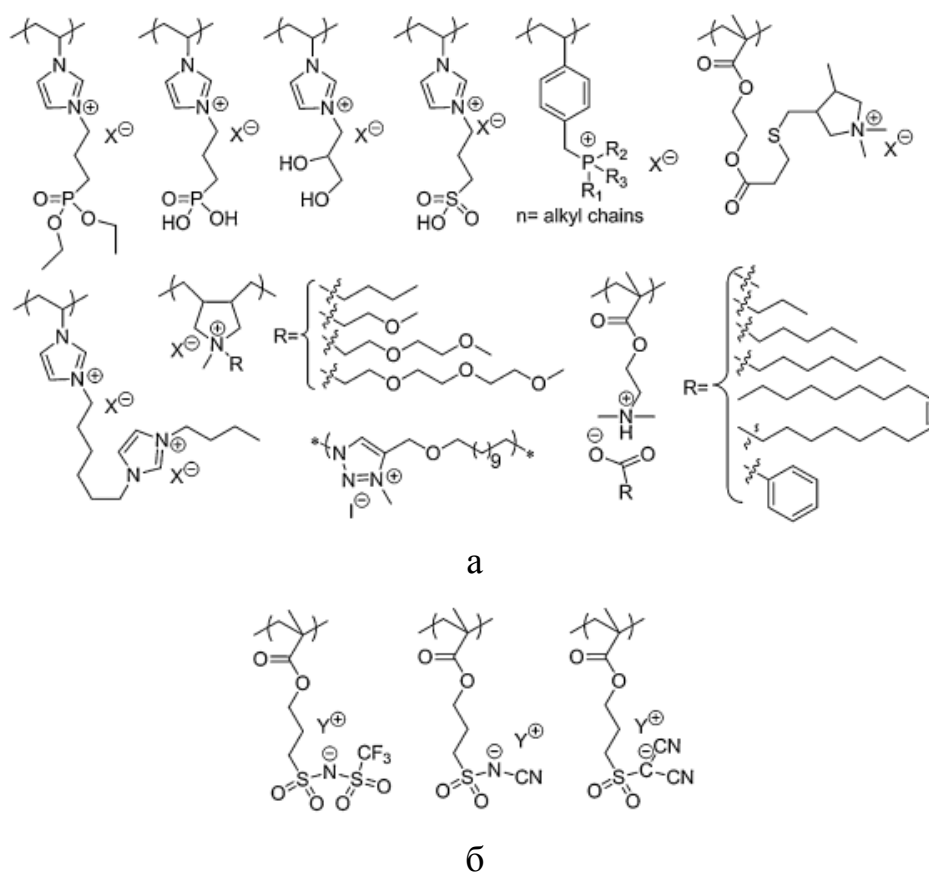


Рисунок 1.11 – Загальна будова нових катіонних (а) і аніонних (б) полімеризованих іонних рідин [згідно 99]

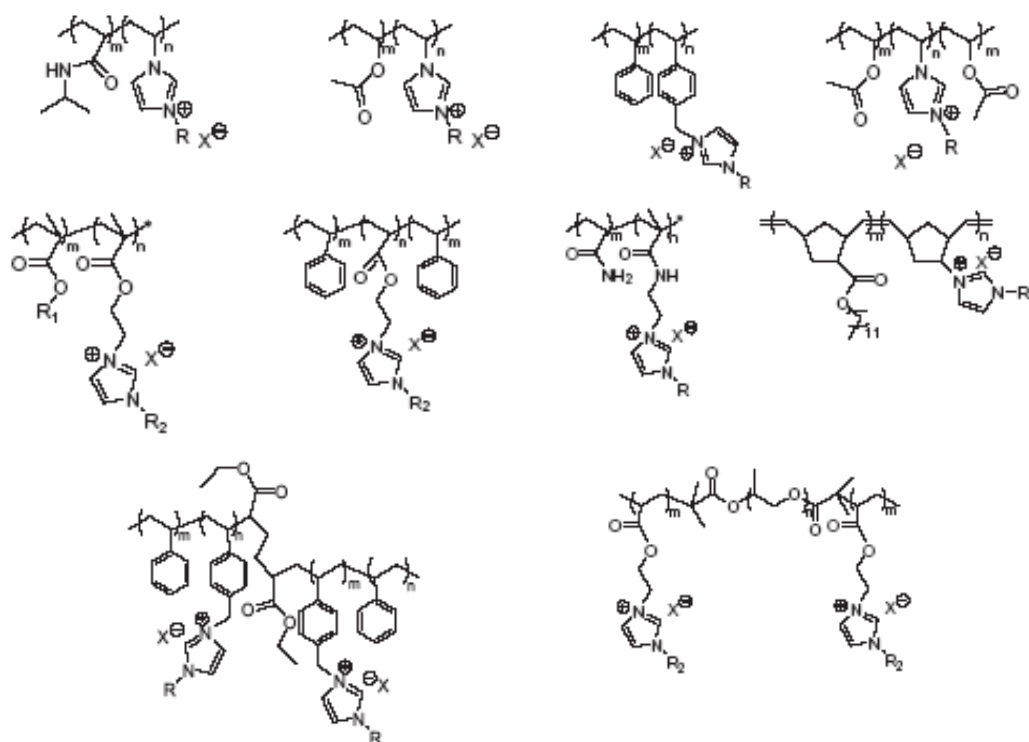


Рисунок 1.12 – Загальна будова нових блоксополімерів полімеризованих іонних рідин на основі імідазолію [згідно 99]

Поряд з низькомолекулярними, високомолекулярними ІР спостерігається великий інтерес й до олігомерних ІР – це олігомери з іонними групами (характерними для низькомолекулярних ІР) і рідким станом нижче за 100°C [81]. Така зацікавленість олігомерними ІР пов'язана з поєднанням властивостей ІР та олігомерів. Так, у роботі [81] представлена класифікація апротонних олігомерних ІР: за характером іонних груп олігомерних ІР (як ІР на протонні і апротонні; як полімерні аналоги ІР на аніоно і катіоноактивні); за будовою олігомерного ланцюга (лінійні, зірко- і гребнеподібні, дендритні). Показано, що дослідження протонних олігомерних ІР практично відсутні. Проведено синтез і дослідження будови, протонної провідності у безводних умовах протонних лінійних катіоноактивних олігомерних ІР уретанового типу з різною будовою іонних груп.

Інтерес до олігомерних ІР як розчинників для хімічних реакцій і полімеризації описано авторами [91]. Освітлено недавні розробки в області олігомерних ІР (рис. 1.13) як розчинники для перенесення атома радикальної полімеризації, обмінної полімеризації з розкриттям кільця.

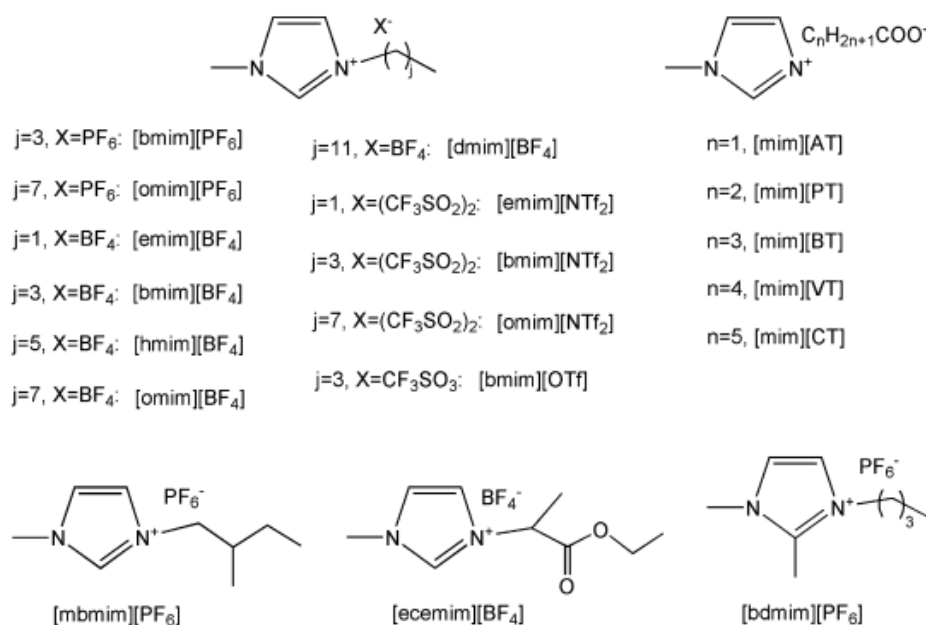


Рисунок 1.13 – Іонні рідини на основі імідазолію [згідно 91]

Створення «іон гелей» на основі ІР і полі(ІР) з високою іонною провідністю 10^{-2} – 10^{-3} См·см⁻¹ (рис. 1.14) описано у [100]. Встановлено залежності впливу будови на провідність полі(ІР).

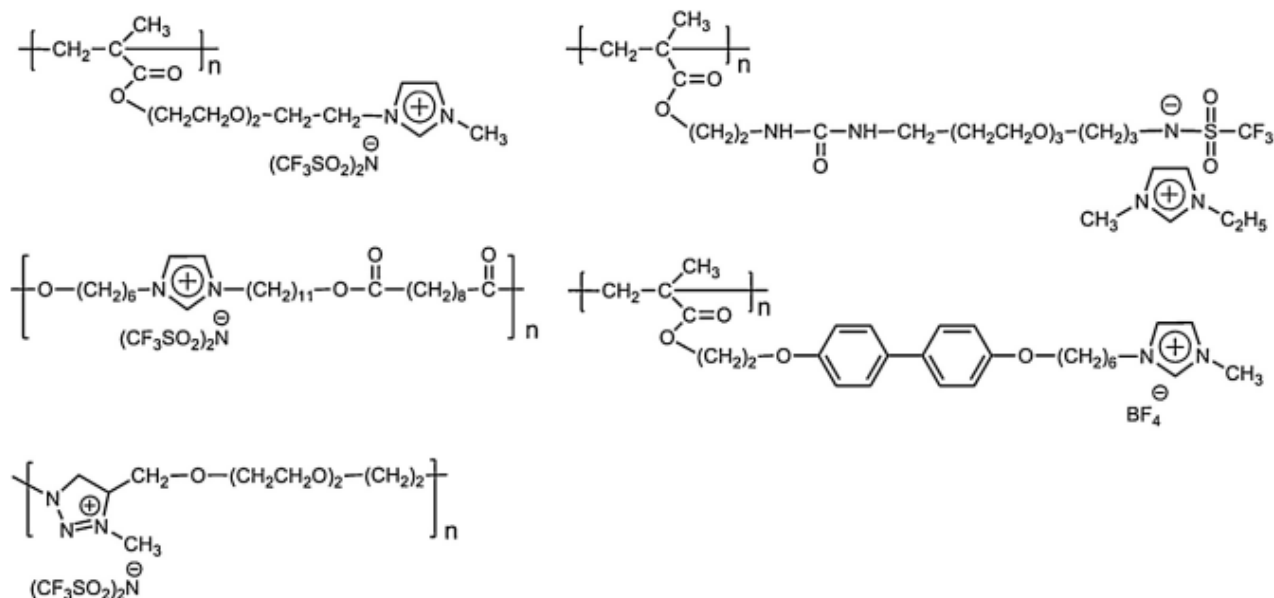
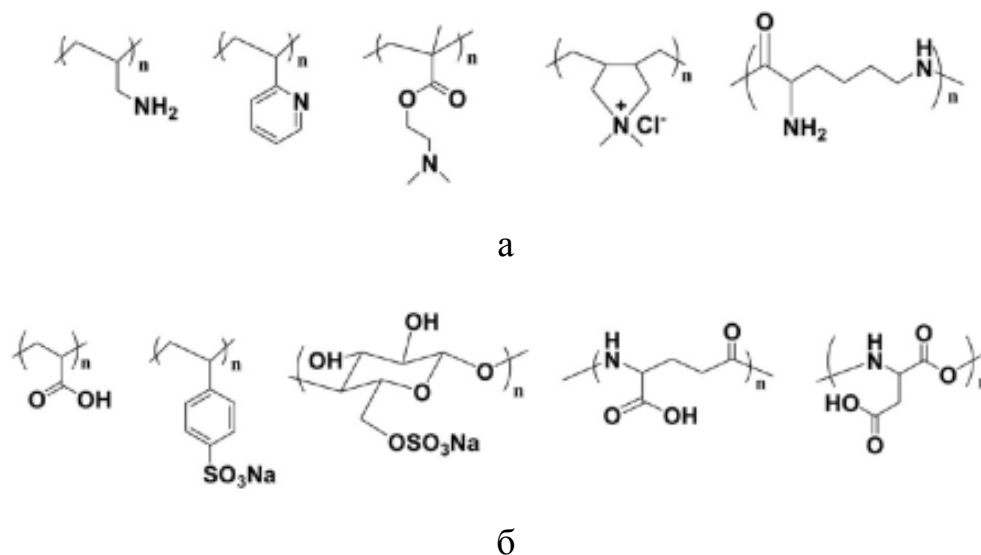


Рисунок 1.14 – Будова полі(іонних рідин) з високою провідністю [згідно 100]

Узагальнення останніх результатів досліджень в області розгалужених поліелектролітів (рис. 1.15), зокрема функціональних поліелектролітів і полі(ІР) з адаптивними властивостями наведено у [101].



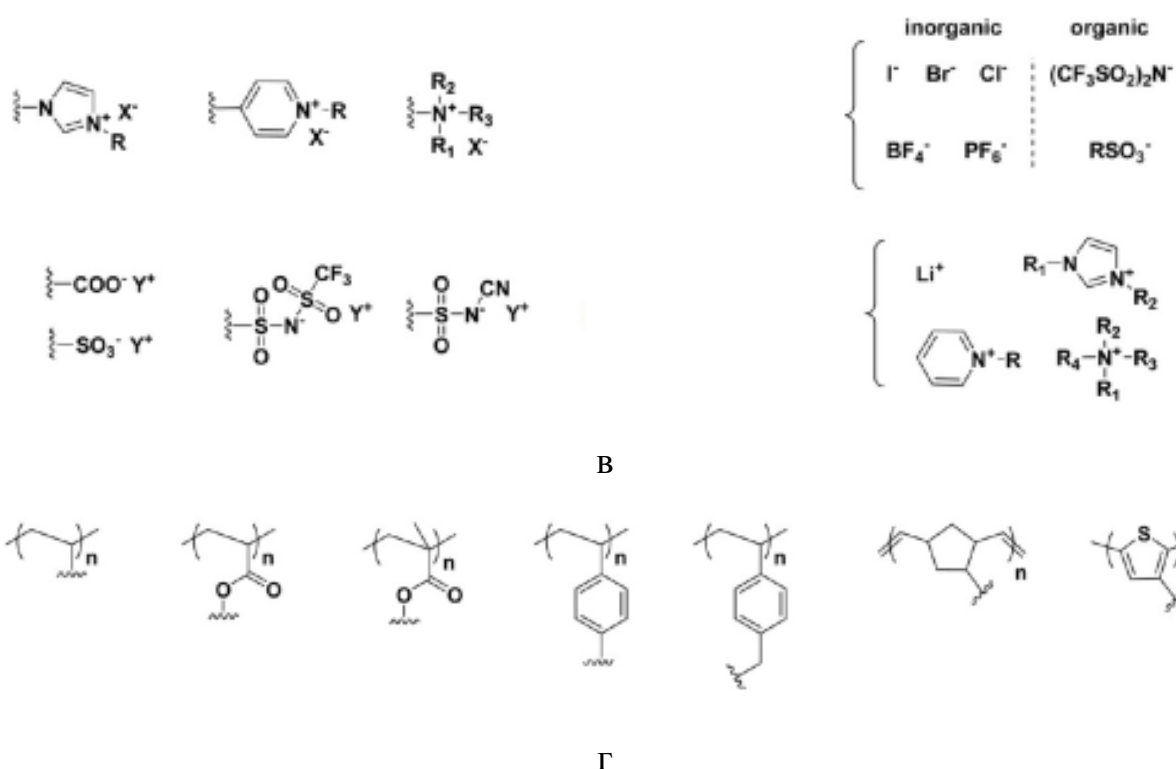


Рисунок 1.15 – Хімічна будова загальних типів катіонів (а) і аніонів (б) розгалужених поліелектролітів, іонних груп розгалужених полі- (в) та оліго(іонних рідин) і їх протиіони (г) [згідно 101]

Показано, що розгалужені поліелектроліти і полі(IP) електростатично взаємодіють з малими молекулами, лінійними поліелектролітами або іншими розгалуженими поліелектролітами з утворенням асоціацій гібридних наночастинок, багатошарових тонких плівок, мікрокапсул, іоннопровідних мембран. Проведено порівняння лінійних поліелектролітів з розгалуженими аналогами з циліндричної решіткою, дендритними, гіперрозгалуженими, щепленими, зіркоподібними архітектурами. Зазначено, що іонізовані функціональні групи мають складну і унікальну поведінку в розчині на поверхні і між поверхнями. Розглянуто перспективні сфери застосування розгалужених поліелектролітів і полі(IP) у хімічних мікрореакторах, адаптивних поверхнях і іонообмінних мембранах.

У [102] синтезовані IP на основі полііоненів (PI) – епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 (рис. 1.16). Іонна провідність цих термічно стабільних (до 83–200⁰C) IP складає 10^{-2} – 10^{-3} См·см⁻¹.

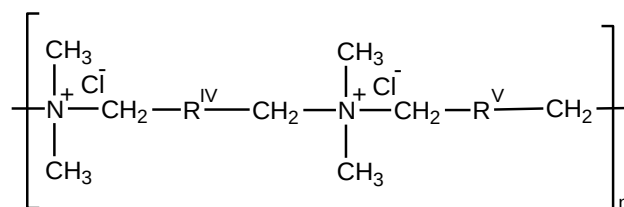


Рисунок 1.16 – Іонні рідини на основі полііоненів – епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 [згідно 102]

Встановлено, що ПІ на основі епоксидних похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 можливо використовувати як компоненти рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв. Показано, що синтезовані ПІ є ефективними модифікаторами композиції на основі триацетату целюлози. Виявлено, що синтезовані ПІ можуть бути як прискорювачами процесу седиментації, так і стабілізаторами суспензії бентоніту.

Незважаючи на інтенсивну науково-дослідницьку діяльність за напрямом створення нових ІР область полімерних ІР все ще перебуває у зародковому стані. Необхідно зазначити, що так звані «полімерні ІР» є переважно твердими речовинами. Тому розробка підходів функціоналізації полімерних ІР та їх мономерних аналогів з метою збереження рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур є актуальним. Існують дослідження особливостей створення та можливості застосування протонних, апротонних лінійних і розгалужених полімерних ІР. Однак серед них практично відсутні роботи щодо розробки полімерних ІР з іонно-рідинними функціональними групами в основному ланцюзі полімеру.

Попередніми авторами показано, що схема «полімер–мономер» не розривна при створенні перспективних іонних рідин. Тобто, розробку нових полімерних іонних рідин необхідно проводити комплексно від мономерів до полімерів.

В існуючих роботах синтез проводився з метою введення органічного катіону різного розміру та будови до будови синтезованих полімерних ІР, однак майже відсутні дослідження щодо встановлення закономірностей впливу різних

факторів (температури і будови) на їх іонну провідність. При цьому роботи в основному направлені на вивчення впливу великих органічних катіонів синтезованих сполук на значення їх іонної провідності.

Саме тому необхідно більш глибоке розуміння фізико-хімічних властивостей полі(IP) та їх мономерних аналогів. Так, наприклад, вивчення властивостей полімерних IP, відмінних природою заряду макромолекули (полікатіону або поліаніону), типом катіонів, ступенем делокалізації і розмірами аніонів, рухливістю іонних центрів для подальшого прогнозування можливості їх застосування. На даний момент розробляються нові IP, працездатні в діапазоні температур $-65 \div 65^{\circ}\text{C}$. Особлива увага приділяється безпеці цих речовин і можливості використання їх під час синтезу полімерних матеріалів з високою іонною провідністю.

Враховуючи все вищесказане, перспективним є дослідження особливостей створення (в основі яких розробка синтетичного підходу створення з прогнозуванням властивостей) реакційноздатних полімерних IP іоненового типу, наприклад IP на основі полімерних четвертинних амонієвих солей (ПЧАС) та їх аналоги з достатньо об'ємними іонними групами морфолінового типу. Застосування морфоліну для синтезу третинних діамінів з об'ємними групами дозволить отримати як полімерні, так й моно- і димерні четвертинні амонієві солі з метою прогнозування змін властивостей цих полімерів залежно від їх молекулярної маси. Додатковою перевагою є безпечність, простота синтезу IP на основі ПЧАС та їх аналогів – похідних морфоліну (IPM), а також можливість отримання низькотемпературних рідин, що мають високу іонну провідність.

1.2 Полімерні четвертинні амонієві солі

Полімерні четвертинні амонієві солі належать до класу ПЕ, які протягом останніх років знаходять все більше наукове та практичне застосування.

ПЕ – полімери, макромолекули яких містять іонногенні групи. Вони бувають як синтетичними органічними сполуками, так і природними полімерами.

Серед ПЕ розрізняють полікислоти, поліоснови та поліамфоліти. Сильні ПЕ у водних розчинах повністю іонізовані незалежно від значення кислотності (рН). Ці полімери складаються з довголанцюгових органічних молекул, утворених з різноманітних мономерів.

Тип мономеру та спосіб його перетворення на полімер значно впливає на конфігурацію та молекулярну масу синтезованого ПЕ. Молекулярна маса пропорційна довжині ланцюга полімеру. ПЕ можуть мати різну молекулярну масу та іонообмінну ємність. Іонні властивості ПЕ – один з найважливіших факторів, що визначає можливість застосування цих речовин як коагулянтів і флокулянтів [103].

У роботах [104-106] Марвела, Літмана й Гібсса 30-х рр. XX ст. вперше проведено дослідження особливостей синтезу у блоці ПЕ на основі сполук із загальною формулою $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m\text{-Hal}$. Встановлено, що недоліком цієї реакції (рис. 1.17) є одержання полімерів лише при $m=3$ або $m\geq 7$. Через те такий метод синтезу не набув широкого поширення [107-108].

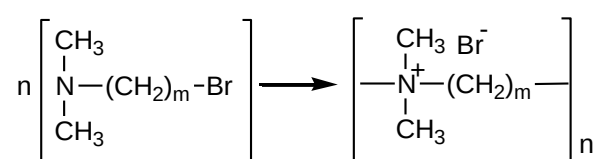
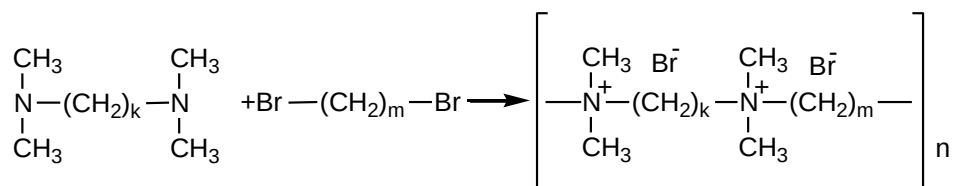


Рисунок 1.17 – Синтез поліелектролітів на основі ω -галоїдалкіламінів у блоці [згідно 104-106]

Керн і Бренсейсен [109], Рембаум і Ногусі [110] у 40-х рр. XX ст. вперше одержали іонени за реакцією, що запропоновано називати «онієвою» полімеризацією [110-111], або послідовною реакцією Меншуткіна [112]. Синтез аліфатичних полікатіонів з кватернізованими атомами Нітрогену в основному ланцюзі макромолекули відбувався шляхом взаємодії третинного

діаміну (ТДА) і дигалогеніду (ДГ) [109-110], загальна схема якого наведена на рис. 1.18.



де k, m – число метиленових груп у дитретаміноалкані, дигалогеналкані, відповідно.

Рисунок 1.18 – Синтез аліфатичних полікатионів з кватернізованими атомами Нітрогену в основному ланцюзі макромолекули за реакцією Меншуткіна [згідно 109-110]

Найбільш перспективним методом синтезу ПЧАС виявилась реакція Меншуткіна, що підтверджено великою кількістю робіт Рембаума [107, 113-115], Разводовського [112, 116], Цутіди [117, 118].

У наш час особливе місце серед ПЕ посідають ПЧАС, особливо ПІ [119]. Науковий інтерес і практичне значення ПЧАС зумовлені такими унікальними властивостями, як густина зарядів у ланцюзі макромолекули полімеру, гнучкість полімерного ланцюга, формування водневих зв'язків, гідрофобність. Як мономери для синтезу ПІ застосовують аліфатичні, циклічні та ароматичні ДГ й діаміни (ДА). Реакція утворення ПІ проходить без виділення низькомолекулярних сполук з утворенням полімеру з четвертинними амонієвими групами.

ПЧАС – універсальні полімери, що активно використовуються на практиці. Це пов'язано з широкими можливостями варіювання молекулярної будови ПЧАС за рахунок застосування нових мономерів. ПЧАС ефективно застосовують у фотографічній [120], текстильній [121], парфумерній [122] промисловості, у медицині [123] та біології [124-125], сільському господарстві [126]. ПЧАС відомі як коагулянти та флокулянти [127-133], антистатики [134-135], комплексоутворювачі [136], як моделі для вивчення складних біохімічних процесів [137], каталізаторів [138] та ін. Особливо перспективним є застосування ПЧАС як флокулянтів для освітлення стічних

вод при розробці розсипних родовищ, флокуляції мікрокристалічної целюлози [119]. ПЧАС досліджували як поверхнево-активні речовини у процесі суспензійної співполімеризації стиролу з дивініл бензолом [139-141], інгібітори корозії металів [142], електропровідні матеріали для управління катодними [143-144] й анодними [145-146] електрохімічними реакціями.

Отже, переважна кількість робіт була присвячена окремим аспектам водорозчинних катіонних ПЕ, дослідженню їх властивостей, можливості застосування в різних галузях науки і техніки. Однак, дуже рідко робилися спроби систематизувати результати багаторічних досліджень в галузі ПЕ катіонного типу. Існує огляд [46], присвячений синтезу та будові більшості використовуваних полімерів із кватернізованими атомами Нітрогену. В огляді [47] подано останні тенденції в синтезі та дослідженні взаємозв'язку будова–властивості амонієвих іоненів. Тому актуальним є аналіз робіт, присвячених класифікації ПЕ, методам їх синтезу, дослідженню властивостей та їх сферам застосування, а також встановленню місця ПЧАС серед водорозчинних катіонних ПЕ.

Всі відомі ПЕ можливо класифікувати залежно від будови ланцюга макромолекули полімерів (полімери з четвертинним атомом Нітрогену в основному ланцюзі полімеру (полімерні четвертинні амонієві солі), полімери з четвертинним атомом Нітрогену в бічному ланцюзі полімеру); будови розглянутих сполук (ароматичні, циклічні, алкілароматичні, аліфатичні); властивостей полімерів (полікатиони (полікислоти), поліаніони (поліоснови), поліамфоліти) [103, 119, 147-148].

1.2.1 Особливості синтезу полімерних четвертинних амонієвих солей

Значна кількість високомолекулярних структур може бути перетворена на катіонні будови ПЕ приєднанням достатньої кількості четвертинних амонієвих груп на полімерній основі. Існує кілька методів синтезу ПЧАС: полімеризація (радикальна, зворотня, послідовна реакція Меншуткіна); поліконденсація; функціоналізація термопластичних вихідних полімерів.

Найбільш гнучким та ефективним методом синтезу ПЧАС серед вищезазначених є послідовна реакція Меншуткіна. «Онїєва» полімеризація [110-111, 119] або послідовна реакція Меншуткіна [112] – реакція утворення іоненів за допомогою реакції ДГ і ДА. Ця реакція зазвичай проводиться за S_N2 -механізмом між лінійним ДГ і нуклеофільним третинним діаміном (ТДА) [119]. Також було досліджено кінетику реакції отримання полімерів першого порядку [149]. На швидкість протікання цієї реакції впливають: будова вихідних мономерів, природа заміщеного галогену, полярність розчинника [107, 113-115, 150]. Як правило, іонени отримують в одну стадію при одночасному завантаженні мономерів. Цю реакцію можливо проводити у розчині та у масі [151].

Вплив реакційної здатності вихідних мономерів на синтез полімерних четвертинних амонієвих солей. Авторами робіт [152-159] досліджена реакційна здатність ряду нових алкілароматичних ДГ і ДА. У роботі [112] описано прямолінійну залежність реакційної здатності від молекулярної маси певного ряду ДА. Реакційна здатність ДГ впливає на швидкість основної та побічної реакцій отримання ПЧАС. При реакції мономерів з різною реакційною здатністю функціональних груп в'язкість утворених полімерів нижча за в'язкість ПЧАС, отриманих реакцією мономерів з рівною реакційною здатністю аміно- й хлорметильних груп.

Для синтезу ПІ застосовують вихідні мономері різної будови, які можливо розділити на групи: аліфатичні; ароматичні; алкілароматичні; циклічні.

Аліфатичні мономері. Як вихідні мономері для синтезу іоненів зазвичай використовують аліфатичні ТДА і ДГ, загальні формули яких наведено на рис. 1.19.

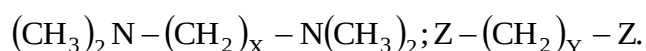


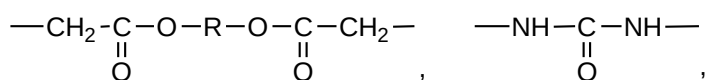
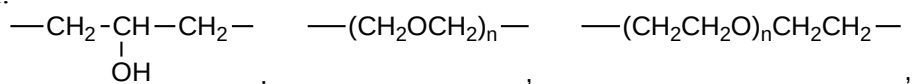
Рисунок 1.19 – Загальні формули аліфатичних третинних діамінів і дигалогенідів

Вплив на реакційну здатність аліфатичних мономерів для синтезу ПІ наведено у табл. 1.1

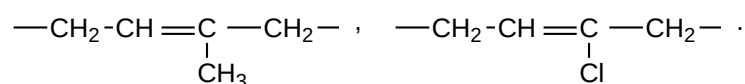
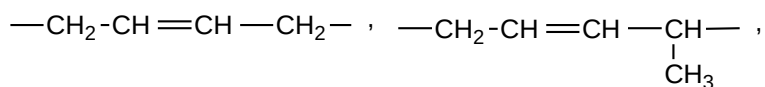
Таблиця 1.1 – Вплив різних факторів на реакційну здатність аліфатичних мономерів для синтезу полііоненів

Фактори впливу на реакційну здатність мономерів	Реакційна здатність мономеру	Пояснення	Література
Відстань між функціональними групами ТДА. Заміна однієї з метильних груп в атомі Нітрогену ТДА на радикал більшої довжини: $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$; $-\text{C}_4\text{H}_9$; $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ та ін.	Порівняно висока Збільшується	– Збільшення електронних параметрів замісниками метильних, етильних груп та ін.	 [160, 161]
Відстань між атомами галогену в ДГ.	Не змінюється	–	[107, 111, 112, 116, 162, 163]
Природа галогену ДГ у ряду: $\text{I}-\text{R}-\text{I} > \text{Br}-\text{R}-\text{Br} > \text{Cl}-\text{R}-\text{Cl} >$ нітрозамісник.	Зменшується	Зменшення електронних параметрів на атомах вуглецю та галогену хлорметильних груп	[107, 111, 112, 116, 162, 163]
Наявність між атомами галогену ДГ, крім метильних, електронодонорних атомів (груп) (*).	Підвищується	–	[164-166]
Наявність у складі ТДА електронодонорних груп (*).	Знижується	–	[160]
Наявність у складі мономерів алільних груп (**). Введення у ДГ груп, що мають подвійний зв'язок.	Підвищується	Зниження енергії зв'язку вуглець-галоген	[160, 161, 167] [168]

Примітки: *



**



Ароматичні мономери [117, 166, 169]. У результаті дослідження [170] реакційної здатності ТДА ароматичної будови в синтезі ПІ встановлено, що активність таких сполук значно нижча, ніж у ТДА з аліфатичною будовою. Тобто, в результаті реакції (без утворення низькомолекулярних циклічних продуктів) одержують полімери з більш низькою молекулярною масою [171].

Алкілароматичні мономери [117, 119, 172, 173]. З раніше викладеного зрозуміло, що використання мономерів аліфатичної та ароматичної будови дозволяє регулювати кінцеві властивості ПІ. Як недоліки слід зазначити той факт, що при реакції аліфатичних мономерів процес ускладнюється утворенням низькомолекулярних циклічних сполук. А при реакції аліфатичного мономера з ароматичним побічні процеси виключаються, але полімери мають низьку молекулярну масу (за рахунок низької активності ароматичних мономерів). Мономери алкілароматичного типу для одержання ПІ є проміжними, поєднуючи перевагу аліфатичних та ароматичних мономерів [117]: доступність, простота одержання, здатність взаємодіяти з мономерами інших типів.

У наукових дослідженнях з використанням вихідних реагентів алкілароматичної будови значних результатів досягнув М.В. Бурмістр, виклавши їх у роботі [119]. Встановлено, що реакційна здатність диметиламіногруп ТДА й галогенметильних груп ДГ визначається електронним впливом замісників у бензольному кільці цих сполук. Узагальнення результатів дослідження [119] впливу на реакційну здатність алікарароматичних мономерів для синтезу ПІ наведено у табл. 1.2.

Одним з важливих результатів досліджень [119] є отримання алкілароматичних олігомерів з кінцевими хлорметильними й диметиламіногрупами шляхом взаємодії ДГ і ТДА. Показано, що активність кінцевих хлорметильних і диметиламіногруп олігомерів визначається конформаційним станом їх молекул, електронною природою замісників та їх кількістю в ароматичному ядрі ДГ, стеричним фактором при наявності замісників (незалежно від хімічної природи) у бензольному ядрі ТДА. Виявлено

значно вищу нуклеофільність аміногруп мономерів порівняно з нуклеофільністю кінцевих функціональних груп, що також визначає зміну активності кінцевих функціональних груп. Авторами [117] таке явище пояснюється впливом внутрішньомолекулярного індуктивного ефекту, електростатичного поля й просторового ефекту четвертинного атома Нітрогену. У роботі [119] зазначено, що алкілароматичні мономери легко вступають у реакцію з аліфатичними, циклічними, ароматичними ТДА й ДГ.

Таблиця 1.2 – Вплив різних факторів на реакційну здатність алкілароматичних мономерів для синтезу полііоненів

Фактори впливу на реакційну здатність мономерів	Реакційна здатність мономера	Пояснення
Наявність між атомами галогену ДГ електронодонорних замісників.	Підвищується	Визначається електронним ефектом
Наявність між атомами галогену ДГ електроноакцепторних замісників.	Знижується	Визначається електронним ефектом
Наявність у складі ТДА замісників у бензольному ядрі та в атомі Нітрогену.	Зменшується	Визначається стеричним фактором
Наявність між атомами Нітрогену ТДА електронодонорних замісників. Наявність між атомами Нітрогену ТДА замісників ряду: N,N,N',N'-тетраметилен < пропілен < гексаметил. При збільшенні цієї низки.	Підвищується Збільшується Не спостерігається залежність	Визначається просторовим ефектом – –
Збільшення відстані між атомами Нітрогену ТДА, крім N,N,N',N'-тетраметилендіамін, N,N,N',N'-тетраметилдекаметилендіамін.	Зростає	–
Наявність утвореного четвертинного атома Нітрогену ТДА з кінцевими диметиламіногрупами.	Зменшується	Пояснюється взаємодією мономерів між собою, між мономерами і олігомерами

Циклічні мономери [160, 162, 164, 169]. Багаторічними дослідженнями особливостей синтезу ПІ показано, що циклічні ДГ застосовуються рідше, ніж ТДА з різними циклічними фрагментами у своєму складі [161, 162, 166].

Реакції одержання ПІ із застосуванням циклічних мономерів дозволяють утворювати полімери з більш низькою молекулярною масою через невисоку, порівняно з аліфатичними, реакційну здатність цих мономерів. Основною перевагою застосування циклічних мономерів для синтезу полімерів заданої будови є можливість виключити утворення низькомолекулярних циклічних продуктів, що підтверджено у роботі [171].

Виходячи з викладеного, можливо впевнено стверджувати, що наведена інформація є підставою перспективних наукових досліджень синтезу ПІ з використанням циклічних ТДА.

Способи отримання полімерних четвертинних амонієвих солей. У роботі [116] синтез ПЧАС за реакцією Меншуткіна здійснювали різними способами (як у масі, так й у розчині). Встановлено, що молекулярна маса полімерного продукту при проведенні реакції у розчині набагато вища порівняно з одержаними полімерами у масі. Аналогічні результати досліджень отримано авторами робіт [115, 162].

Тобто, більш перспективним способом отримання ПЧАС з відносно великою молекулярною масою є проведення реакції у розчині. При цьому способі синтезу утворюються найбільш сприятливі умови для перетворень реакційних центрів. Це відбувається за рахунок розчинення реакційної суміші всіх компонентів в розчиннику. Зростання швидкості реакції кватернізації відбувається за рахунок утворення проміжної сполуки іонного характеру [119].

Вплив розчинників на синтез полімерних четвертинних амонієвих солей. Результати багаторічних досліджень впливу різних розчинників на особливості синтезу ПЧАС узагальнено в монографії [119]. Основні положення можливо визначити наступними тезами:

1. Для проведення ефективної реакції одержання полімеру в розчині основною умовою є розчинення реакційної суміші всіх компонентів, а також одержаного полімеру в розчиннику [174].

2. Вихідні мономери для синтезу ПЧАС звичайно розчинні практично в усіх органічних розчинниках, а одержаний полімер – лише у воді, метиловому

спирті, формальдегіді, іноді в диметилформаміді (ДМФА) й диметилсульфоксиді [107, 112-118, 150, 175-178].

3. Оптимальною умовою для синтезу ПЧАС з великою молекулярною масою є введення до системи другого розчинника (у першому повинні розчинятися вихідні мономері, а в другому – утворений полімер) [107, 113-118, 150].

4. Молекулярна маса ПЧАС в суміші ДМФА–вода, ацетон–вода, етиловий спирт–вода більша, ніж в органічних розчинниках [153, 180-182].

5. Молекулярна маса ПЧАС, одержаних у системі змінного складу більша, ніж у системі розчинника постійного складу [183].

6. Особливістю проведення реакції отримання полімеру з більшою молекулярною масою є врахування не тільки природи розчинників, але й їх співвідношення [153, 180-181].

7. Важливим фактором синтезу ПЧАС з найбільшою молекулярною масою є проведення реакції у системі розчинника змінного складу (на першому етапі реакцію здійснюють в органічному розчиннику, а на другій стадії при утворенні олігомерів у вигляді осаду додають необхідну кількість води до повного його розчинення), що спричинено зниженням впливу гідролізу на основний напрямок реакції кватернізації [183].

8. Швидкість реакції кватернізації залежить не тільки від розчинності реагуючих речовин та продуктів реакції, але й від будови розчинника.

Основна інформація про вплив різних розчинників на особливості синтезу ПЧАС з певною молекулярною масою наведена у табл. 1.3.

На даний момент існують наступні пояснення впливу різних факторів на основні закономірності реакції утворення ПЧАС. У роботах [184-186] дослідження особливостей синтезу ПЧАС у розчинниках постійного складу, а саме: введення у воду органічного розчинника-неелектроліту при визначеному співвідношенні – пояснюється стабілізацією структури води за рахунок впровадження неелектроліту в структурні порожнини води; подальше збільшення кількості такої речовини в суміші призводить до руйнування цих

асоціатів. Вплив природи розчинника на механізм і кінетику синтезу ПЧАС автори робіт [107, 187, 188] обґрунтовують характерним для реакції Меншуткіна утворенням біполярної молекули з неполярних реагентів [189]. Прямопропорційна закономірність впливу діелектричної проникності розчинника на швидкість реакції та молекулярну масу отриманого полімеру, згідно з дослідженнями [190, 191], визначається, якщо єдиним змінним фактором є діелектрична постійна чи інша властивість розчинника.

Таблиця 1.3 – Вплив складу розчинників на синтез полімерних четвертинних амонієвих солей

Розчинник	Величина молекулярної маси полімерів	Пояснення особливостей процесу синтезу полімерів	Література
ДМФА, диметилсульфоксид, ацетон, акрилонітрил, нітрометан	Низька	—	[107, 111-115, 117, 118]
Метиловий спирт	Низька	Участь метанолу в побічних реакціях, що порушують співвідношення вихідних мономерів	[112]
Вода	Низька	Спочатку система гетерогенна через нерозчинність ДГ у воді. З витратою ДГ й утворенням олігомерів на межі розділу фаз відбувається подальше зростання макромолекул.	[112]
Суміш ацетон–вода (вміст води більше 10 моль/л)	Низька	Зниження загальної швидкості реакції кватернізації та розчинності одного з реагентів. Кількість води перевищує необхідну для сольватації утворених четвертинних амонієвих груп за рахунок гідролізу кінцевих груп макромолекул, що зумовлено зростанням ланцюга молекул.	[153, 180-181]
Суміш ацетон–вода (вміст води до 10 моль/л)	Висока	Підвищення загальної швидкості реакції та розчинної здатності даної суміші розчинників, де краще розчиняється утворений полімер	[153, 180-181]
Суміш ДМФА–вода, ацетон–вода, етиловий спирт–вода	Висока	—	[153, 180-182]

Вплив реакційної здатності продуктів зростання ланцюга макромолекули на збільшення швидкості реакції взаємодії ТДА з ДГ зумовлено утворенням димерів, тримерів та олігомерів з різними конформаційними станами (диметиламіногрупи й хлорметильні групи можуть знаходитись усередині або зовні клубка олігомеру) [119].

Підсумовуючи, необхідно виділити ефективний синтез у суміші ацетон–вода, етиловий спирт–вода змінного складу великої молекулярної маси ПЧАС із наперед заданими властивостями.

Вплив концентрації вихідних мономерів на отримання полімерних четвертинних амонієвих солей. Результати дослідження впливу концентрації реагуючих речовин на синтез ПЧАС із заданими властивостями досить неоднозначні. Авторами [182, 192] досліджено вплив концентрації вихідних мономерів на молекулярну масу іоненів. Показано, що молекулярна маса збільшується зі зростанням концентрації мономерів. Авторами робіт [112, 115, 117, 150] встановлено оптимальну концентрацію (від 0,1 до 6,0 моль/л) вихідних мономерів для синтезу ПЧАС.

Вплив температури й час на синтез полімерних четвертинних амонієвих солей. Температура мономерів суттєво впливає на величину молекулярної маси ПЧАС [119]. Рембаумом і співробітниками [112, 115, 150] проведено системні дослідження впливу температури на молекулярну масу полімерів. Встановлено, що зі зниженням температури реакції молекулярна маса іоненів збільшується. Відомо, що реакція отримання ПЧАС є найбільш ефективною при 20⁰С. Але інтервал можливих температур широко варіюється 20⁰С÷150⁰С. При цьому у роботі [112] рекомендовано проводити реакцію при температурі від 25⁰С до температури кипіння розчинника.

Тобто, найбільш ефективним є вибір температури проведення синтезу ПЧАС обґрунтований температурою кипіння розчинника, у якому здійснюють таку реакцію.

Крім температури реакції отримання полімеру, на величину молекулярної маси ПЧАС значно впливає й час синтезу. Він залежить від реакційної

здатності мономерів і температури синтезу. А. Рембаум [193] продемонстрував, що при знижених температурах (нижче 25°C) тривалість реакції в окремих випадках досягає 600–1100 годин.

1.2.2 Властивості полімерних четвертинних амонієвих солей

Потреби науки і техніки визначають необхідність узагальнення таких теорій, що дозволяють здійснювати направлений синтез нових ПЧАС із заданими будовою та властивостями і визначати можливі перспективні напрями застосування цих сполук у різних галузях промисловості. Саме тому особлива увага вчених спрямована на дослідження визначального фактора – кореляції найважливіших фізико-хімічних властивостей (молекулярної маси, в'язкості та інші) розчинів полімерів із будовою полімеру; будовою макромолекули; характером взаємодії між макромолекулами, протиіонами, молекулами низькомолекулярного розчинника; природою розчинника. За всю історію розвитку технологій синтезу ПЧАС дослідження фізико-хімічних властивостей (зокрема віскозиметричних характеристик) розчинів цих полімерів систематично розвивається, про що свідчить значна кількість робіт [152, 182, 194, 195-204].

Протягом багаторічного вивчення поведінки ПЧАС у розчинах наукова увага приділялася різним теоретичним аспектам. У дослідженнях [183, 205, 206] підтверджено стійкість надмолекулярних структур розчину катіонних ПЕ шляхом відновлення порушень лабільної просторової сітки (у вузлах якої макромолекули пов'язуються хімічною, електростатичною та механічною взаємодією) за умови припинення навантаження на систему. У монографії [207] електров'язкий ефект забезпечено сильним впливом електростатичного заряду макромолекул розчинів ПЕ на концентраційну залежність в'язкості. Гідродинамічний характер ПЕ в розчині авторами [207] обґрунтовано особливостями молекулярної будови полімеру, а саме: впливом зарядів у полімерному ланцюзі на зміни конформації, характеру взаємодії між молекулами та протиіонами. За результатами роботи [209] збільшення впливу

електростатичного поля на структуру води з розведенням розчину ПЕ пов'язано зі збільшенням і ступеня іонізації, й електростатичного поля макроіона. Зміщення максимуму в бік великих концентрацій полімеру на концентраційній залежності приведеної в'язкості їх розчинів вчені в ряді робіт [116, 182, 194, 201] пов'язують із будовою ПЕ (для аліфатичних – зі збільшенням числа метиленових груп між атомами Нітрогену ланцюга полімеру, а для алкілароматичних – при збільшенні числа гідрофобних метильних груп в ароматичному ядрі фрагмента ланцюга полімеру). У роботах [210, 212] за концентраційною залежністю приведеної в'язкості водних розчинів ПЕ, що визначається конформацією макромолекули, виявлено вплив будови макромолекули ПЕ, концентрації полімеру, природи розчинника на першочерговість співвідношення сил електростатичного відштовхування й гідрофобної дії деяких ділянок ланцюга макромолекули полімеру при визначенні її розміру. У книзі [195] наявність розміру та заряду іонів низькомолекулярних неорганічних солей у розчинах ПЕ описано зміною приведеної в'язкості (зменшенням в'язкості при концентраціях неорганічних електролітів 0,002–0,1 моль/л і збільшенням в'язкості при концентраціях менше 0,002 моль/л).

В основі пояснення впливу різних факторів на в'язкість розчинів полімеру лежать класичні теорії. Так, характер взаємодії іонів розчиненої сполуки з розчинником (ефект сольватації іонів, вплив іонів на будову рідини) визначається термодинамічною сумісністю полімеру й розчинника та якісно виражається другим віріальним коефіцієнтом, параметром χ з теорії Флорі-Хаггінса [214]. Аномальні явища в'язкої течії (електров'язкий ефект, залежність в'язкості від напруження зсуву, вплив зміни градієнта зсуву й концентрації полімеру на появу від'ємної в'язкості в області дуже розведених водних розчинів та уявної енергії активації течії, тиксотропія), що виникають при міжмолекулярних взаємодіях у розчинах ПЕ, описується теоріями Бінхама, Оствальда й Де Вейля, Ейрінге [215].

Теорія поліелектролітного набрякання дає можливість різного пояснення концентраційної залежності приведеної в'язкості розчинів полімерів. У монографії [207] різке збільшення приведеної в'язкості при розведенні розчинів ПЕ пов'язане зі збільшенням кількості дисоційованих іоногенних груп у макромолекулах і посиленням внутрішньомолекулярних сил відштовхування однаково заряджених іонів (збільшується лінійність розмірів клубків макромолекул); зменшення після максимуму в області малих концентрацій при достатньо високому значенні ступеня іонізації макромолекули зумовлено взаємодією та частковим зв'язуванням полііонів з протиіонами, утворенням іонних пар і відштовхуванням однойменних зарядів (зменшується лінійність розмірів клубків макромолекул). Авторами роботи [216] виявлено два типи поліелектролітного набрякання на основі моделі ПЕ з дискретним і симетричним безупинним розподілом заряду в ланцюзі; описано утворення максимуму на концентраційній залежності приведеної в'язкості: при розведенні спочатку відбувається набрякання полімеру, а потім спостерігаються взаємодії між макромолекулами. У ряді робіт [197, 198, 200] верхню межу кривої залежності приведеної в'язкості від концентрації розчинів ПЕ пов'язано з асоціацією набухлих клубків, що зникає при подальшому розведенні. На думку авторів робіт [196, 199, 202, 210] максимуми на концентраційній залежності приведеної в'язкості водних, водноорганічних та сольових розчинів ПЕ викликано внутрішньомолекулярною взаємодією між гідрофобними групами. Згідно з системними дослідженнями [217] верхня межа ефекту поліелектролітного набрякання визначається зростанням числа флуктуаційних димерів, що дисоціюють при сильному розведенні. Висота максимуму у роботах [182, 201, 210] пояснюється зміною молекулярної маси полімеру. Автори роботи [218] максимум і від'ємну в'язкість у сильно розведених розчинах ПЕ пов'язують з наявністю більш компактних полімерних структур (утворенням іонних пар) і рухомих молекул води (гідродинамічні властивості розчину без урахування взаємодії молекул), тобто зі збільшенням електростатичного поля макроіона.

За сучасними теоріями на концентраційній залежності приведеної в'язкості розчинів полімерів при наявності неорганічних електролітів з невеликими іонами спостерігається пригнічення ефекту поліелектролітного набрякання, зумовлене електростатичним полем макроіона (екранування заряду іонами солі) за рахунок зменшення електростатичної взаємодії полімерних ланцюгів, тобто макромолекули згортаються у клубок.

Характерна особливість ПЕ – концентраційна залежність приведеної в'язкості їх розчинів пояснюється різними напівемпіричними співвідношеннями [219].

Аномальна поведінка ПЕ у сольових розчинах зникає, що описується рівнянням Хаггінса та Ліберті-Стивала (1.1) [220].

$$\eta_{\text{пит.}}/C = [\eta] + K \cdot [\eta] \cdot C, \quad (1.1)$$

де $\eta_{\text{пит.}}$ – питома в'язкість;

C – концентрація;

$\eta_{\text{пит.}}/C$ – приведена в'язкість;

$[\eta]$ – характеристична в'язкість;

K – константа Хаггінса.

Криві концентраційної залежності приведеної в'язкості розчинів полімеру за наявності низькомолекулярних неорганічних солей мають лінійний характер, що відповідає рівнянню Джонса-Лола (1.2) [195]:

$$\eta_{\text{від.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c, \quad (1.2)$$

де $\eta_{\text{від.}}$ – відносна в'язкість розчину електроліту, дл/г;

η – в'язкість розчину електроліту, дл/г;

η_0 – в'язкість розчинника при тій же температурі, дл/г;

A, B – константи, що враховують електростатичну взаємодію розчинених іонів відповідно між собою і розчинником.

Зміна конформації макромолекули полімеру у розчині визначається параметром α з рівняння Марка-Куна-Хаувінка (1.3) [199]:

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (1.3)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість полімерного ланцюга;

K – константа, величина якої залежить природи полімеру та розчинника, температури;

M – молекулярна маса;

a – константа, величина якої залежить від конформації макромолекул полімеру в розчині. Так, макромолекули ПЕ в розчині при $a=0$ мають сильно компактні клубки, при $a=2$ – мають паличкоподібні частки; макромолекули сильних ПЕ в розчині (при високій іонній силі розчину) при $a=0,5$ мають статичні клубки, у розчинах сильних ПЕ зі зменшенням іонної сили розчину a збільшується, у розчинах сильних ПЕ при іонній силі розчину, що дорівнює нулю, $a=2$; макромолекули слабких ПЕ в розчині при $a=1,5 \div 2$ мають клубки у вигляді α -спіралі.

Таким чином, враховуючи існуючу інформацію теоретичних і практичних результатів досліджень віскозиметричних властивостей розчинів ПЕ, можливо зробити декілька узагальнень.

ПЕ поєднують ряд найважливіших властивостей неіоногенних полімерів і низькомолекулярних електролітів: розчини ПЕ мають аномально високу в'язкість, добре проводять електричний струм. Однак гідродинамічна поведінка й електрохімічні властивості ПЕ у розчинах мають особливості, що відрізняють їх від розчинів незаряджених полімерів і розчинів низькомолекулярних електролітів. Усі специфічні властивості ПЕ виявляються лише в умовах, коли їх макромолекули несуть локально некомпенсовані заряди. Ці властивості

зазвичай визначаються взаємодією заряджених груп полііонів між собою, а також низькомолекулярними протиіонами. Тому найбільший інтерес становлять сильно розведені водні розчини ПЕ, де відбувається електролітична дисоціація відповідних функціональних груп, що входять до складу ланок молекулярних ланцюгів. Важливою характеристикою гідродинамічної поведінки розчинів є їх в'язкість.

При низьких іонних силах спостерігається концентраційна залежність приведеної в'язкості розчину ПЕ, що має аномальний характер: зі зменшенням концентрації ПЕ в розчині їх приведена в'язкість нелінійно зростає. При сильному розведенні розчину ПЕ його іонна сила зменшується і спостерігається зростання приведеної в'язкості полімеру. Тобто, спостерігається ефект поліелектролітного набрякання, викликаний збільшенням об'єму й лінійних розмірів макромолекулярних клубків за рахунок зростання електростатичного відштовхування однойменно заряджених ланок ланцюга. При подальшому розведенні зменшується кількість низькомолекулярних протиіонів у об'ємі зарядженого макромолекулярного клубка за рахунок утворення дифузійного шару. При цьому ефективний заряд макромолекул зростає, що приводить до додаткового набрякання макромолекулярних клубків.

Отже, зростання значення в'язкості розчинів ПЕ зумовлене збільшенням розміру і зміною конформації макроіонів; зменшенням рухливості орієнтованих молекул розчинника в електричному полі іонів розчиненої сполуки; зміною будови розчинника за рахунок дії сил, що викликають зміну будови рідини та електричного поля іонів; виникненням електростатичної взаємодії між іонами. А утворення максимуму на концентраційній залежності приведеної в'язкості розчинів ПЕ пояснюється набряканням, асоціацією набухлих клубків, а також взаємодією між гідрофобними групами ланцюга макромолекули полімеру.

Введення у розчин ПЕ нейтрального низькомолекулярного електроліту або підтримання постійної іонної сили розчину при розведенні пригнічує поліелектролітне набрякання. При розведенні такого розчину ПЕ концентрація

компенсаційних протиіонів у молекулярних клубках не змінюється: приведена в'язкість лінійно зменшується зі зменшенням концентрації. Аналогічна поведінка спостерігається для ПЕ в розчинниках з низькою діелектричною проникністю, в яких електролітична дисоціація практично повністю пригнічена. Аномальна поведінка у водних розчинах ПЕ виражена краще, ніж у спиртових. Асоціація протилежно заряджених іонів відбувається у розчинах низькомолекулярних електролітів, особливо в неводних розчинниках, за рахунок утворення іонних пар. У розчинах ПЕ спостерігається сильна асоціація низькомолекулярних протиіонів із зарядженими ланками ланцюга за рахунок високого електростатичного потенціалу полііонів. Вплив ступеня іонізації та хімічної природи полііона на ступінь зв'язування низькомолекулярних іонів зумовлений електростатичним притяганням протилежних зарядів, специфічними взаємодіями.

Поліелектролітне набрякання спостерігається також при вивченні залежності в'язкості розчину слабкого ПЕ від рН або від ступеня іонізації. При нейтралізації відбувається збільшення в'язкості розчину ПЕ завдяки зміні конформації макромолекули полімеру (поліелектролітні клубки стають більш витягнутими) за рахунок збільшення числа однойменних зарядів у ланцюзі, між якими виникають сили електростатичного відштовхування. При більш високих значеннях ступеня іонізації в'язкість розчинів ПЕ зменшується, що пояснюється підвищенням іонної сили розчину за рахунок екранування зарядів у ланцюзі макромолекули полімеру. Тобто, підвищення іонної сили пригнічує поліелектролітне набрякання. Тому максимум на кривих залежності приведеної в'язкості від рН знижується при підвищенні концентрації ПЕ або при введенні в розчин низькомолекулярних солей.

Вплив рН, температури розчину, природи розчинника на конформаційні зміни ланцюгів ПЕ пояснюється наявністю в макромолекулах полімеру груп різної природи, зумовленою можливістю виникнення різних взаємодій (електростатичних, гідрофобних, водневих зв'язків).

Вперше молекулярна маса (найважливіша характеристика полімерів) була визначена у 30-х рр. шляхом вимірювання характеристичної в'язкості [148]. Пізніше, у 1960-х-70-х рр. Д. Кассон і А. Рембаум провели експерименти з в'язкістю та розсіюванням світла на 3,4- і 6,6-амонієвих іоненах для пояснення взаємозв'язків Марка-Хаувінка і Дебая відповідно [221]. У роботі [222] повідомляється про використання водної нерухомої фази при визначенні молекулярної маси.

Важливою характеристикою іоненів є термічна стабільність. Термічне руйнування амонієвих іоненів описано в роботах [223, 224]. З'ясовано, що іонени з високою щільністю заряду мають термічну стабільність до 225–250⁰С [225].

У роботі [226] вивчено вплив молекулярної маси полімерів на їх властивості. Досліджено густину й гідрофобність аліфатичних й ароматичних іоненів [227-228]. У [229] описано термічну поведінку полімерів та їх комплексів з полі(акриловою кислотою).

У роботі [230] наведено особливості синтезу полімерів на основі фуранових сполук, їх властивості та сфери застосування.

У [231] наведено синтез і властивості іоненів на основі похідних о-галогенациламідів.

Ряд робіт [102, 119, 203-204, 192, 232-238] присвячено синтезу іоненів. Іонени [147] отримують реакцією хлоридів алкилендикислот і диметиламідів, кватернізацією дибромалканів, співполімеризацією хлорметильних сполук і дитретиних амінів, реакцією Меншуткіна, метареакцією в органічному розчиннику, полімеризацією р-біс[4-(2,6-дифенілпіріліум)]бензол дитрифлату з низкою ароматичних ДА [147]. Дослідженнями [147] встановлено залежність молекулярної маси іоненів від довжини їх ланцюга. Значна кількість солей іоненів може бути отримана при обміні протиіона певної будови полімеру [147].

У роботах [238-240] розглянуто введення четвертинного Нітрогену до будови полімеру.

Також можливий [241] синтез іоненів на основі модифікованих природних і синтетичних полімерів.

У [242] описано синтез і характеристику катіоноактивного силоксану – співполімеру з групами четвертинного амонію. Розчинні у воді іонени отримано реакцією епіхлоргідрину з диметиламіном і N, N-1, 3-діамінопропаном [147].

Я. Осада і співробітники досліджували взаємодію x-, y-амонієвих іоненів, де x=3, 6 і 12, y=3, 4, 6 і 12, з натрій метилсульфатом, натрій гексилсульфатом, натрій додецилсульфатом, натрій октансульфатом і натрій декансульфатом у воді [243]. Автори запропонували кілька механічних пояснень для упорядкування іоненів з поверхнево-активними речовинами. У роботі [244] досліджено вплив густини заряду на комплексоутворення й вищу критичну точку температури розчину. Осада та ін. розробили каскадну модель для демонстрації того, як незначна кількість іонену може ініціювати процес комплексоутворення.

В огляді [148] систематизовано інформацію про дослідження синтезу, властивостей існуючих сегментованих, несегментованих, розгалужених, зшитих іоненів. Серед сегментованих іоненів розглянуто такі амонієві іонени:

1. Іонени на основі полі(тетраметилен оксиду). У 1981 р. С. Кохія та ін. описали перший сегментований іонен на основі полі(тетраметілен оксиду) [245]. С. Леєр і Дж. Старк [246] синтезували іонени на основі полі(тетраметілен оксиду) з різними ДГ. Раніше у роботі [245] С. Ямашити та співробітників доведено, що введення ароматичних груп у дигалогеніди підвищує швидкість реакції полі(тетраметилен оксиду) дибензил хлорид іоненів. Також встановлено [147], що в ряді $Cl < Br < I$ швидкість реакції збільшується. Лейтер, Вілкс, Леєр, Старк [247] і Клан [248] досліджували взаємозв'язок будови й властивостей іоненів на основі полі(тетраметилен оксиду). Новітній синтез іоненів на основі

полі(тетраметилен оксиду) наведено в [249, 250]. У роботах [223-225, 251-253] показано, що диполімеризація іоненів починається при високих температурах.

2. Іонени на основі полі(етилен гліколю). Полімери, що містять полі(етилен гліколь), описані в роботі [254]. І. Димитров і Р. Берлінова синтезували іонени на основі полі(етилен гліколю), використовуючи аніонну полімеризацію оксиду етилену за наявності ініціатора N-метилдіетаноламін [255]. У роботах [256, 257] описано синтез, термічні характеристики та іонну провідність нових іоненів на основі полі(етилен гліколю). Подібні дослідження проводили й А. Вагнер зі співробітниками. Вони синтезували ПЕ, складені зі співполімерів полі(етилен-со-акрільної кислоти) з полімерами, що містять метиленові групи між бічними групами карбоксильної кислоти [258].

3. Іонени на основі полі(пропілен гліколю). У 1970 р. Рембаум і співробітники вивчали електронну провідність еластомерних амонієвих іоненів, що містять сегменти поліетиленгліколю [259]. Завдяки взаємодії поліуретановому преполімеру з розширеним ланцюгом диметиламіноетанолу і ДГ отримали задані еластомерні властивості іоненів. Вказані питомі опори знаходяться в діапазоні від 104 до 107 см, що пропорційні відстані між зарядами.

4. Іонени на основі полідієнів. Порівняно небагато робіт присвячено іоненам на основі поліолефінів. Р. Джиро і співробітники повідомили про новий синтез іоненів на основі поліізопрену [253]. Р. Танака і співробітники синтезували іонени х-, у-оксіетилен [260]. Також А. Ейзенберг порівняв мультиплетності утворення іоненів поліізопрена з натрієвими солями зі співполімерами стирол-(метакрильної кислоти) [149]. С. Ямашита та ін. досліджували можливості усунення впливу іонного агрегування на набрякання, а також механічні властивості нових іоненів полібутадієну [169].

З питань дослідження несеgmentованих іоненів у [148] розглянуто наступні роботи. Вперше іонени з високою щільністю заряду досліджували Рембаум та ін. [149]. Пізніше подібні дослідження Рембаум проводив разом з

Ногучі [261, 262]. У роботах [263–267] описано взаємодію іоненів з доданою сіллю. П. Андер і співробітники вивчали ПЕ у перехідному стані полімерного мила N, N-дизаміщених іоненів [268, 269]. Ряд робіт [260, 270-272] Танаки і співробітників присвячений синтезу та дослідженню різних x-, у-оксіетилен іоненів, де x і у варіювалися від 2 до 5. В. Меєр та ін. у [273] досліджували діелектричні властивості несементованих іоненів. Дж. Саламон і Б. Снідер першими синтезували іонени на основі негнучких, циклічних дитретинних амінів [274]. Е. Бортел і А. Кочановський досліджували синтез іоненів на основі дихлориду [275]. Р. Енгель та співробітники описали синтез іоненів циклічної будови [276]. Е. Литман і С. Марвел повідомили про вплив кількості метиленових груп на синтезовану речовину [277].

У ряді робіт авторами огляду [148] наведені зшиті та розгалужені іонени. У 1973 р. Рембаум і співробітники [262] описали зіркоподібні та розгалужені іонени. У 2000 р. Е. Рукенштейн і К. Чен отримали зшиті іонени та продемонстрували їх термічно оборотні зшивні властивості [224]. Полімери, що мають хлоридні групи й дитретинний амін, були зшиті або один з одним, або з низькомолекулярними дитретинними амінами, або з дихлоридом. Було використано кілька методів для дослідження процесів зшивання й термічного дезшивання, включаючи ІК-спектроскопію, ЯМР-спектроскопію, дослідження розчинності й диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Рукенштейн та ін. пояснили залежність ефективності зшивання від будови низькомолекулярних сполук дитретинного аміну й дихлориду.

Вперше [222] проведено синтез нових гідроксилвмісних полімерів з четвертинним атомом Нітрогену в основному ланцюзі макромолекули. Встановлено, що гідролітична стійкість таких полімерів аномальна та визначається здатністю гідроксильної групи до дисоціації.

У [256] досліджено синтез ПІ з високими показниками іонної провідності, визначено характер іонної агрегації та його вплив на морфологію та релаксаційну поведінку полімерів. Синтезовано ряд нових оксіетилен-

аліфатичних та оксіетилен-алкілароматичних ПП різної іонної концентрації. Вперше встановлено, що для акустичних спектрів оксіетилен-аліфатичних ПП характерна наявність двох областей структурної релаксації. ПП мають аномально низький рівень стисливості – швидкість ультразвуку збільшується зі зростанням іонної концентрації. Встановлено, що введення ПП сприяє протіканню процесів гелеутворення у золь-гель системах.

В огляді [282] розглянуто досягнення за останнє десятиліття в області синтезу і хімічної будови важливого класу катіонних ПЕ з четвертинними амонієвими фрагментам (рис. 1.20).

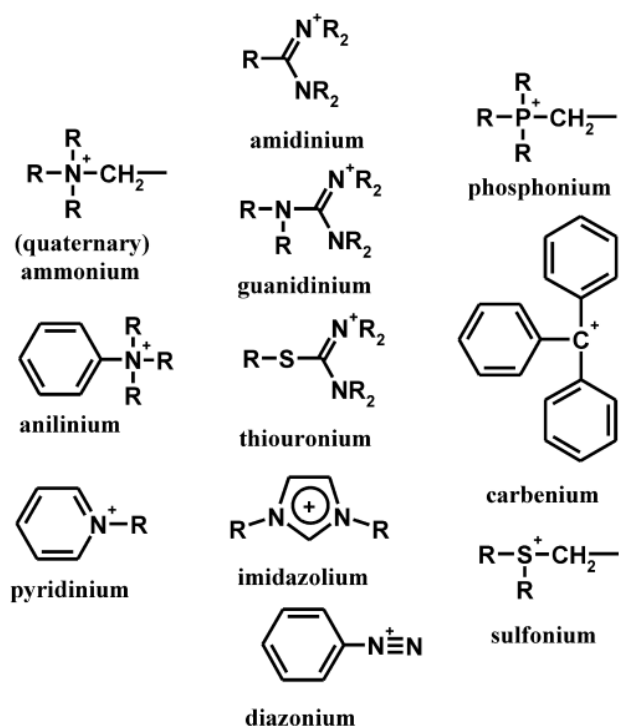


Рисунок 1.20 – Типові приклади катіонних функціональних груп у органічних сполуках [згідно 282]

Особливу увагу надано ПЕ з лінійною макромолекулою з гнучкими ланцюгами, блок-сополімерам, статистично розгалуженим і дендритним полімерам, іоненам, а саме: диаліламоній сполуки; полімери, що містять ароматичні або гетероциклічні будови у боковому ланцюзі; катіонні метаакрилатні гомополімери і сополімер. Показано синтетичні аспекти (рис.

1.21-1.22) отримання полікатионів, особливо нові методи контрольованої полімеризації.

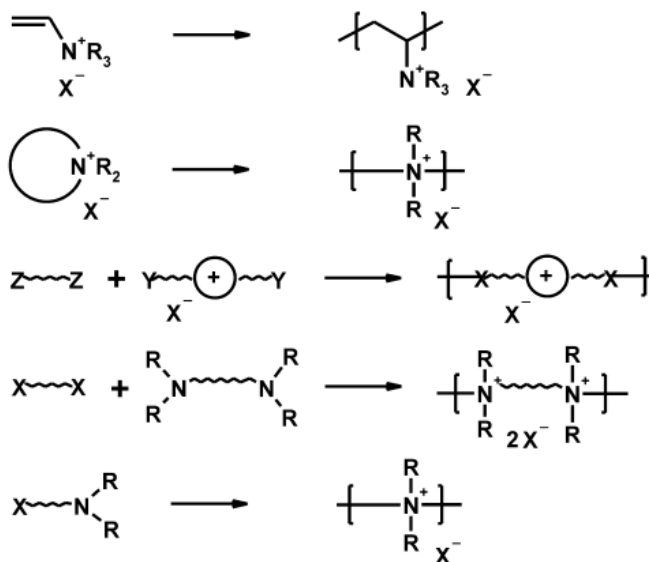


Рисунок 1.21 – Типові полімеризації для отримання полікатионів [згідно 282]

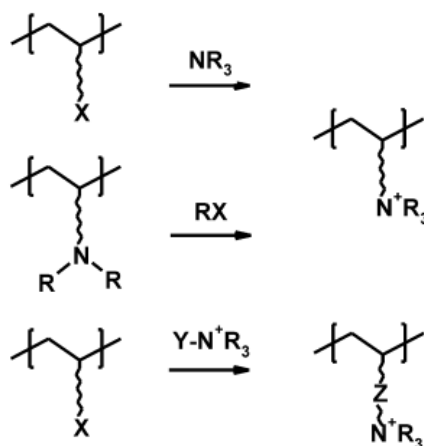


Рисунок 1.22 – Типові функціоналізації активних похідних полімерів [згідно 282]

Таким чином, очевидні успіхи у вивченні механізму та особливостей здійснення направленої синтезу ПЕ із заданими властивостями дозволяють обрати оптимальні умови синтезу ПЧАС з іонно-рідинними функціональними

групами в основному ланцюзі полімеру, а також прогнозувати збереження їх рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур для забезпечення працездатності у різних областях застосування. Так, основним ефективним способом синтезу ПЧАС заданої будови з різною густиною заряду вздовж ланцюга полімеру є реакція ТДА з ДГ. Використовуючи широкий набір ТДА і ДГ певної будови можливо отримати ПЧАС рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур із заданою високою іонною провідністю. Перспективними сполуками при виконанні вищезгаданого завдання в якості мономерної бази для синтезу ТДА і ДГ є широкий ряд похідних морфоліну та епоксидованих похідних.

1.3 Полімерні аналоги іонних рідин

Для визначення подальшого напрямку дослідження розробки апротонних і протонних полімерних ІР на основі ПЧАС рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур проведено аналіз існуючих досягнень у вирішенні цього питання. Попередні сучасні наукові роботи направлені на розробку ІІ із заданими властивостями різного призначення. Розглянемо деякі з них.

В огляді [147] наведені результати дослідження комплексів іоненів з різними алкілованими сульфатами, з аніонними сурфактантами, амфіфільними іоненами, адсорбцією іоненів. Іонени з гідрокси-групами та ароматичні полімери використовуються як модифікатори в синтезі сорбентів ПЕ для хроматографії іона. Відомо застосування іоненів як каталізаторів і співкаталізаторів гідролізу та окислення органічних молекул. Унікальні антимікробні властивості четвертинних амонієвих солей (ЧАС) зумовлюють їх застосування в антимікробних покриттях.

Значна кількість досліджень, проведених під керівництвом М. Бурмістра [153, 154, 156, 180-182, 188, 235, 238, 257, 278, 279], присвячена синтезу й

встановленню взаємозв'язку властивості–застосування полімерних четвертинних амонієвих солей. А також проведено синтез ДТА й ДГ, дослідження реакційної здатності та встановлення властивостей мономерів для синтезу ПЧАС [140, 141, 144, 155, 157-159].

У роботах [182, 241] проведено спрямований аналіз, системне дослідження властивостей алкілароматичних ПП, а також встановлено можливі сфери їх застосування. Показано, що застосування ДТА і ДГ алкілароматичного ряду для отримання ПЕ дозволяє широко варіювати властивості отриманих полімерів. Досліджено вплив будови мономерів, природи розчинника, температури і тривалості реакції на молекулярну масу ПЕ. Встановлені основні закономірності синтезу ПЕ у розчинниках з різною полярністю. Показана можливість застосування таких ПЕ при електроосадженні кадмію.

У [233] вивчені синтез і властивості ПЕ катіонного типу на основі оксиранових сполук. Синтезовано ПЕ з різним вмістом у макромолекулі гідрофільних та гідрофобних груп, досліджено їх фізико-хімічні властивості у водних, водно-спиртових і водно-сольових розчинах. Доведено можливість утворення комплексних сполук ПЕ з желатиною. Показано перспективність застосування отриманих ПЕ в технології отримання й обробки галогенсрібних фотографічних матеріалів.

Робота [203] присвячена синтезу ПЧАС на основі поліетиленгліколей, вивченню їх властивостей у фотографічних системах. Встановлено можливість модифікування гідрохінонового проявника за допомогою катіонної високомолекулярної сполуки. Запропоновано модель міжмолекулярних взаємодій у фотографічному шарі, що дозволяє пояснити механізм впливу домішок ПЧАС на процес хіміко-фотографічної обробки фотоматеріалів. Проаналізовано особливості взаємодії желатину, полікатіону на основі дієпоксиду та їх комплексів у водних розчинах. Вивчено взаємодію інертного желатину з ЧАС. Досліджено вплив синтезованих ПЧАС на основі поліетиленгліколів на розчини триацетилцелюлози та плівки з них. Доведено, що ПЧАС на основі поліетиленгліколів можуть бути використані як

модифікатори традиційних галогенсрібних фотосистем на всіх етапах їх виготовлення та обробки.

У роботі [280] наведена розробка полімерних композитів з наповнювачами, модифікованими ПЧАС. Встановлено, що в контрольних гумах модифікований ПЧАС сапоніт при введенні у малих дозах сприяє підвищенню міцності зв'язку між гумою і латуньованим металокордом у 1,2-1,5 рази. Показано, що при введенні 1% модифікованого ПЧАС монтморилоніту в полістиролі або поліпропілені покращуються міцнісні характеристики.

У [279] описано результати дослідження ефективності використання амонієвих іоненів як модифікаторів поверхні в нанокompозитах на основі глини. Доведено, що модифікатори поверхні будуть зменшувати поверхневу енергію глини, покращуючи її змочуваність. Автори пояснювали свій вибір іоненів їх стійкістю до окислювального руйнування. Встановлено, що апретування ПЧАС лляних волокон у результаті комплексоутворення гідроксильних груп целюлози та амонієвих груп ПЧАС дає збільшення міцності на розрив, ударної в'язкості поліпропілену, армованого модифікованими волокнами.

Вперше у [237] синтезовано й встановлено взаємозв'язок властивості—застосування ПЧАС на основі алкілароматичних й аліфатичних ДГ і морфоліну. Вивчено можливість застосування ПЧАС на основі алкілароматичних й аліфатичних ДГ і морфоліну як ефективних модифікаторів триацетатцелюлозних композицій. Вперше вивчено вплив синтезованих ЧАС і ПЧАС на реологічні властивості розчинів триацетату целюлози, термодинамічні параметри в'язкої течії розчинів триацетату целюлози, фізико-механічні властивості плівок, отриманих з розчинів триацетату целюлози. Також досліджено вплив ПЧАС на процес проявлення чорно-білої галогеносрібної негативної фотоплівки. Вивчено кінетику коагуляції бентонітової глини при введенні ПЧАС. Виявлено інгібуючу дію ПЧАС у кислому та нейтральному середовищах, що сприяє використанню їх як компонентів інгібіторів корозії сталі.

Також досліджено можливості застосування ПЧАС при отриманні нанокompозитів [281]. Вперше синтезовано монтморилоніт, модифікований ПЧАС на основі епоксидної діанової смоли (ЕД-20). Показано, що введення 2%-го модифікованого монтморилоніту в поліамід і полістирол суттєво підвищує їх термостійкість, ударну в'язкість, міцність і відносне подовження.

Отже, існуючі наукові дослідження направлені на розробку ефективних полімерних аналогів ІР на основі ПІ. Тобто, актуальним є створення нових реакційноздатних полімерних ІР на основі ПЧАС рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур з метою розширення областей їх застосування, що можливо здійснювати за рахунок зміни іонно-рідинних функціональних груп в основному ланцюзі полімеру. В якості мономерної бази можна розглянути застосування морфоліну, який належить до класу оксазінів лужного характеру. Відомо [301], що молекули морфоліну існують в основному у формі “крісла” і мають дві конформації розташування групи NH: аксіальну (а), екваторіальну (е). Залежно від агрегатного стану морфоліну ця форма змінюється: у рідкому стані молекули утворюють рівноважну суміш аксіальних та екваторіальних конформерів (переважною є е-форма); при розчиненні у неполярних розчинниках (де має місце специфічна міжмолекулярна взаємодія) рівновага конформерів зміщується та відбувається перехід однієї форми в іншу; при зниженні температури чистого морфоліну та його розчинів (особливо, при фазовому переході рідина–кристал) відбувається перехід аксіальної конформації в екваторіальну; у твердому кристалічному стані молекули залишається одна екваторіальна конформація, яка стабілізується водневими зв'язками типу $\text{NH}_e \dots \text{NH}_e$ в асоціаті – тетрамері (менш стійка а-форма “виморожується”, тобто у цьому стані речовини а-форма молекули виявилась не вигідною, або її частка дуже незначна). При отриманні з молекули морфоліну ТА залишається рідкий агрегатний стан сполук, що супроводжується зміною геометрії молекули – переходом конформації морфолінового циклу – з “крісла” у “твіст” форму.

Необхідним також є оцінювання впливу хімічної будови мономерів на основі похідних морфоліну на властивості низькомолекулярних ІР іоненового типу з метою прогнозування можливості створення та формулювання нових синтетичних аспектів розробки полімерних ІР на основі полімерних четвертинних морфолінієвих солей рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур.

Узагальнення розглянутої науково-технічної інформації цього огляду дозволяє визначити актуальні напрями перспективних досліджень для вирішення проблем сучасної хімії та хімічної технології. Так, синтез нових полімерних і низькомолекулярних сполук – це один з перспективних напрямів розвитку хімії високомолекулярних сполук. При створенні таких сполук є широкі можливості прогнозування необхідних фізико-хімічних властивостей для розвитку нових технологій створення різноманітних матеріалів багатоцільового призначення, електрохімічних пристроїв тощо. Необхідно зазначити, що актуальною проблемою сучасних досліджень хімії високомолекулярних сполук є синтез нових, екологічно безпечних, ресурсозбережних полімерів з доступної вихідної сировини. Не втрачає своєї важливості запобігання утворенню шкідливих викидів і використання відновлювальної сировини у технологічних процесах.

Серед високомолекулярних сполук особливий інтерес становлять ПЕ, особливо полімери з четвертинним атомом Нітрогену в основному ланцюзі макромолекули полімеру (зокрема ПІ). Унікальні властивості та ефективність впливу ПЧАС на різні системи й процеси, пов'язані з молекулярною масою й топологічною будовою макромолекул; зарядом, розподіленням у ланцюзі макромолекули; а також з функціональними групами. Широкі можливості варіювання молекулярної будови ПЧАС здійснюються за рахунок застосування великої кількості мономерів. Це значно збільшує діапазон практичного використання ПЧАС в різних галузях науки й техніки.

Однак всі відомі синтезовані ПЧАС є твердими сполуками. Сучасний стан наукових інтересів направлено на створення ПЧАС у рідкому стані з

метою розширення областей ефективного застосування у різних напрямках хімічної технології, зокрема як полімерні ІР. Тому пошук нової мономерної бази для полімерних ІР, розробка методів синтезу перспективних полімерних ІР широкого рідкого стану є актуальним.

У останній час спостерігається бурхливе зростання науково-технічного прогресу, що стимулює створення полімерних ІР із заданими властивостями. Одним з перспективних напрямів є розвиток нових технологій створення протонних, апротонних лінійних і розгалужених полімерних ІР, які за останні роки є об'єктом підвищеної уваги завдяки можливості їх застосування як альтернативних екологічно чистих розчинників у органічному, неорганічному, полімерному, бікаталітичному синтезі; для полімерних електролітів, сорбентів, диспергуючих агентів і наноматеріалів тощо. На підставі цих досліджень було розроблено велику кількість полімерних ІР різної будови, серед яких практично відсутні полімерні ІР з іонно-рідинними функціональними групами в основному ланцюзі полімеру. Незважаючи на досягнутий високий рівень досліджень створення полімерних ІР, розробка підходів функціоналізації полімерних ІР та їх мономерних аналогів з метою збереження рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур є актуальним.

Безсумнівною перевагою полімерних і низькомолекулярних ІР є їх унікальні фізико-хімічні властивості: низька температура плавлення, відсутність тиску насиченого пару, негорючість, розчинна здатність, висока полярність, термостійкість, а також електрохімічна стабільність і електропровідність. Таке поєднання властивостей зумовлюють широкі можливості застосування полімерних і низькомолекулярних ІР у різних галузях науки і техніки. можливо виділити ряд перспективних напрямів застосування полімерних і низькомолекулярних ІР як високо полярних розчинників, реагентів і каталізаторів у сфері «зеленої» хімії; нових імерсійних середовищ в галузі оптичних вимірювань; електролітів у різних електрохімічних процесах; компонентів у батареях, акумуляторах, джерелах струму, паливних елементах тощо.

Разом із тим, впровадження у виробництво новітніх досягнень науки й техніки, поява нових технологій, енергоджерел і матеріалів сприяли революційним змінам у житті суспільства. Людство вступило в епоху науково-технічної революції, що посилює антропогенний вплив на природу. Тому надзвичайно актуальним є вирішення проблем охорони навколишнього середовища. Одним зі шляхів вирішення багатьох екологічних проблем, пов'язаних з викидами хімічних виробництв, є застосування «зеленої хімії», що може вирішити промислові задачі хімічної технології шляхом вибору хімічних процесів. Для цього використовують низькотемпературні, термостабільні полімерні і низькомолекулярні ІР.

Проте полімерні і низькомолекулярні ІР мають суттєвий недолік – їх доволі висока вартість, тому дослідження й вирішення економічних проблем, пов'язаних зі значними витратами при використанні полімерних і низькомолекулярних ІР є також актуальними для хімії та хімічної технології.

Таким чином, вирішення актуального питання розробки реакційноздатних апротонних і протонних полімерних і низькомолекулярних ІР з іонно-рідинними функціональними групами в основному лінцюзі полімеру рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур можливо шляхом дослідження особливостей синтетичного підходу створення з прогнозуванням властивостей ІРМ. Враховуючи вищенаведений аналіз досліджень ПЧАС (ПІ), перспективним є спрямований синтез з доступної сировини нових полімерних ІР іоненового типу на основі похідних морфоліну.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Мономери для синтезу полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

Вибір вихідних мономерів з різними функціональними групами для синтезу реакційноздатних полімерних і низькомолекулярних ІР з іонно-рідинними функціональними групами в основному лінкузі полімеру на основі похідних морфоліну рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур обумовлено наявністю доступної сировини, можливістю варіювання будовою та молекулярною масою полімерів, необхідністю застосування олігомерів з певною молекулярною масою для отримання полімерів з різною молекулярною масою.

2.1.1 Галогенопохідні

Використовували бензил хлористий (ТУ 6-01-853-83), етилен хлоргідрин (ТУ 6-01-687-77), бутил бромистий (ТУ 6-09-05807960-102-92), аліл бромистий (ТУ 6-09-656-84), фізико-хімічні властивості яких наведені у табл. 2.1.

2.1.2 Третинні аміни

Використовували N-метилморфолін (табл. 2.2), що випускається промисловістю (ТУ 6-09-1575-77); третинні аміни, які синтезовані за реакцією морфоліну з галогенопохідними згідно методики наведеної у роботі [237]. Морфолін (ТУ 2631-117-44493179-08) випускається промисловістю (ММ=87; $d_{20}^{20}=999 \text{ кг/м}^3$; $n_{20\text{теор}}^D=1,455$; $n_{20\text{прат}}^D=1,455$; $T_{\text{кип.}}=129^0\text{C}$; $T_{\text{пл}}=-5^0\text{C}$). Реакція

синтезу N-заміщених морфоліну відбувається згідно механізму описаному у [295-298].

Таблиця 2.1 – Властивості галогенопохідних сполук [213]

Шифр сполуки	Структурна формула	Молекулярна маса	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показник заломлення $\frac{n_D^{20}}{n_D^{20} \text{ теор.}}$	Температура кипіння ($T_{\text{кип.}}$), °C
ГП-1	<chem>Cl-CH2-c1ccccc1</chem>	127	1103	$\frac{1,5265}{1,5275}$	179
ГП-2	<chem>Cl-CH2-CH2-OH</chem>	81	1202	$\frac{1,4419}{1,4415}$	129
ГП-3	<chem>Cl-(CH2)3-CH3</chem>	137	1299	$\frac{1,4398}{1,4400}$	102
ГП-4	<chem>Br-CH2-CH=CH2</chem>	121	1398	$\frac{1,4655}{1,4650}$	71

Таблиця 2.2 – Властивості третинних амінів на основі морфоліну [213]

Шифр сполуки	Структурна формула	Молекулярна маса	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показник заломлення $\frac{n_D^{20}}{n_D^{20} \text{ теор.}}$	Вміст Нітрогену, % $\frac{\text{Розраховано}}{\text{Знайдено}}$	Вихід (ω), %
ТА-1	<chem>O=C1CCN(C1)CCc2ccccc2</chem>	177	1062	$\frac{1,545}{1,542}$	$\frac{7,899}{7,896}$	75,0
ТА-2	<chem>O=C1CCN(C1)CCCO</chem>	131	1060	$\frac{1,469}{1,467}$	$\frac{10,673}{10,700}$	95,4
ТА-3	<chem>O=C1CCN(C1)CCCC</chem>	143	899	$\frac{1,443}{1,446}$	$\frac{9,779}{9,760}$	99,0
ТА-4	<chem>O=C1CCN(C1)C=CC</chem>	127	923	$\frac{1,454}{1,459}$	$\frac{11,008}{11,180}$	98,8
ТА-5	<chem>CN1CCOCC1</chem>	102	931	$\frac{1,435}{1,435}$	—	—

Методика одержання. У тригорлу колбу з мішалкою і термометром при температурі 20⁰C завантажували морфолін (1 моль) і галогенопохідний (1 моль). Синтез проводили при температурі 50–60⁰C протягом 6–8 годин. У процесі реакції утворювалася двофазна система.

До третинного аміну (ТА) додавали 40%-ний насичений розчин гідроксиду натрію; висушували твердим їдким натром (ГОСТ 4328-77).

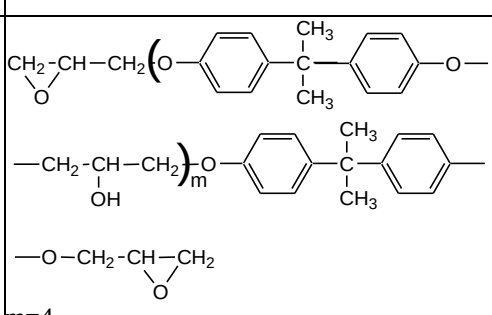
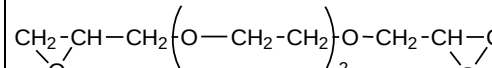
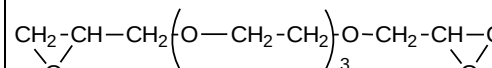
Очищали перегонкою під вакуумом згідно методик, що наведені у роботах [179, 237]. Одержані з високим виходом ТА охарактеризовані даними елементного аналізу, ІЧ-спектроскопією. Фізико-хімічні властивості ТА наведені у табл. 2.2.

2.1.3 Дигалогенопохідні

Використовували 1,3-дихлорпропанол-2 і диброметан (ГОСТ 2659-44), що випускаються промисловістю; бісхлоропохідні дієпоксидної смоли, дигліцидилового етеру диетиленгліколю, дигліцидилового етеру триетиленгліколю, які одержані у результаті реакції взаємодії епоксисполук із хлороводнем згідно методики наведеної у роботі [233].

В якості дієпоксидів у роботі використовували наступні оксиранові сполуки, що випускаються промисловістю: дієпоксидна смола марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), дигліцидиловий етер диетиленгліколю марки ДЕГ-1 (ТУ 2225-527-00203521-98), дигліцидиловий етер триетиленгліколю марки ТЕГ-1 (ТУ 2225-527-00203521-98), фізико-хімічні властивості яких наведені у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Властивості дієпоксидів [179]

Шифр сполуки	Структурна формула	Молекулярна маса	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показник заломлення (n_D^{20})	Температура кипіння ($T_{кип.}$), °C
ЕД-20	 m=4	1502	1660	—	—
ДЕГ-1		218	1165	1,475	277
ТЕГ-1		262	1157	1,474	321

Реакція взаємодії епоксидної групи з хлороводнем хорошо вивчена та відбувається однозначно [179], що підтверджено ПМР спектрами епоксидної смоли та продуктів її взаємодії з хлороводнем при різному співвідношенні реагентів [233].

Методика одержання. У тригорлій колбі з мішалкою і термометром при температурі 20⁰С до бісепоксидної сполуки (1 моль) додавали ізопропанол. При перемішуванні суміш підігрівали на водяній бані для одержання однорідної суспензії. Після охолодження завантажували розрахунковий об'єм концентрованої НСІ (2 моль). Синтез проводили при кімнатній температурі протягом 2–3 годин.

Фізико-хімічні властивості одержаних дигалогенопохідних (ДГ) наведені у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Властивості дигалогенідів [179, 213]

Шифр сполуки	Структурна формула	Молекулярна маса	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показник заломлення $\frac{n_D^{20}}{n_D^{20 \text{ пр.}}}$	Вміст галогену, % Розраховано Знайдено	Вихід (ω), %
ДГ-ЕД-20	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\right)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$ $m=4$	1575	941	$\frac{1,420}{1,428}$	$\frac{13,392}{13,389}$	97,1
ДГ-ДЕГ-1	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	291	1259	$\frac{1,485}{1,480}$	$\frac{24,352}{24,354}$	96,9
ДГ-ТЕГ-1	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	335	1238	$\frac{1,483}{1,486}$	$\frac{21,152}{21,153}$	96,7
ДГ-ДХП	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	129	1351	$\frac{1,483}{1,484}$	—	—
ДГ-ДБЕ	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	188	1252	$\frac{1,538}{1,537}$	—	—

2.1.4 Третинні діаміни

Використовували ТДА на основі морфоліну, властивості якого описані вище, одержані згідно методики наведеної у роботі [237]. Синтез ТДА відбувається за відомим механізмом згідно [294].

Методика одержання. У тригорлу колбу з мішалкою і термометром при температурі 20⁰С завантажували морфолін (2 моль) та бісепоксидну сполуку (дигалогенід) (1 моль). Синтез проводили при температурі 50–60⁰С протягом 6–8 годин. У процесі реакції утворювалася двофазна система.

До ТДА додавали 40%-ний насичений розчин гідроксиду натрію; висушували твердим їдким натром.

Всі отримані ТДА очищали перегонкою під вакуумом, за виключенням висококиплячого ТДА-ЕД-20, який очищали на вакуум-перегонкою на ротаційному випарнику, згідно методик, що наведені у роботах [179, 237]. Одержані з високим виходом ТДА охарактеризовані даними елементного аналізу, ІЧ-спектроскопією. Фізико-хімічні властивості ТДА наведені у табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Властивості третинних діамінів на основі морфоліну [179]

Шифр сполуки	Структурна формула	Молекулярна маса	Гус- тина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показ- ник залом- лення $\frac{n_D^{20}}{n_D^{теор}}$ $\frac{n_D^{20}}{n_D^{пр.}}$	Вміст Нітрогену , % Розраховано Знайдено	Вихід (ω), %
1	2	3	4	5	6	7
ТДА-ДХП		230	1122	$\frac{1,503}{1,502}$	$\frac{12,174}{12,176}$	97,4
ТДА-ДБЕ		200	1050	$\frac{1,480}{1,479}$	$\frac{14,000}{14,002}$	74,1
ТДА-ДЕГ-1		393	1162	$\frac{1,503}{1,504}$	$\frac{7,125}{7,127}$	80,2
ТДА-ТЕГ-1		437	1157	$\frac{1,499}{1,497}$	$\frac{6,407}{6,406}$	88,4

2.2.1 Методика синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей

Згідно [107, 113-115, 119] реакція ТДА з ДГ відбувається за механізмом (S_N2) бімолекулярного нуклеофільного заміщення у різних розчинниках.

У тригорлу колбу з мішалкою і термометром при кімнатній температурі до розрахункової кількості ТДА на основі морфоліну додавали еквімолекулярну кількість дигалогенопохідної сполуки, завантажували розрахунковий об'єм ацетону. Реакційну суміш, постійно перемішуючи, нагрівали до 50⁰С на водяній лазні. Під час реакції температуру підтримували на рівні 50–60⁰С. Синтез проводили протягом 14–16 годин при сильному перемішуванні.

При утворенні осаду (помутнінні реакційної маси) у реакційну суміш вводили дистильовану воду з температурою 20⁰С до відновлення прозорості. Отриману після синтезу масу сушили від залишків розчинника у вакуумній шафі при температурі 50⁰С (або в ексикаторі над P₂O₅) до постійної маси.

Склад синтезованої полімерної ІР іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ПІР) підтверджували аргентометричним титруванням іонного галогену, значення яких наведені у табл. 4.1.

2.2.2 Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з аніоном хлору або броду

Згідно з [299, 300] реакція утворення сполук з четвертинними амонієвими угрупованнями відбувається за бімолекулярним (S_N2) механізмом нуклеофільного заміщення.

У тригорлу колбу з мішалкою і термометром при температурі 20⁰С до 1 моль ТА на основі морфоліну (ТДА на основі морфоліну та 1,3-дихлорпропанол-2) додавали 1 моль (2 моль) галогенопохідну сполуку.

Реакційну суміш, постійно перемішуючи, нагрівали до 50⁰С на водяній лазні. Під час реакції температуру підтримували на рівні 50–60⁰С. Синтез проводили протягом 10–12 годин при сильному перемішуванні.

Отриману після синтезу масу сушили від залишків розчинника у вакуумній шафі при температурі 50⁰С (або у ексикаторі над Р₂О₅) до постійної маси.

Визначали вихід синтезованої ІР іоненового типу на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (МІР) з аніоном хлору (МІРХ) або бромиду (МІРБ) та ІР іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ДІР) з аніоном хлору (ДІРХ) або бромиду (ДІРБ), наведений у табл. 4.2-4.3.

2.2.3 Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з аніоном йоду (нітрату, тетрафторборату)

Найчастіше [304] заміщення аніонів галогену на інший аніон у ЧАС проводять з використанням солі натрію. Реакція Фінкельштейна протікає за бімолекулярним механізмом (S_N2). Одна з особливостей цієї реакції полягає у використанні розчинника, де сіль натрію розчинна, а отримана у результаті обміну ЧАС не розчинна.

У тригорлій колбі з мішалкою і термометром при кімнатній температурі до 1 моль (2 моль) йодида натрію (нітрата натрію, тетрафторбората натрію) додавали розрахунковий об'єм ацетону (етанолу або води, ДМФА відповідно). Реакційну масу змішували до повного розчинення йодида натрію (нітрата натрію, тетрафторбората натрію відповідно). Потім завантажували розрахункову кількість 1 моль МІРХ або МІРБ (ДІРХ або ДІРБ). Після закінчення додавання вихідного реагенту синтез проводили при температурі 20⁰С протягом 24 годин при сильному перемішуванні.

Отриману після синтезу масу сушили від залишків розчинника у вакуумній шафі при температурі 50⁰С (або у ексикаторі над Р₂О₅) до постійної маси.

Визначали вихід синтезованої іонної рідини іоненового типу на основі четвертинних (МРЙ) і дичетвертинних (ДРЙ) амонієвих солей – похідних морфоліну з аніоном йоду (іонної рідини іоненового типу на основі четвертинних (МРН) і дичетвертинних (ДРН) амонієвих солей – похідних морфоліну з аніоном нітрату, іонної рідини іоненового типу на основі четвертинних (МРТ) і дичетвертинних (ДРТ) амонієвих солей – похідних морфоліну з аніоном тетрафторборату), наведений у табл. 4.2-4.3.

2.2.4 Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з гідроксильним аніоном

У тригорлій колбі з мішалкою і термометром при кімнатній температурі МРХ (ДРХ або ДРБ) обробляли розрахунковим об'ємом водного розчину гідроксида натрію у співвідношенні 1:1 (у співвідношенні 1:2). Після закінчення додавання вихідного реагенту синтез проводили при температурі 20⁰С протягом 24 годин при перемішуванні.

Отриману після синтезу масу сушили від залишків розчинника у вакуумній шафі при температурі 50⁰С (або у ексикаторі над Р₂О₅) до постійної маси.

Визначали вихід синтезованої іонної рідини іоненового типу на основі четвертинних (МРОН) і дичетвертинних (ДРОН) амонієвих солей – похідних морфоліну з гідроксильним аніоном, наведений у табл. 4.2-4.3.

2.2.5 Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних і дичетвертинних амонієвих солей з аніоном фосфату

У тригорлу колбу з мішалкою і термометром при кімнатній температурі МРОН (ДРОН) обробляли розрахунковим об'ємом 0,1 н розчину

ортофосфорної кислоти у співвідношенні 1:1 (у співвідношенні 1:2). Після закінчення додавання вихідного реагенту синтез проводили при температурі 20⁰С протягом 24 годин при перемішуванні.

Отриману після синтезу масу сушили від залишків розчинника у вакуумній шафі при температурі 50⁰С (або у ексікаторі над Р₂О₅) до постійної маси.

Визначали вихід синтезованої іонної рідини іоненового типу на основі четвертинних (МІРФ) і дичетвертинних (ДІРФ) амонієвих солей – похідних морфоліну з аніоном фосфату, наведений у табл. 4.2-4.3.

Синтезовані ІРМ – рідкі однорідні сполуки кольору янтарю. Будову синтезованих ІРМ підтверджено елементним аналізом, ІЧ-спектроскопією (ІЧ-спектри реєстрували в області 400-4000 см⁻¹ на приборі “SPECTRUM BX II” у таблетках KBr). Підготовку зразка для досліджень проводили методом суспензування речовин у пігулці броміду калія. Віднесення смуг у ІЧ-спектрах проводили згідно з [283, 284].

Дослідженням токсичності ПІ присвячено ряд робіт [119], у яких показано, що такі сполуки мають незначну токсичність (L_D=50). Враховуючи, що синтезовані ПІР належать до такого класу ПІ, тому це питання не досліджувалось у даній роботі.

2.3 Методика визначення константи швидкості реакції отримання полімерних іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення реакційної здатності ТДА і ДГ вивчали кінетику реакції отримання полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну за витратою ТДА і ДГ. Концентрацію ТДА, що не вступив у реакцію, визначали за формулою

$$C_A = \frac{(V_x - V_{оп}) \cdot N \cdot K}{V}, \quad (2.1)$$

де C_A – концентрація ТДА, що не вступив у реакцію, г-екв/л;

V_x – об'єм лугу, що йде на титрування 20 мл НСІ (холостий дослід), мл;

$V_{оп.}$ – об'єм лугу, що йде на титрування 5 мл проби у 20 мл НСІ, мл;

N – нормальність кислоти;

K – поправка на нормальність кислоти;

V – об'єм проби, мл.

Концентрацію ДГ, що не вступив у реакцію, визначали за формулою

$$C = C_0 - 10^{-2} \cdot (a \cdot K_1 - b \cdot K_2), \quad (2.2)$$

де C – концентрація ДГ, що не вступив у реакцію, г-екв/л;

C_0 – початкова концентрація ДГ, г-екв/л;

a – об'єм 0,01 водного розчину AgNO_3 , що йде на титрування 5 мл проби, мл;

b – об'єм 0,01 водного розчину NH_4CNS , що йде на возвратне титрування, мл;

K_1 – поправка до 0,01 N розчину AgNO_3 ;

K_2 – поправка до 0,01 N розчину NH_4CNS .

Оцінку достовірності обраного порядку реакції і подальших розрахунків проводили за коефіцієнтами кореляції рівнянь, які для другого порядку наближалися до одиниці.

Для підтвердження правильності вибору порядку реакції застосовували диференційний метод визначення порядку та константи швидкості реакції. Для цього застосовували рівняння

$$-\frac{dC}{d\tau} = K \cdot C^n. \quad (2.3)$$

При певній температурі проводили від трьох до п'яти паралельних дослідів.

Константи швидкості реакції визначали за рівнянням кінетики реакції другого порядку інтегральної форми методом найменших квадратів

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K \cdot \tau. \quad (2.4)$$

2.4 Методика визначення вмісту аніону у полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення елементного складу синтезованих полімерних іонних та іонних рідин іоненого типу було визначено вміст аніону у полімерних, мономерних і димерних четвертинних амонієвих солей на основі похідних морфоліну.

Наважку IPM – 0,05–0,10 г розчиняли у 5–10 мл дистильованої води. Далі титрували 0,1 н розчином азотнокислого срібла до різкої зміни потенціалу у точці еквівалентності. За результатами дослідів будували криву, за якою визначали кількість азотнокислого срібла, що витрачена на титрування. Вміст аніону розраховували за формулою

$$\%A = \frac{M \cdot V \cdot C \cdot 100}{10 \cdot g}, \quad (2.5)$$

де %A – вміст аніону, %;

M – молекулярна маса аніону;

V – кількість розчину нітрату срібла, що витрачена на титрування, мл;

C – концентрація титранту (нітрат срібла), моль/л;

g – наважка речовини, г.

2.5 Методика аналізу молекулярної маси полімерних іонних рідин іоненового типу потенціометричним титруванням за кінцевими групами

З метою встановлення молекулярної маси, елементного складу синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було визначено вміст атомів кінцевого Нітрогену у полімерних, мономерних і димерних четвертинних амонієвих солей на основі похідних морфоліну.

Кількість кінцевого Нітрогену, яка припадає на 1 г полімеру, залежить від його молекулярної маси. Якщо відома кількість Нітрогену і вага полімеру, можливо визначити молекулярну масу. Наважку полімеру – 0,1 г розчиняли у 10 мл дистильованої води з виміряним рН та титрували 0,01 н розчином HCl (ГОСТ 857-95). Отримав таким чином значення у точці еквівалентності, розраховували вміст кінцевого Нітрогену

$$\%N = \frac{14 \cdot C \cdot V \cdot 100}{10 \cdot g}, \quad (2.6)$$

де %N – вміст кінцевого Нітрогену, %;

14 – молекулярна маса Нітрогену;

C – концентрація титранту (соляна кислота), моль/л;

V – кількість титранту, що необхідна для титрування наважки полімеру, мл;

g – наважка полімеру, г.

Отримане значення порівнювали з теоретичним вмістом Нітрогену.

Молекулярну масу визначали за формулою

$$MM = \frac{1000 \cdot g}{V \cdot N}, \quad (2.7)$$

де MM – молекулярна маса;

g – наважка полімеру, г;

V – кількість титранту, необхідного для титрування наважки полімеру, мл;

N – нормальність розчину титранту.

2.6 Методика визначення відносної густини полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою визначення фізико-хімічних властивостей нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було вивчено відносну густину цих сполук.

Відносну густину рідини (ГОСТ 28513-90) з точністю до четвертого знаку визначали пікнометричним методом на пікнометрі за методикою [285].

Для цього спочатку зважували порожній пікнометр, потім з водою, а далі з досліджуваною рідиною та знаходили масу рівних об'ємів досліджуваної рідини та води.

Відносну густину досліджуваної рідини розраховували за формулою

$$d_t^t = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}, \quad (2.8)$$

де d_t^t – відносна густина рідини;

P – маса порожнього пікнометра;

P_1 – маса пікнометра з досліджуваною рідиною;

P_2 – маса пікнометра з дистильованою водою.

2.7 Методика визначення оптичних властивостей полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою визначення оптичних властивостей нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було вивчено показник заломлення та світлопропускання цих сполук. Для встановлення перебігу хімічних реакцій заміщення розраховано молекулярну рефракцію та поляризованість іонних рідин іоненового типу з аніоном галогену.

Показник заломлення (ГОСТ 19927-74) визначали оптичним методом на рефрактометрі ИРФ-453. На підставі визначених значень густини і показника заломлення розраховували молекулярну рефракцію та поляризованість.

Молекулярну рефракцію розраховували за формулою

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}, \quad (2.9)$$

де R – молекулярна рефракція;

n – показник заломлення;

M – молекулярна маса;

d – густина.

Поляризованість молекул визначали за формулою

$$\alpha = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{\pi \cdot N_A}, \quad (2.10)$$

де α – поляризованість;

R – молекулярна рефракція;

$\pi = 3,14$;

N_A – число Авогадро.

Світлопропускання синтезованих сполук вимірювали на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-3.

2.8 Методика визначення температури кипіння іонних рідин іоненового типу

З метою визначення температурного діапазону експлуатації синтезованих іонних рідин іоненового типу було вивчено температуру кипіння цих сполук.

Температуру кипіння (ГОСТ 18995.6-73) для одержаних сполук визначали за наступною методикою [286]. У точних фізико-хімічних дослідженнях для досягнення цієї мети застосовують спеціальні прилади, так звані ебуліометри, зокрема ебуліометри Свентославського.

Для визначення температури кипіння використовували відповідну лазню (щоб запобігти сильному перегріванню рідини) та перевірений точний термометр. Різниця температур початку і кінця кипіння чистих речовин не повинна перевищувати $0,5^{\circ}\text{C}$.

2.9 Методика дослідження термостійкості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення термічних властивостей та температурного діапазону експлуатації синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було вивчено термостійкість цих сполук.

Вивчення термічного перетворення будови ІРМ і вихідних реагентів для їх синтезу здійснювали за сумісним методом диференційно-термічного (ДТА), термогравіметричного (ТГ) та диференціального термогравіметричного (ДТГ) аналізів (ГОСТ 29127-91). Дослідження проводили на дериватографі марки OD-

102 системи Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей у спеціальних керамічних тиглях на повітрі в діапазоні температур 0-500⁰С з постійною швидкістю підйому температури 10⁰С на хв., за еталонну речовину взято Al₂O₃, наважка зразка складала 400 мг. Енергію активації стадій процесу деструкції розраховували за методом [287, 288].

2.10 Методика визначення іонної провідності полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення можливих областей застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонент рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв, розвитку теорії кислотно-основних взаємодій з участю слабих кислот, уявлень про механізми міжмолекулярних взаємодій у неводних середовищах було вивчено вплив зміни температури, будови цих сполук на їх іонну провідність та іонну провідність їх водних і органічних розчинів.

Визначення іонної провідності проводили кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500.

2.10.1 Методика визначення іонної провідності полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу при різних температурах

Визначення іонної провідності ІРМ проводили при наступних температурах: 15⁰С, 20⁰С, 25⁰С, 30⁰С, 35⁰С, 40⁰С, 45⁰С, 50⁰С.

За результатами дослідів розраховували молекулярну (еквівалентну) іонну провідність за формулою

$$\lambda = \frac{\sigma \cdot M}{\rho}, \quad (2.11)$$

де λ – молекулярна (еквівалентна) іонна провідність, $\text{См}\cdot\text{см}^2 \text{М}^{-1}$;

σ – питома іонна провідність, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$;

M – молекулярна маса;

ρ – густина, кг/м^3 .

2.10.2 Методика визначення іонної провідності розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу при різних концентраціях

Визначення іонної провідності розчину електроліту проводили при наступних концентраціях: 0,1 моль/л, 0,05 моль/л, 0,025 моль/л, 0,0125 моль/л, 0,00625 моль/л. Досліджувані ІРМ отримували послідовним розведенням найбільш концентрованого розчину. Об'єм розчину повинен бути достатнім для повного занурення електродів і однаковим для всіх дослідів. Визначення починали з менш концентрованих розчинів до більш концентрованих з метою зниження похибки вимірювань.

Масу ІРМ визначали за формулою

$$m = \frac{M \cdot C}{100}, \quad (2.12)$$

де m – маса ІРМ, г;

M – молекулярна маса ІРМ;

C – концентрація ІРМ, моль/л.

Розраховану масу ІРМ (залежно від концентрації) розчиняли у 10 мл дистильованої води. За результатами дослідження питомої іонної провідності розраховували еквівалентну іонну провідність розчинів ІРМ за формулою

$$\lambda = \frac{\sigma}{C}, \quad (2.13)$$

де λ – еквівалентна іонна провідність, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \text{М}^{-1}$;

σ – питома іонна провідність, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$;

C – концентрація, моль/л.

За графіком концентраційної залежності іонної провідності визначали граничну еквівалентну іонну провідність для гранично розведених розчинів ІРМ.

Ступінь дисоціації (асоціації) ІРМ визначали за формулою

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad (2.14)$$

де α – ступінь дисоціації (асоціації) ІРМ;

λ – еквівалентна іонна провідність розчину ІРМ, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$;

λ_0 – еквівалентна іонна провідність для гранично розведеного розчину ІРМ, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$.

2.11 Методика визначення в'язкості розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення оптимальних умов їх синтезу і прогнозування можливих перспективних напрямів подальшого застосування полімерних іонних рідин іоненового типу у різних галузях промисловості було вивчено вплив концентрації та будови полімеру, складу та природи розчинника, температури на поведінку полімерних іонних рідин іоненового типу у водних і водно-етанольних розчинах.

Визначали в'язкість розчинів ПІР у воді (ГОСТ 18249-72). Наважку ПЕ 0,25 г з точністю до $\pm 0,0002$ г поміщали у мірну колбу об'ємом 100 мл, додавали необхідну кількість води. Розчин заливали у віскозиметр ВПЖ-1 з

діаметром капіляра 0,54 мм, витримували при температурі 25⁰С (з точністю до ±0,05⁰С) та вимірювали час витікання розчину.

Для вивчення концентраційної залежності в'язкості виконували розведення розчину ППР у віскозиметрі.

Приведену в'язкість визначали як

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{пит}}{C} = \frac{(\tau - \tau_0) \cdot C_{\tau}}{\tau_0}, \quad (2.15)$$

де $\eta_{пр.}$ – приведена в'язкість, дЛ/Г;

$\eta_{пит.}$ – питома в'язкість, дЛ/Г;

C – концентрація, г/дЛ;

τ – час витікання розчину, с;

τ_0 – час витікання розчинника, с;

C_{τ} – концентрація досліджуваного розчину, г/дЛ.

Таким же чином визначали в'язкість розчинів ППР у водноорганічному розчиннику при температурі 25⁰С. За цією ж методикою здійснювали дослідження поведінки молекул полімерів у воді при різних температурах.

2.12 Методика одержання прототипу сонячної комірки

З метою встановлення можливості застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонентів органічних сонячних елементів було розроблено модельну систему прототипу сонячних комірок та вивчено її іонну провідність порівняно з реальною системою.

В якості модельної системи прототипу сонячних комірок було обрано систему KI/I₂ у співвідношенні 10/1 [289]. До системи KI:I₂ додавали МІРЙ та ДІРЙ у різному співвідношенні: 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1. В якості компонент для модельної системи було обрано МІРХ (МІРБ) та ДІРХ (ДІРБ). З метою

досягнення більш реальної системи чутливих сонячних комірок до системи KI/I₂ додавали заміщені МІРЙ та ДІРЙ.

У 5 мл дистильованої води при кімнатній температурі, розчиняли розраховану масу KI (0,83 г). Потім розчиняли I₂ (0,127 г). Після повного розчинення I₂ розчиняли розраховану масу ІР (залежно від концентрації).

Масу ІР визначали за формулою

$$m = \frac{M \cdot C \cdot 5}{1000}, \quad (2.16)$$

де m – маса ІР, г;

M – молекулярна маса ІР;

C – концентрація ІР, моль/л.

Кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500 визначали іонну провідність модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок. Вивчення іонної провідності модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок проводили у діапазоні температур 15–30⁰С. Молярну іонну провідність досліджуваних модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок розраховували згідно [16].

2.13 Методика дослідження плівкових полімерних матеріалів

З метою встановлення можливості застосування нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів було розроблено склад і поведено системне дослідження експлуатаційних характеристик цих систем.

2.13.1 Методика одержання плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату

В якості модифікуючих добавок було обрано ІРМ у співвідношенні 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1% від маси поліізоціанату (ПІЦ). В якості розчинника було обрано ДМФА. В якості модельної композиції системи було обрано композицію на основі ПІЦ Wannate PM-200 (Виробництво Китай).

1 г ПІЦ засипали у колбу, яка закривалась пришліфованою пробкою, заливали 10 мл ДМФА і витримували при кімнатній температурі до повного розчинення полімеру. Потім до розчину при перемішуванні послідовно додавали ЧАС різної концентрації. Масу ІР визначали за формулою (2.9).

Отриманий розчин виливали на скляну поверхню (чашка Петрі з діаметром 90 мм) для формування плівкового матеріалу. Сформовану плівку витримували у сушильній шафі при температурі 35–45⁰С протягом 2 годин.

2.13.2 Методика одержання плівкових полімерних матеріалів на основі триацетат целюлози

В якості модельної композиційної полімерної системи обрали систему «триацетат целюлози (ТАЦ)–органічний розчинник» у співвідношенні 0,01/1 (0,18 г:18 мл). До системи «ТАЦ–органічний розчинник» додавали ІРМ різної концентрації: 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1% від маси ТАЦ.

У 18 мл органічного розчинника (потрійна суміш – бутанол, метанол, метилен хлорид) при кімнатній температурі розчиняли ТАЦ (0,18 г). Потім розчиняли розраховану масу ІРМ залежно від концентрації.

Приготовлену суміш витримували протягом доби. Після повного розчинення композиційної системи «ТАЦ–органічний розчинник–ІРМ» здійснювали полив плівок у чашках Петрі з діаметром 90 мм. Сушіння плівки проводили у сушильній шафі протягом 4 годин при температурі 60–70⁰С.

2.13.3 Визначення відносної твердості плівки

Для визначення твердості покриття (ГОСТ 5233-89) застосовували маятниковий прилад типу МЕ-3, пластинки з фотоскла, секундомір з ціною поділки 0,2.

Величину відносної твердості в умовних одиницях розраховували за формулою

$$X = \frac{t}{t^0}, \quad (2.17)$$

де X – відносна твердість, од.;

t – час загасання коливань маятника на досліджуваному покритті, нанесеному на пластинку з фотоскла, с;

t^0 – час загасання коливань маятника на пластинці з фотоскла, с.

2.13.4 Визначення межі міцності при розтягу та відносного подовження при розриві

Суть методу складається у дослідженні зразків плівки при розтягу під дією рівномірно зростаючого навантаження до розриву плівки (умови досліду за ГОСТ 18299-72), при якому визначається межа міцності при розтягу та відносне подовження при розриві. Дослідження виконували на розривній машині типу FP-10.

Межа міцності при розтягу для кожного зразка розраховували за формулою

$$G_i = \frac{P_i}{D_i \cdot M_i}, \quad (2.18)$$

де G_i – межа міцності при розтягу для кожного зразка, МПа;

P_i – навантаження при розриві для кожного зразка, Н;

D_i – середнє значення товщини зразка, мм;

M_i – ширина зразка, мм.

Відносне подовження при розриві кожного зразка L_i , % розраховували за формулою

$$L_i = \frac{\Delta l_i}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.19)$$

де L_i – відносне подовження при розриві кожного зразка, %;

Δl_i – приріст довжини робочої частини зразка, мм;

l_0 – початкова довжина робочої частини кожного зразка, мм.

Результати досліджень піддавали статистичній обробці.

2.13.5 Методика визначення водопоглинення плівки

Водопоглинення плівкових матеріалів (ГОСТ 21513-76) визначали шляхом витримки у дистильованій воді протягом 24 годин. Водопоглинення плівок визначали за формулою

$$W = \left(\frac{W_{\text{вол}} - W_{\text{сух}}}{W_{\text{сух}}} \right) \cdot 100\%, \quad (2.20)$$

де W – водопоглинення плівки, %;

$W_{\text{вол}}$ – маса зразка витриманого у воді, г;

$W_{\text{сух}}$ – маса зразка до іспиту, г.

2.13.6 Методика визначення зміни геометричних розмірів при набряканні у воді

Зміну геометричних розмірів при набряканні у воді (ГОСТ 19180-73) розраховували за формулою

$$\Delta f = \frac{a_2 \cdot b_2 - a_1 \cdot b_1}{a_1 \cdot b_1} \cdot 100, \quad (2.21)$$

де Δf – зміна геометричних розмірів, %;

a_1, b_1, a_2, b_2 – розміри полімерної плівки до і після набрякання у воді відповідно, мм.

2.13.7 Методика визначення статичної обмінної ємності плівки

Пробу плівкового композиційного матеріалу масою ($2,0 \pm 2$ г) зважували (результат зважування записували з точністю до четвертого десяткового знаку), поміщали у суху конічну колбу місткістю 250 см^3 і підливали піпеткою або з бюретки ємністю 100 см^3 робочий розчин $0,1 \text{ н}$ NaOH. Колбу щільно закривали пробкою та періодично перемішували. Тривалість взаємодії плівкового композиційного матеріалу з розчином протягом 2 годин. Після закінчення часу взаємодії розчин зливали до сухого стакану та титрували пробу розчином $0,1 \text{ н}$ HCl. Повну статичну обмінну ємність (ГОСТ 20255.1-89) обчислювали за формулою

$$\text{COE} = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot 100}{m \cdot (100 - W)} \cdot c, \quad (2.22)$$

де COE – статична обмінна ємність, мг-екв/г;

V – об'єм робочого розчину, см^3 ;

V_1 – об'єм розчину, витрачений на титрування проби розчину після взаємодії з плівкою на основі ППЦ та ІР, см^3 ;

m – маса плівки, г;

W – масова доля води, %;

c – задана концентрація робочого розчину і розчину для титрування, моль/дм³ ($0,1 \text{ н.}$);

K_1 і K_2 – коефіцієнти поправки відповідно робочого розчину та розчину для титрування.

2.13.8 Методика визначення світлопропускання та оптичної густини плівки

Визначення світлопропускання та оптичної густини плівки проводили на фотометрі КФК-3 при стандартних умовах.

2.13.9 Методика визначення в'язкості розчину на основі композиції триацетату целюлози

Визначення в'язкості розчину на основі композиції триацетат целюлози проводили на "Реотесті-2" відповідно до наведених інструкцій (ГОСТ 1929-87). Розрахунок реологічних параметрів (напруження зсуву t_r , що діють у досліджуваному матеріалі; значення швидкості зсуву Drk ; динамічну в'язкість η) обчислювали за формулами, наведеними в інструкції прибору.

Термодинамічні параметри в'язкої течії ΔG_b розраховували за рівнянням Френкеля-Ейрінге

$$\Delta G_b = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{\eta}{10^{-4}}, \quad (2.23)$$

де R – універсальна газова постійна, $R=8,314$ Дж/моль К;

T – температура визначення в'язкості матеріалу, К;

η – в'язкість розчину Па·с.

В'язкість визначали за кривою течії при певних температурі та швидкості зсуву.

Теплоту активації (ентальпію) в'язкої течії ΔH_b , Дж/моль визначали за формулою

$$\Delta H_b = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (2.24)$$

де R – універсальна газова постійна, $R=8,314$ Дж/моль К;

$tg\alpha$ – значення тангенса кута нахилу прямої у координатах $\ln \eta - \frac{1}{T}$.

Ентропію активації в'язкої течії визначали як різницю теплоти та вільної енергії активації в'язкої течії. Розрахунки ΔH , ΔG та ΔS виконували на ЕОМ у пакеті “MicrocalORIGIN 6.0”.

2.14 Методика дослідження синтезованих сполук як поверхнево-активних речовин

З метою встановлення можливості застосування нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як екстрагентів і коагулянтів було вивчено коагулюючу здатність синтезованих сполук.

2.14.1 Методика дослідження синтезованих сполук як екстрагентів

Як модельну систему було обрано систему водного розчину фенол (бісфенол А)–ІРМ для очищення побутових вод фізико-хімічним методом при концентрації фенолу (бісфенолу А) у воді 1, 4, 10 г/л. Екстракційну здатність ІРМ визначали за швидкістю та повнотою вилучення фенол-, бісфенолвмісного водного розчину на фотометрі КФК-3 у термостатованому середовищі. Фотометричним методом визначали світлопропускання та оптичної густини систем водного розчину фенол (бісфенол А)–ІРМ.

2.14.2 Методика дослідження синтезованих сполук як коагулянтів

Дослідження синтезованих ППР проводили шляхом вимірювання мутності суспензії бентонітової глини (склад робочого розчину наведено у табл. 2.6) на фотометрі КФК-3 у термостатованому середовищі при 25⁰С.

Таблиця 2.6 – Склад робочого розчину

Концентрація, г/л		Об'єм, мл		Дистильована вода, мл
ПІР	Бентонітова суспензія	5% розчин ПІР у воді	5% суспензія бентоніту у воді	
1	5	1	1	8
3	5	3	1	6
5	5	5	1	4
7	5	7	1	2
9	5	9	1	0

Виконання дослідів включали наступні етапи:

- приготування 5%-ної водної суспензії бентоніту (5 г бентоніту додають у 95 мл дистильованої води).
- приготування 1%-ного розчину ПІ з 5%-ного розчину. Цей розчин витримували не менш 24 годин.
- приготування робочих розчинів. У кювету об'ємом 10 мл додавали речовини у потрібній кількості (табл. 2.6).

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ТА ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ ТА ЇХ АНАЛОГІВ

Відомо [3, 6] ефективне застосування ІР, що містить органічний катіон, який складається з тетраалкіламонію, 1,3-диалкілімідазолію, тетраалкілфосфонію, триалкілсульфонію, алкілпіридинію, морфолінію, гуанідинію, піролію, піролідинію, холінію, піперазинію, тіазолію. Такі сполуки отримані у більшості випадків полімеризацією вихідних мономерів. Однак цей спосіб не дозволяє отримувати ІР у великому асортименті та з різними властивостями. Раніше [119] показано можливість синтезу полімерів тетраалкіламонію як реакцією полімеризації, так і реакцією поліконденсації ТДА з ДГ. Серед широкого асортименту полімерних четвєртинних амонієвих солей та їх мономерних аналогів деякі з них [237, 290-292] є рідкими однорідними речовинами, що розчинні у воді, органічних розчинниках. І саме такий шлях синтезу є актуальним. Тому метою подальших досліджень є спрямований синтез нових ІРМ, здатних працювати в діапазоні температур від -65°C до $+65^{\circ}\text{C}$ з високою іонною провідністю (за рахунок оптимізації будови їх об'ємних органічних катіонів та органічних або неорганічних аніонів).

Враховуючи все вищесказане, третій розділ присвячений дослідженню синтезу нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних і низькомолекулярних четвєртинних амонієвих солей з достатньо об'ємними іонними групами морфолінового типу, будову та склад яких встановлено методами ІЧ-спектроскопії, потенціометричного титрування, аргентометрії та елементним аналізом, що відображено у роботах [379-382,

387-389, 394, 396, 397, 399, 410, 411, 414, 419-420, 422-423, 425, 427, 428, 430, 433, 434, 446, 452, 459, 460, 463].

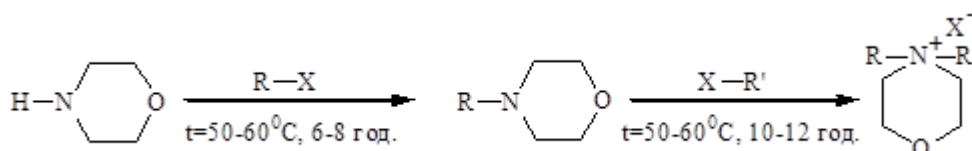
3.1 Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу на основі моно- та дичетвертинних амонієвих солей

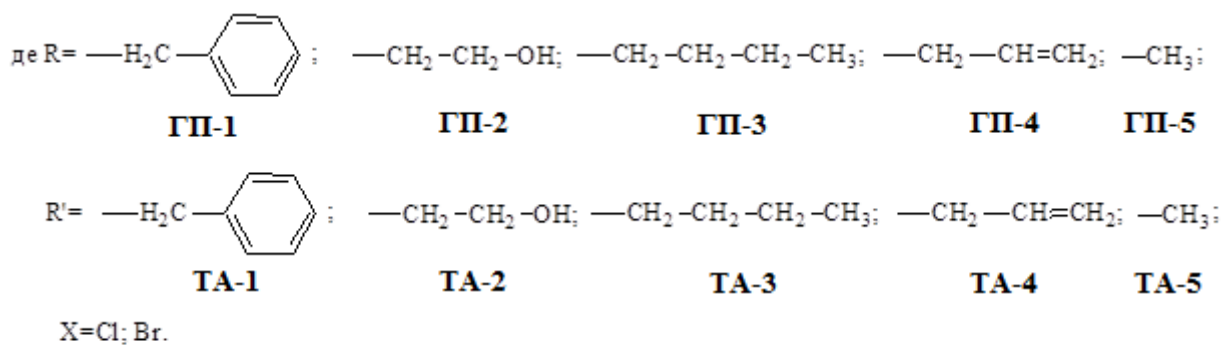
З метою прогнозування впливу природи радикалів біля атома Нітрогену макромолекули ПІР являло інтерес отримання іонних мономерів з різними органічними катіонними і неорганічними аніонними частинами. Властивості полімерних і мономерних четвертинних амонієвих солей залежать не лише від катіонної частини, а і від аніонної частини. Найбільш достовірно таку залежність вивчати на об'єктах з відомою молекулярною масою. У роботі отримано новий тип мономерних і димерних ІР іоненового типу (МДІР) на основі похідних морфоліну.

3.1.1 Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном галогену (хлору та броду)

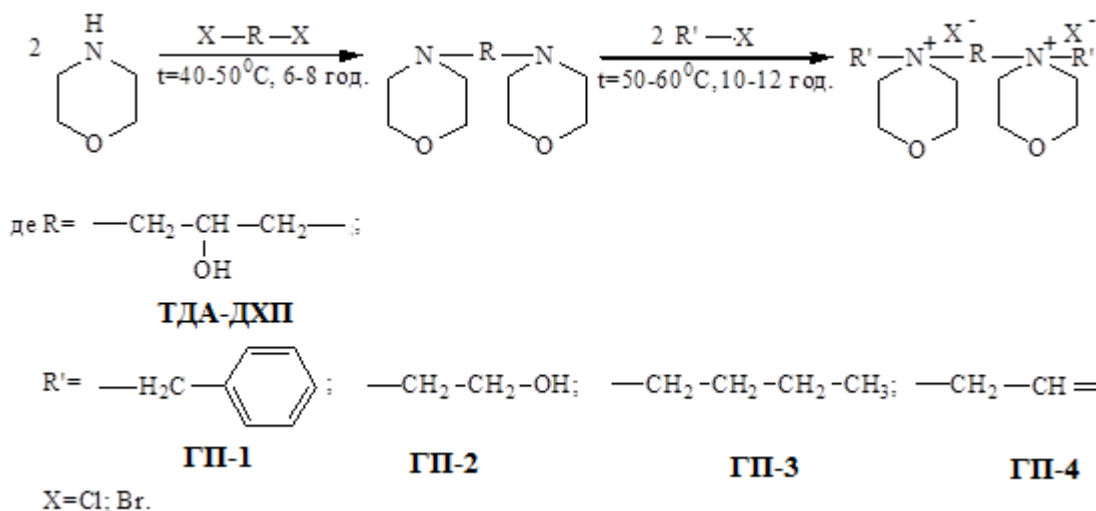
Синтез МІР і ДІР з аніоном галогену (МІРГ і ДІРГ) здійснювали взаємодією ТА і ТДА на основі морфоліну з відповідними галогенопохідними. Загальні схеми синтезу МІРГ і ДІРГ наведені на рис. 3.1.

Синтез МІРГ (рис. 3.1, а) проводили у дві стадії. Перша стадія полягала в отриманні ТА в результаті взаємодії морфоліну з еквімолекулярною кількістю галогенопохідного. Синтез проводили при температурі 50-60°C протягом 6-8 годин. На другій стадії здійснювалася кватернізація ТА галогенопохідними. Реакція відбувається з утворенням цільових МІРГ. Синтез проводили при температурі 50-60°C протягом 10-12 годин.





а



б

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.

Рисунок 3.1 – Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном хлору та бромиду

Бензил хлористий (ГП-1), етилен хлоргідрин (ГП-2), бутил бромистий (ГП-3), аліл бромистий (ГП-4) використовували як галогенопохідні (і для синтезу ТА, і для синтезу ЧАС). Властивості ТА – вихідних мономерів для синтезу ЧАС на основі морфоліну та галогенопохідного наведені в табл. 2.2.

Синтез ДІРГ (рис. 3.1, б) здійснювали за реакцією Меншуткіна. Розрахункову кількість ТДА змішували з еквімолекулярною кількістю галогенопохідного. Синтез проводили при температурі 50-60°C протягом 10-12 годин.

ТДА отримували в результаті реакції морфоліну з 1,3-дихлорпропаном-2 (у співвідношенні 1:2). Реакцію синтезу проводили при температурі 50-60°C протягом 6-8 годин. ТДА отримували з високим виходом. Властивості ТДА – вихідного мономеру для синтезу ДІРГ наведено в табл. 2.5 Як галогенопохідні для синтезу ДІРГ використовували етилен хлоргідрин (ГП-2), бутил бромистий (ГП-3), аліл бромистий (ГП-4), бензил хлористий (ГП-1).

Встановлено, що як МІРГ, так і ДІРГ утворюються з високими виходами ~70-97%.

Для підтвердження припущень про характер реакцій синтезу ТА і МІР проведено порівняльний аналіз будови морфоліну та його похідних методом ІЧ-спектроскопії [309].

При порівнянні ІЧ-спектрів морфоліну (рис. 3.2), ТА на основі морфоліну та етиленхлоргідрину (рис. 3.3), ЧАС на основі ТА та бутил бромистого (рис. 3.4) можливо зробити наступні висновки.

Морфоліну властиві такі характеристичні смуги поглинання зв'язків:

- морфоліновий цикл характеризується групою слабких смуг, що з'являються на низькочастотній стороні основної смуги $\nu(\text{CH})$ в області 2800-2600 cm^{-1} ;

- валентні коливання R-NH-R характеризуються слабкими смугами при 3350-3310 cm^{-1} . Але спостерігається зсув смуги вільної групи за положенням на 100 cm^{-1} , викликаний асоціацією. Зсуви обумовлені між- та внутрішньомолекулярними водневими зв'язками, що змінюють діелектричну константу та (або) взаємодію між сусідніми молекулами у твердому та рідкому стані та в концентрованих розчинах;– деформаційні коливання аміногрупи визначають смуги поглинання при 1650-1490 cm^{-1} і 900-650 cm^{-1} . При цьому в першій області смуги поглинання слабкі, а в другій області утворення водневих зв'язків збільшує частоти смуг деформаційних коливань NH -групи;

- валентні коливання зв'язку C-N у циклічних сполуках в області 1350-1280 cm^{-1} , викликані участю C-N у скелетних коливаннях молекули;



Рисунок 3.2 – ІЧ-спектр морфоліну



Рисунок 3.3 – ІЧ-спектр третинного аміну на основі морфоліну і етиленхлоргідрину



Рисунок 3.4 – ІЧ-спектр четвертинної амонієвої солі на основі морфоліну, етиленхлоргідрину і бутилу бромистого

- асиметричні валентні коливання групи C–O–C при $1150\text{--}1070\text{ см}^{-1}$;
- ножичні коливання групи $\text{--CH}_2\text{--}$ у циклогексані при 1450 см^{-1} ;
- симетричні валентні коливання групи $\text{--CH}_2\text{--}$ при 2848 см^{-1} ;
- крутильні, віялові коливання групи $\text{--CH}_2\text{--}$ в області $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$;
- асиметричні валентні коливання C–H групи при 2952 см^{-1} , а симетричні валентні коливання – при 2882 см^{-1} .

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів морфоліну (рис. 3.2) та ТА (рис. 3.3) дозволяє зробити наступні висновки:

- зникнення смуги поглинання при $3300\text{--}3210\text{ см}^{-1}$, що характеризує валентні коливання R–NH–R морфоліну, зумовлені дегідрогалогенуванням на стадії синтезу N-заміщених морфоліну;
- відсутність смуги $1650\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ деформаційних коливань NH-групи, характерної для третинних амінів;
- заміна смуги поглинання для вторинного аміну в області $1350\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ на дві смуги для ТА, що характерно для валентних коливань C–N;
- поява смуги при $1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність угруповань $\text{--CH}_2\text{N}<$;
- виявлення смуги поглинання, характерної для зв'язків замісника ТА: в області 3400 см^{-1} – валентним коливанням зв'язку O–H; при 1050 см^{-1} – валентним коливанням групи C–O–H (викликані цією групою в скелетних коливаннях); при 1044 і 1066 см^{-1} – дуплетом;
- наявність зсуву й зменшення в 3 рази інтенсивності смуг валентних коливань СН-групи (асиметричні) з 2952 см^{-1} на 2964 см^{-1} ; CH_2 -групи (симетричні) з 2848 см^{-1} на 2864 см^{-1} ;
- зникнення симетричних валентних коливань групи СН при 2882 см^{-1} і поява смуги асиметричних валентних коливань групи CH_2 при 2864 см^{-1} ;
- збереження характеристичні смуги для: морфолінового циклу (в області $2800\text{--}2700\text{ см}^{-1}$); асиметричних валентних коливань групи C–O–C (1100 см^{-1}); ножничних коливань групи $\text{--CH}_2\text{--}$ у циклічних сполуках (при

1450 cm^{-1}); крутильних, віялових і маятникових коливань групи $-\text{CH}_2-$, деформаційних коливань метилових груп в області 1300-1100 cm^{-1} ;

- наявність певних зв'язків підтверджується також появою смуги валентних коливань неспряженого зв'язку $\text{C}=\text{C}$ в області 1680-1620 cm^{-1} , коливання групи $\text{CH}=\text{CH}_2$ – інтенсивними смугами поглинання в області 1645-1640 cm^{-1} ;

- маскування смуги поглинання при 3080 cm^{-1} коливань зв'язку $=\text{C}-\text{H}$ сильнішою основною смугою 2975 cm^{-1} ; смуга 2975 cm^{-1} перекривається поглинанням алканів;

- визначення характеру заміщення за смугами неплоских деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$, яким відповідають смуги з частотами 915-905 cm^{-1} ;

- відповідність смуги поглинання в областях 1100-700 cm^{-1} (валентні коливання) і нижче 500 cm^{-1} (деформаційні) коливанням вуглецевого скелета.

Таким чином, аналіз даних ІЧ-спектру ТА на основі морфоліну підтверджує будову продуктів реакції, а також доводить, що хімічна взаємодія морфоліну з галогенопохідними протікає з дегідрогалогенуванням.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів ТА (рис. 3.3) і ЧАС (рис. 3.4) показав, що при кватернізації ТА на основі морфоліну реакція відбувається за бімолекулярним механізмом нуклеофільного заміщення. Про це свідчить наступне:

- зникають смуги поглинання $-\text{CH}_2\text{N}<$ в області 1450-1400 cm^{-1} , що характеризують валентні коливання цієї функціональної групи;

- з'являється смуга поглинання групи $-\text{CH}_2-\text{N}^+-$ при 1460 cm^{-1} та 1380 cm^{-1} (перша з них більш сильна), а між звичайними смугами поглинання (характерні деформаційні коливання для груп $\text{C}-\text{H}$ в області 1400 cm^{-1}) з'являється смуга в області 1400-1430 cm^{-1} , що вказує на характерні деформаційні коливання для груп $\text{C}-\text{H}$;

- на ІЧ-спектрі перекриваються характерні ножничні коливання групи $-\text{CH}_2-$ в циклогексані при 1450 cm^{-1} смугою поглинання при 1460 cm^{-1} , групи $-\text{CH}_2-\text{N}^+-$, що з'явилася;

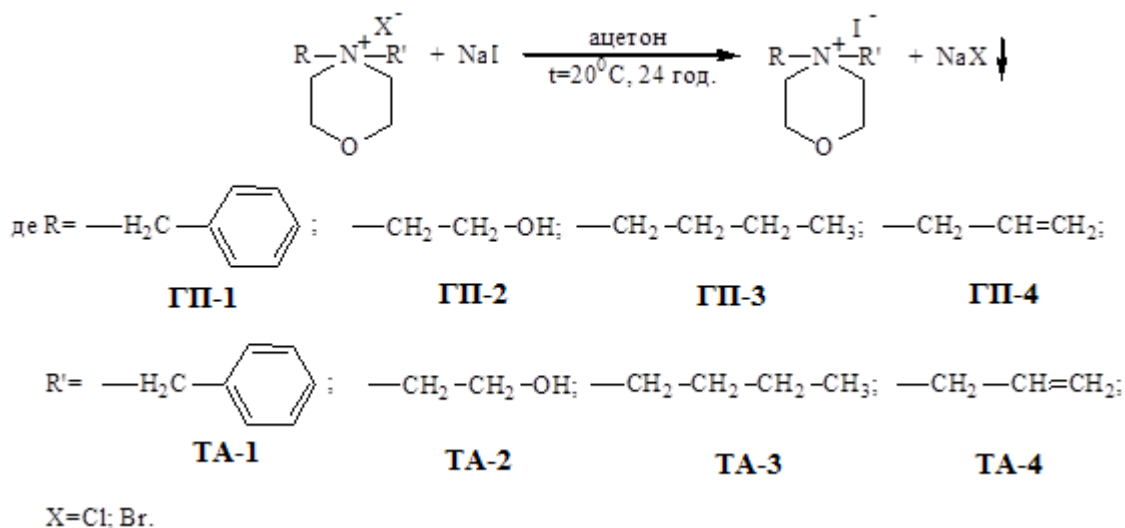
– спостерігається поява смуг поглинання замісників галогенопохідної сполуки: груп $-\text{CH}_3$ в області $2975\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ (асиметричних) і $2885\text{--}1860\text{ см}^{-1}$ (симетричних);

– присутні смуги поглинання валентних коливань C--H групи при 2962 см^{-1} (асиметричні) і 2872 см^{-1} (симетричні), а асиметричні валентні коливання груп $-\text{CH}_2-$ в області $2940\text{--}2915\text{ см}^{-1}$ і $2870\text{--}2845\text{ см}^{-1}$; крутильні, віялові коливання метиленових груп і деформаційні коливання метинових груп в області $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$; маятникові коливання метиленової групи в області $790\text{--}720\text{ см}^{-1}$;

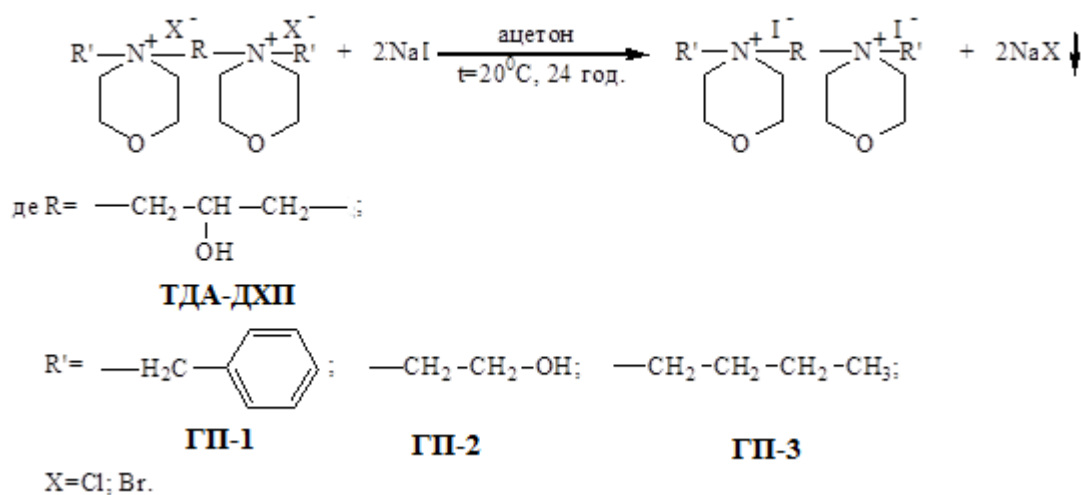
– залишаються не змінними характеристичні групи слабких смуг поглинання морфолінового циклу на низькочастотній стороні основної смуги $\nu(\text{CH})$ (в області $2800\text{--}2700\text{ см}^{-1}$); смуги поглинання валентних коливань зв'язку C--N в циклічних сполуках (при 1230 см^{-1}); асиметричні валентні коливання групи C--O--C (при $1150\text{--}1070\text{ см}^{-1}$); а також зв'язків замісника TA , розглянутих раніше.

3.1.2 Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном йоду

Відомо, що ІР з аніоном йоду є найбільш ефективними серед компонент рідких електролітів для сонячних батарей. Синтез як МІРЙ, так і ДІРЙ проводили за реакцією обміну між МІРХ та МІРБ (ДІРХ та ДІРБ) із йодидом натрію в ацетоні при температурі 20°C протягом 24 годин, загальні схеми яких наведені на рис. 3.5. При цьому галоген (атом хлору, бром) з меншою нуклеофільністю заміщується на галоген з більшою нуклеофільністю (атом йоду) [304]. Властивості МІРХ та МІРБ (ДІРХ та ДІРБ) – вихідних мономерів для синтезу для синтезу МДІРЙ наведено в табл. 4.2-4.3. Будови всіх синтезованих МДІРГ аналогічні за катіонною частиною, що дозволяє порівняти ці сполуки.



а



б

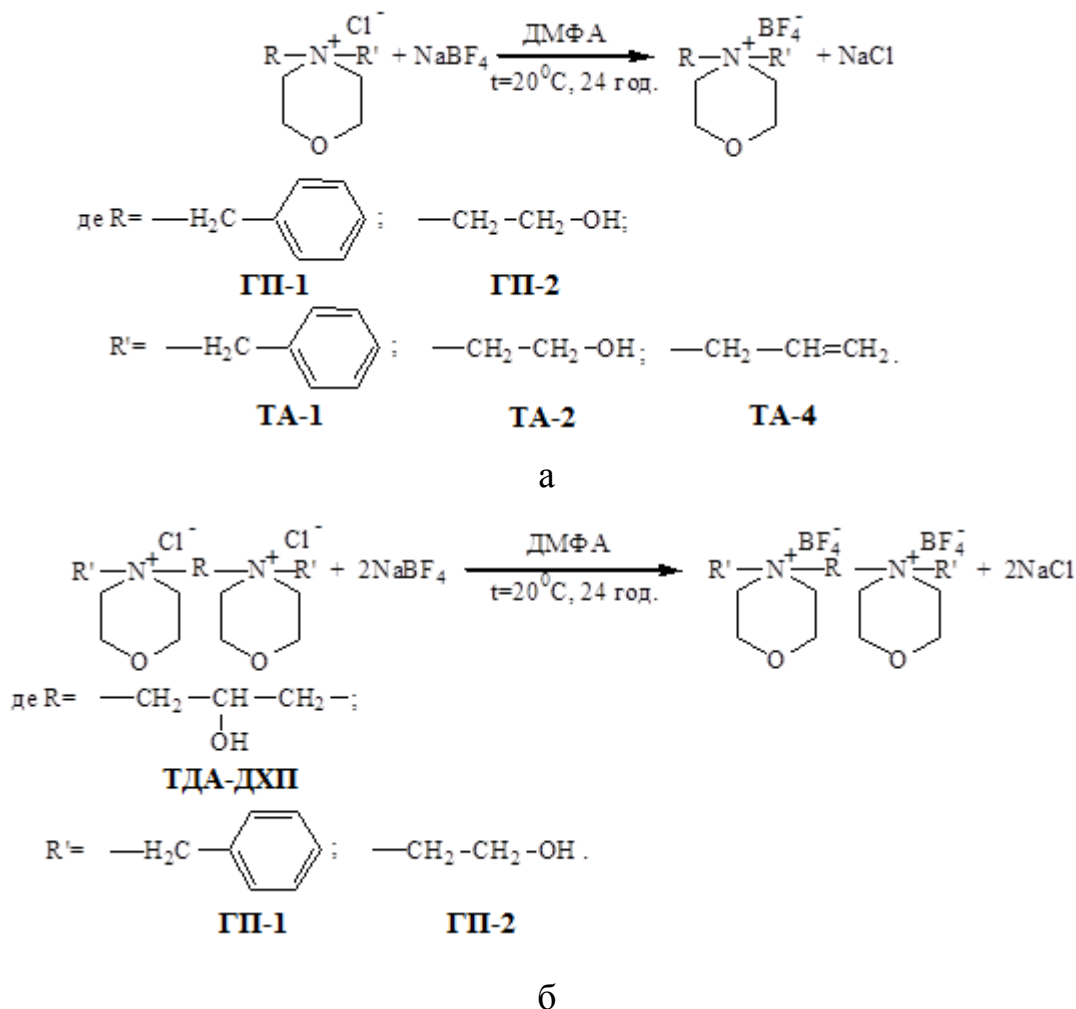
Примітка. Шифр синтезованих ІРЙ і складається аналогічно ІРГ з позначкою у кінці шифру * – аніон йоду.

Рисунок 3.5 – Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном йоду

3.1.3 Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафторборату

Тетрафторборатний аніон є структурним аналогом аніону тетраціаноборатного. Необхідно зазначити, що ІР з тетрафторборатним аніоном розчинні у воді та гідрофільні, не стійкі до гідролізу, особливо при підвищеній температурі [302]. Відомо [303] отримання ІР з тетраціаноборатним аніоном шляхом змішування водного розчину $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ з водним розчином

гідрофільної солі (хлориду, броміду, сульфату та ін.). Таким чином, МІРТ отримували в результаті реакції МІРХ з тетрафторборатом натрію у ДМФА при кімнатній температурі протягом 24 годин (рис. 3.6).



Примітка. Шифр синтезованих ІРТ і складається аналогічно ІРГ з позначкою у кінці шифру аніон фосфату для МІР **, а для ДІР ***.

Рисунок 3.6 – Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафторборату

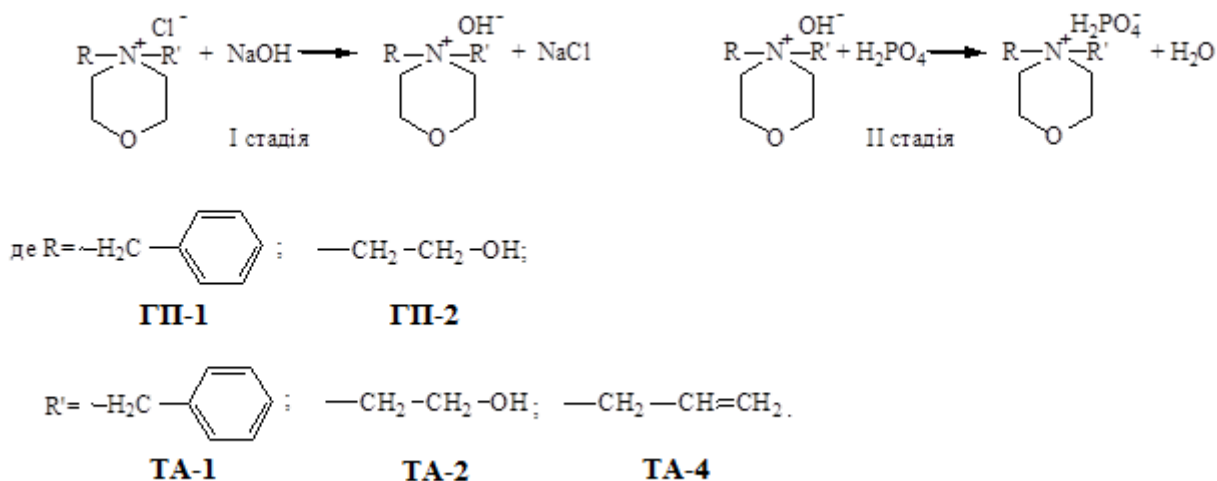
Синтез ДІРТ проводили аналогічним чином при двократному надлишку тетрафторборат натрію. Властивості МДІРХ – вихідних мономерів для синтезу МДІРТ наведено в табл. 4.2-4.3.

3.1.4 Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном з аніоном фосфату

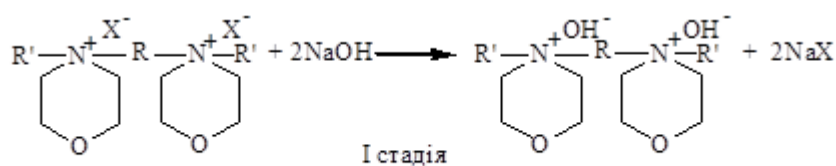
Перспективними компонентами електролітів мембран для високотемпературних паливних елементів, батарей, акумуляторів, джерел струму, суперконденсаторів, при створенні оптичних сенсорів, розчинниками, реагентами або каталізаторами у каталітичних реакціях за участю комплексів перехідних металів є іонні рідини з аніоном тетрафторборату і фосфату.

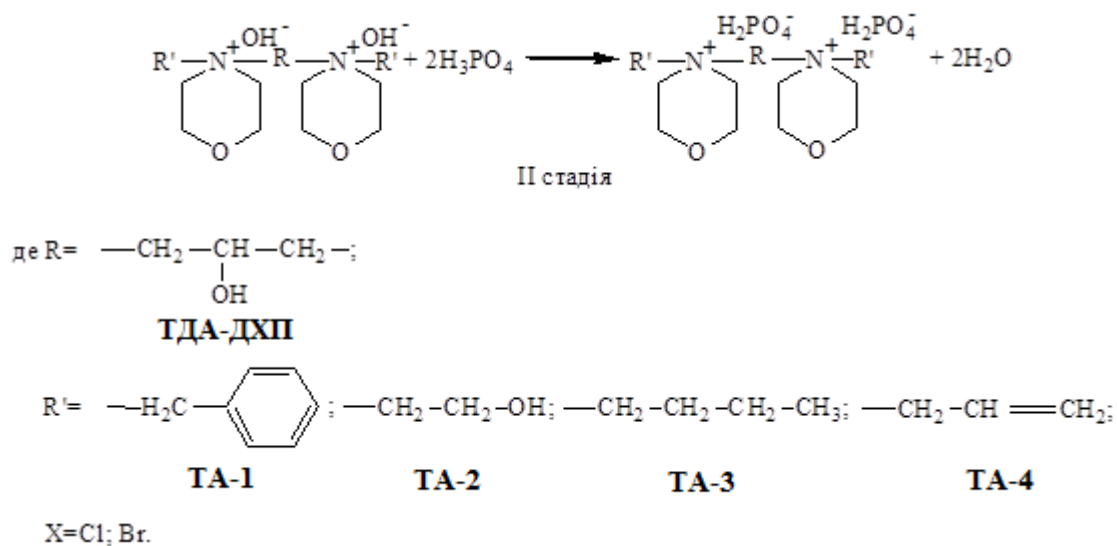
Саме тому у роботі було синтезовано МДІРФ за реакцією Фінкельштейна у дві стадії, загальна схема яких наведена на рис. 3.7.

Перша стадія – заміщення аніонів хлору МДІР на гідроксильні аніони. МІРОН отримували в результаті реакції МДІРХ з гідроксидом натрію. Реакцію синтезу проводили при кімнатній температурі протягом 24 годин. В якості вихідних мономерів для синтезу цільових МДІРФ з високими виходами були виділені МДІРОН (табл. 4.2-4.3).



а





б

Примітка. Шифр синтезованих ІРФ і складається аналогічно ІРГ з позначкою у кінці шифру аніон фосфату для МІР ***, а для ДІР **.

Рисунок 3.7 – Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном фосфату

Друга стадія – заміщення гідроксильних аніонів МДІР на аніони залишку ортофосфорної кислоти. МДІРОН обробляли 0,1 н розчином ортофосфорної кислоти. Синтез проводили при кімнатній температурі протягом 24 годин.

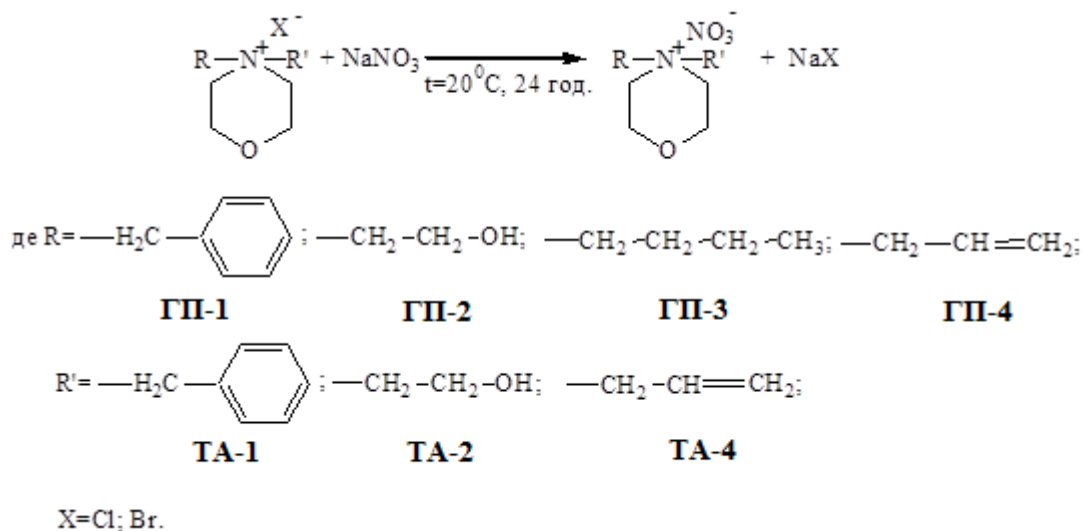
Властивості МДІРХ – вихідних мономерів для синтезу МДІРФ наведено в табл. 4.2.

3.1.5 Синтез мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном з аніоном нітрату

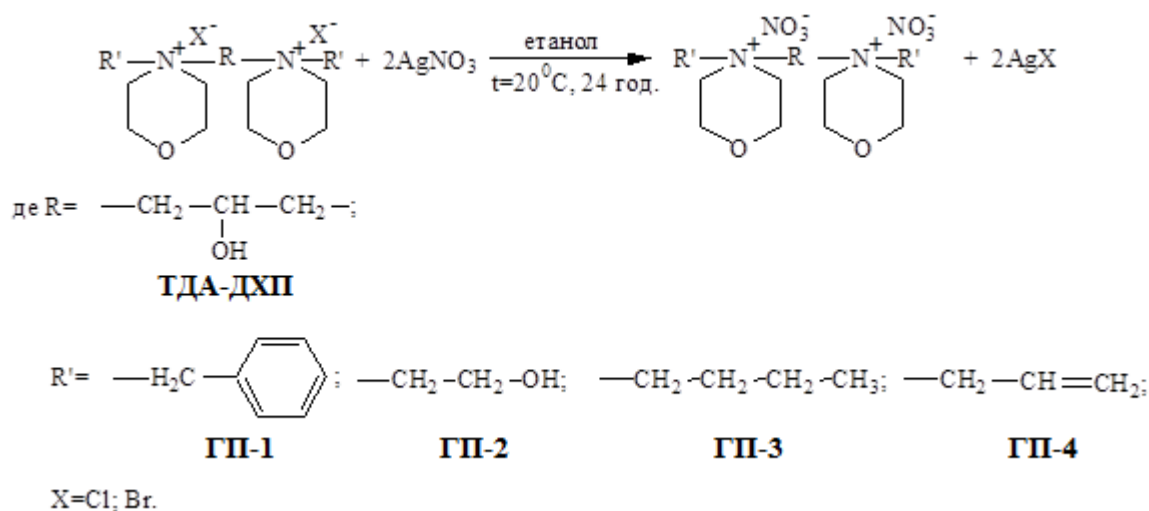
При плануванні синтезу було обрано схему використання МДІРГ (табл. 4.2-4.3) для синтезу нових МДІРН за реакцією заміщення аніонів галогену на аніони нітрату (рис. 3.8). Реакцію обміну ДІРН проводили при двократному надлишку нітрата натрію.

У роботі проведено реакцію заміщення аніонів хлору або броду в МДІР на нітрат-аніон в етанолі або у воді при кімнатній температурі протягом 24 годин. Встановлено, що заміщення нітрат-аніонів у МДІР швидше проходить в етанолі. Це можливо пояснити особливостями іонної дисоціації у

фазі органічного розчинника. Виявлено високу здатність МДІРН до аніонобмінної екстракції. У роботі [306] також досліджено аніоннообмінну екстракцію нітрат-аніонів вищими ЧАС різної будови.



а



б

Примітка. Шифр синтезованих ІРН і складається аналогічно ІРГ з позначкою у кінці шифру **** – аніон нітрату.

Рисунок 3.8 – Схема синтезу мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу з аніоном нітрату

3.1.6 Вплив оптичних постійних середовища на синтез іонних рідин іоненового типу

Відомо [307], що оптичні властивості середовища визначають за будовою електронної оболонки молекул, з яких воно створене. При частотах видимого діапазону електрон, слабо пов'язаний з атомом, але не вільний, рухомий за коливаннями поля. Це обґрунтовує велике значення досліджень оптичних властивостей МІР.

Оптичні постійні середовища (показник переломлення, молекулярна рефракція) пов'язані з усередненими значеннями молекулярних постійних (поляризованість), що визначають здатність електронної оболонки молекули до деформування (це зумовлено рухомістю зарядів) під дією зовнішнього електричного поля (збудження світлом, електричного поля іншої молекули та ін.) [103]. Значення поляризованості характеризує не тільки будову молекули, але й перебіг хімічних реакцій. Тому визначення цих оптичних показників для сполук характеризує не тільки будову молекули, але й перебіг хімічних реакцій. Тому визначення цих оптичних показників нових МІРГ та ДІРГ (вихідних мономерів для подальшого спрямованого синтезу МІР та ДІР) має теоретичне і практичне значення. На рис. 3.9-3.10 наведено залежності молекулярної рефракції і поляризованості від будови синтезованих МІРГ та ДІРГ, що є мірою взаємодії електронів.

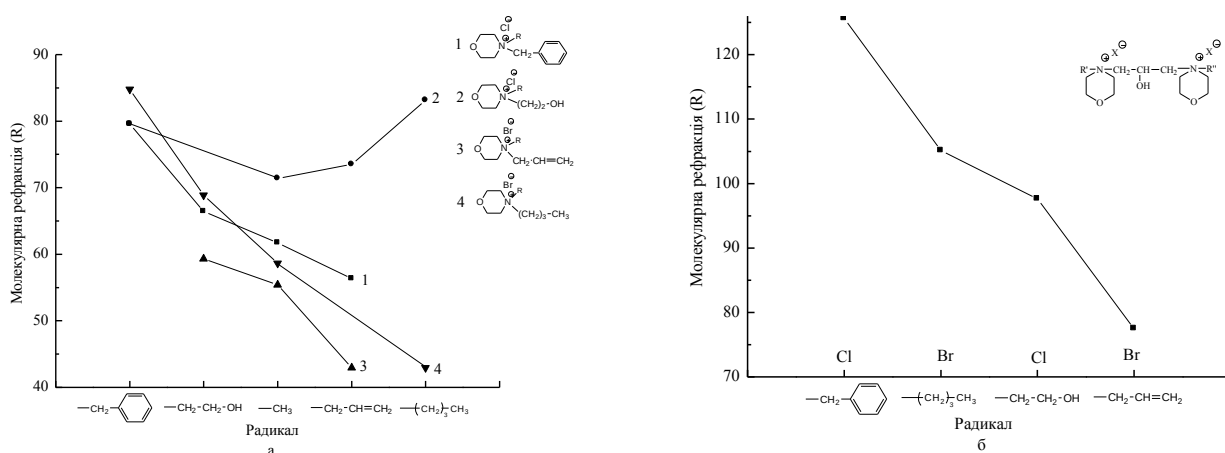


Рисунок 3.9 – Залежність молекулярної рефракції (R) від будови мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу

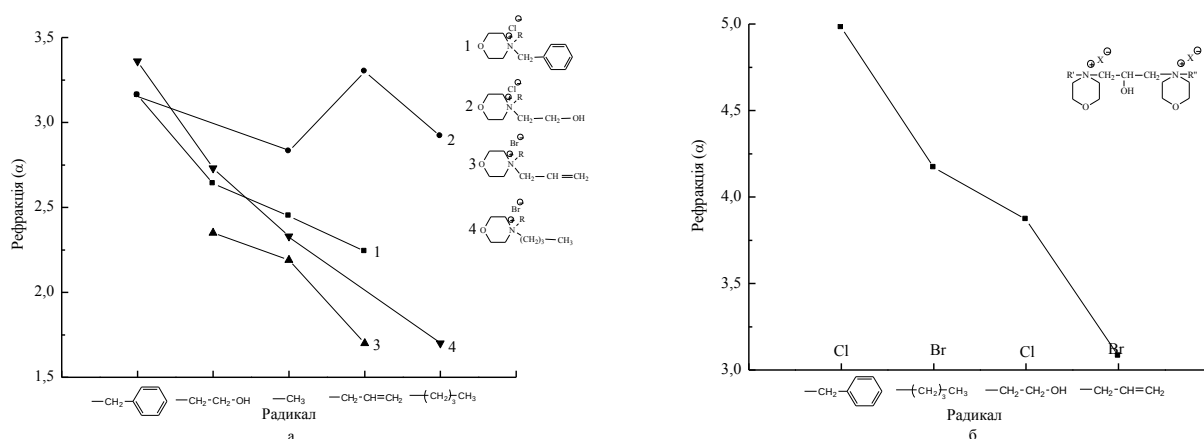


Рисунок 3.10 – Залежність поляризуємості (α) від будови мономерних (а) і димерних (б) іонних рідин іоненового типу

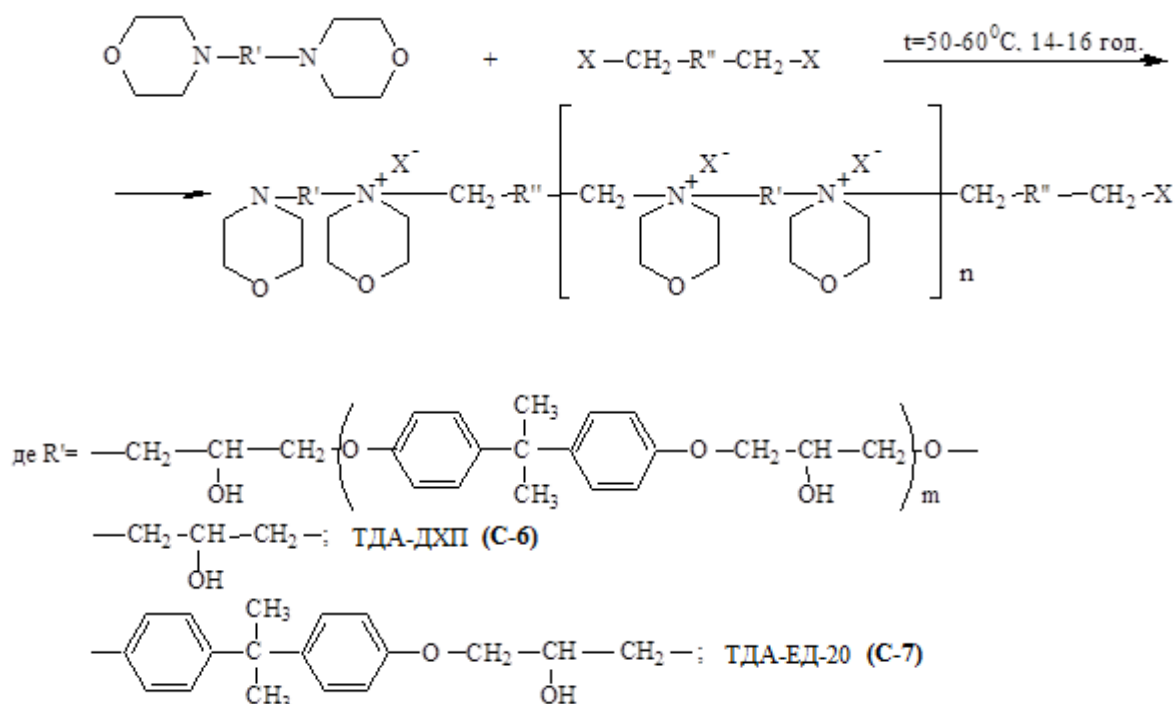
Ці величини збільшуються для МІР, що містить аніон хлору та залишок галогенопохідного з гідроксильною групою в ряду, де залишок третинного аміну має: алільна група < алкільний замісник < гідроксильну групу < алкілароматичний фрагмент; для МІР, що містить аніон хлору та залишок галогенопохідного з алкілароматичним фрагментом, де залишок третинного аміну має: алкільний замісник < алільна група < алкільний замісник більшої довжини; для МІР, що містить аніон бромиду та залишок галогенопохідного з алільним зв'язком, де залишок третинного аміну має: алкільний замісник більшої довжини < алкільний замісник < гідроксильну групу; для МІР, що містить аніон бромиду та залишок галогенопохідного алкільної будови, де залишок третинного аміну має: алкільний замісник < гідроксильну групу < алкілароматичний фрагмент; для ДІР, що містить аніон хлору в ряду, де залишок галогенопохідного має: гідроксильну групу < алкілароматичний фрагмент; для ДІР, що містить аніон бромиду та залишок галогенопохідних має: алільна група < метильні групи. При порівнянні ряду МІР, що містить аніон хлору та залишок галогенопохідного з гідроксильною групою з рядом МІР, що містить аніон хлору та залишок галогенопохідного з алкілароматичним фрагментом та ряду МІР, що містить аніон бромиду та залишок галогенопохідного з алільною групою з рядом МІР, що містить аніон бромиду та

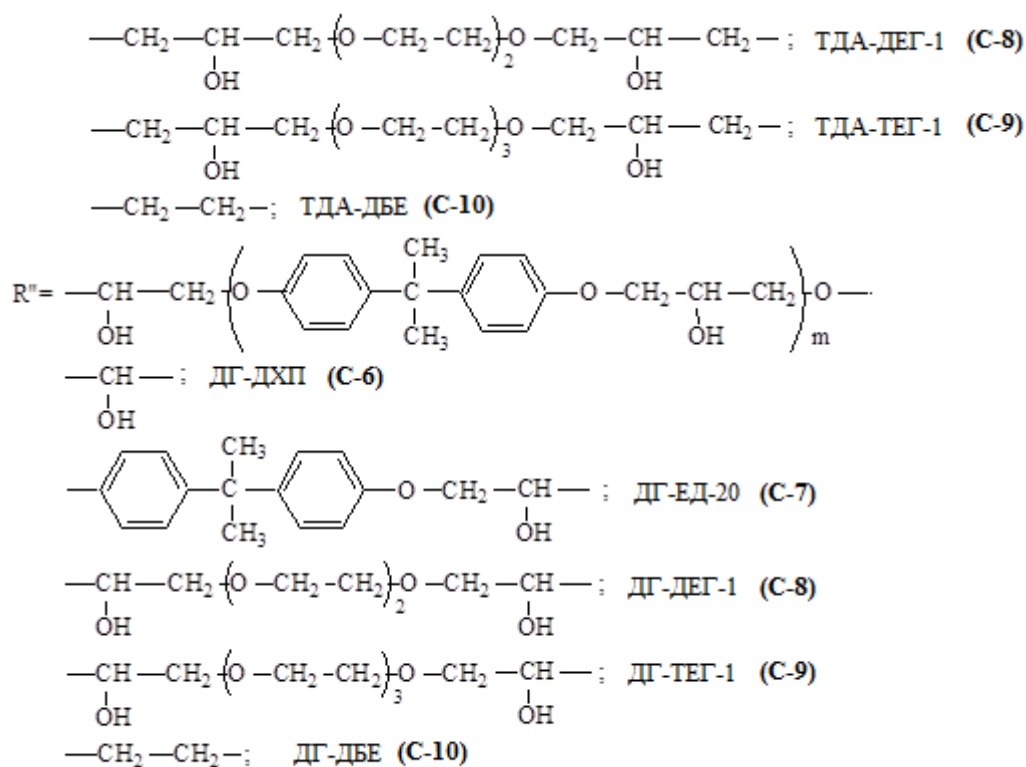
залишок галогенопохідного алкільної будови видно, що значення оптичних та молекулярних постійних більші у другому випадку. Необхідно також зазначити, що наявність іону бром у будові МІР також збільшує значення молекулярної рефракції і поляризуємості.

Збільшення значень рефракції (поляризуємості) обумовлюють більш сильну взаємодію електронів, що належать до різних зв'язків між атомами, іонами у молекулі МДІР.

3.2 Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей

Синтез ПІР на основі полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ПЧАСМ) реакцією поліконденсації еквімолекулярних кількостей ТДА на основі морфоліну з алкілароматичними й аліфатичними ДГ. Синтези проведені за загальною схемою (рис. 3.11)





X= Cl, Br.

Примітка. Шифр синтезованих ПЧАСМ складається з букви «С» і двох цифр: перша цифра – це номер ТДА, друга цифра – це номер ДГ.

Рисунок 3.11 – Схема синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей

ТДА отримували в результаті реакції морфоліну як з біепоксидною сполукою, так і з дигалогенідом (аналогічно до методик наведених у роботах [233, 237]). Реакцію (при двократному надлишку морфоліну) проводили при температурі 50-60⁰С протягом 6-8 годин (рис. 3.12). Як вихідні мономері для синтезу ППР з високими виходами були виділені ТДА на основі морфоліну та 1,3-дихлорпропанол-2 (ТДА-ДХП), диброметану (ТДА-ДБЕ), похідної діепоксидної смоли (ТДА-ЕД-20), похідної дигліцидилового етеру диетиленгліколю (ТДА-ДЕГ-1), похідної дигліцидилового етеру триетиленгліколю (ТДА-ТЕГ-1) (табл. 2.5).

Дигалогенопохідні біепоксидних сполук, як алкілароматичної, так і аліфатичної будови використовували як ДГ для синтезу ТДА і як мономері для синтезу ППР. Синтез ДГ проводили за відомою методикою [233]. У табл. 2.4

наведено властивості ДГ. Крім синтезованих вихідних мономерів у роботі використовували також і відомі ДГ: 1,3-дихлорпропанол-2 (ДГ-ДХП) і диброметан (ДГ-ДБЕ).

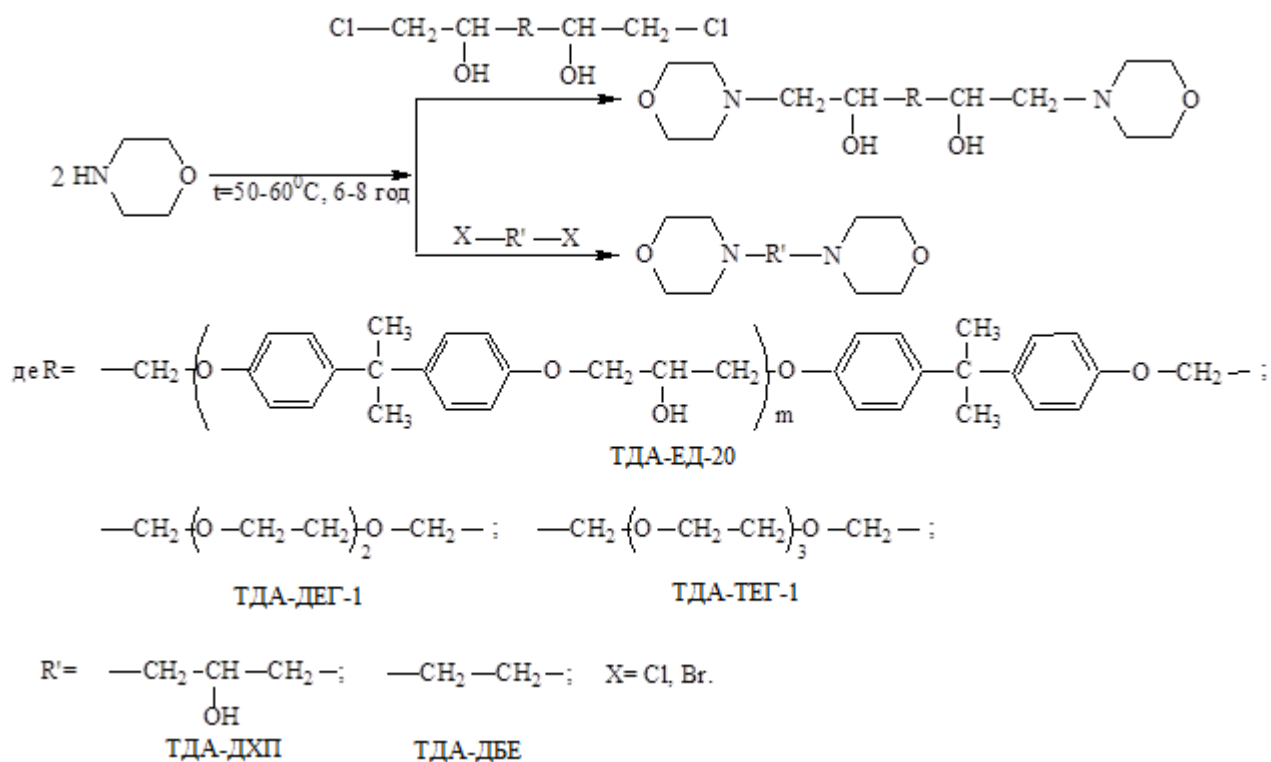


Рисунок 3.12 – Схема синтезу третинних діамінів на основі морфоліну

Характеристичні смуги поглинання в макромолекулі ППР відповідають вихідним молекулам мономерів, не враховуючи кінцевих груп і четвертинних атомів Нітрогену. В ІЧ спектрах полімерів зникають спектри, характерні для функціональних груп мономерів: $2780\text{--}2840\text{ см}^{-1}$ – валентні коливання $\text{N}-\text{CH}_3$ групи, 600 см^{-1} і 660 см^{-1} – валентні коливання $\text{C}-\text{Br}$ і $\text{C}-\text{Cl}$ групи. Для ППР (С-6-7, С-7-8, С-7-6, С-8-7, С-10-7, С-7-10) присутні смуги коливань бензольного фрагменту в області $1620\text{--}1520\text{ см}^{-1}$. Поява сильної широкої смуги $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ відповідає коливанням хімічно зв'язаної води (кристалізаційної води), що свідчить про гідрофільність синтезованих сполук – властивість характерна для високомолекулярних четвертинних амонієвих сполук.

3.2.1 Вплив розчинників на синтез полімерних іонних рідин іоненового типу

Згідно літературних джерел синтез ПЧАС за реакцією взаємодії ТДА та ДГ можна проводити у органічному розчиннику (диметилформаміді, метанолі, етанолі та ін.), у суміші розчинників органічний розчинник – вода, органічний розчинник – метанол, органічний розчинник – етанол. Це обумовлено розчинністю вихідних мономерів, полімерів і впливом розчинника на швидкість реакції утворення полімеру.

Так, у роботі проведено дослідження впливу природи розчинника на молекулярну масу синтезованих полімерів. Встановлено залежність в'язкості отриманих ППР від складу розчинника, у якому проводили їх синтез (табл. 3.1).

Синтезовані ТДА на основі морфоліну та дигалогенопохідних біепоксидних сполук добре розчинні в органічних розчинниках і погано розчинні у воді, а утворені продукти зростання ланцюга полімеру та полімер добре розчинні у воді. Так, ППР (С-6-8, С-6-9), отримані за реакцією синтезованих ТДА-ДХП з ДГ (ДГ-ТЕГ-1, ДГ-ДЕГ-1 відповідно), добре розчинні у воді, бутанолі ($\epsilon=17$), етанолі ($\epsilon=27$) та суміші розчинників ацетон–вода, етанол–вода. При цьому синтезовані ППР (С-6-9) на основі ТДА-ДХП та ДГ-ТЕГ-1 також добре розчинні в ацетоні ($\epsilon=20,7$). Проте ППР (С-6-7, С-7-8), отримані за реакцією синтезованих ТДА (ТДА-ДХП, ТДА-ЕД-20 відповідно) та ДГ (ДГ-ЕД-20, ДГ-ДЕГ-1 відповідно) не розчинні у воді, але розчинні в бутанолі ($\epsilon=17$), етанолі ($\epsilon=27$) та суміші розчинників ацетон–вода, етанол–вода. Однак, розчинність ППР (С-6-7, С-6-8, С-7-8) в органічних розчинниках обмежена: так ацетон ($\epsilon=20,7$) не змішується з цими сполуками.

Відомо [119], що при синтезі ПЧАС у суміші ацетон – метанол, ацетон – етанол, вихідні мономери й утворений полімер добре розчинні у цих розчинниках, проте їх молекулярна маса невелика. Це пов'язано з тим, що швидкість реакції утворення ПЧАС значною мірою залежить від діелектричної проникності розчинника. У суміші ацетон – вода отримати ПЧАС з достатньо великою молекулярною масою неможливо, тому що додавання великої

кількості води у реакційну суміш призводить до погіршення розчинності мономерів і продуктів зростання ланцюга полімеру та гідролізу останніх і ДГ. Однак, діелектрична проникність у суміші ацетон – етанол, ацетон – метанол менша, ніж у суміші ацетон – вода, тому й швидкість утворення полімеру в суміші ацетон – вода вища.

Також у роботах [113, 116, 118] авторами показано, що найбільш перспективним методом проведення синтезу ПЧАС є синтез у розчинниках змінного складу. Особливість цього методу полягає у використанні для синтезу полімерного продукту розчинників різної природи. Вихідні мономері розчинні в органічних розчинниках, на відміну від ППР, що розчинні у воді й частково – в апротонних розчинниках.

З метою синтезу ППР з високою в'язкістю було встановлено оптимальний склад розчинника. З таблиці 3.1 видно, що в суміші ацетон–органічний розчинник вихід продукту поліконденсації низький, а в'язкість мінімальна. Додавання води до суміші розчинників у різному співвідношенні компонентів ацетон–вода приводить до отримання полімерів з високою в'язкістю та меншим виходом. На підставі цих даних ППР з більшою в'язкістю та виходом отримували при оптимальному співвідношенні ацетон–вода у розчиннику змінного складу 50:50.

При проведенні реакції ТДА з більш активними ДГ, такими як диброміди, у суміші ацетон–вода утворюються ППР з більшою в'язкістю, ніж у неводних розчинниках. Але за цих умов реакція не проходить до кінця і супроводжується частковим гідролізом ДГ. Однак, роль побічної реакції гідролізу диброміду незначна.

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

Таблиця 3.1 – В'язкість та розчинність полімерних іонних рідин іоненового типу

Шифр третинного діаміну	Шифр дигалогеніду	Розчинник (співвідношення)	Розчинність полімеру	$\eta_{\text{внт}}/C$, дЛ/Г	Вихід, %
1	2	3	4	5	6
ТДА-ДХП	ДГ-ТЕГ-1	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,80	96,35
		ацетон-вода (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,85	86,84
		ацетон-вода (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	1,05	83,52
		ацетон-вода (50:50 змінний склад) *	нерозчинні або частково розчинні	1,94	89,35
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	добре розчинні	0,92	93,41
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	добре розчинні	0,98	98,45
		ацетон- CH_3OH (60:40)	добре розчинні	0,74	95,18
ТДА-ТЕГ-1	ДГ-ДХП	ацетон-вода (70:30)	нерозчинні або частково розчинні	0,48	93,58
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	0,36	83,75
		ацетон-вода (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,28	80,67
		ацетон-вода (50:50 змінний склад) *	нерозчинні або частково розчинні	0,30	84,59
		ацетон- C_2H_5OH (60:40)	добре розчинні	0,53	96,17
		ацетон- CH_3OH (60:40)	добре розчинні	0,44	95,31
		C_2H_5OH	добре розчинні	0,38	98,15
		CH_3OH	добре розчинні	0,35	93,59
		$HCONH_2$	добре розчинні	0,41	92,35
ТДА-ДХП	ДГ-ДЕГ-1	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,72	96,50
		ацетон-вода (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,84	88,43
		ацетон-вода (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,98	97,57
		ацетон-вода (50:50 змінний склад) *	нерозчинні або частково розчинні	1,64	93,21
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,85	95,17
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	добре розчинні	0,92	93,18
		ацетон- CH_3OH (60:40)	добре розчинні	0,78	94,39
ТДА-ЕД-20	ДГ-ДХП	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,48	92,38
		ацетон-вода (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,65	85,69
		ацетон-вода (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,53	82,23
		ацетон-вода (60:40 змінний склад) *	нерозчинні або частково розчинні	1,57	78,98
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	добре розчинні	0,86	95,30
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	добре розчинні	1,03	94,43
		ацетон- CH_3OH (60:40)	добре розчинні	0,72	92,87

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4	5	6
ТДА-ДБЕ	ДГ-ДЕГ-1	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,88	97,90
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	0,95	95,50
		ацетон-вода (50:50)	добре розчинні	1,01	94,72
		ацетон-вода (50:50) зміний склад) *	добре розчинні	1,67	96,83
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,75	88,76
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,87	93,51
		ацетон- CH_3OH (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,81	93,54
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) зміний склад) *	добре розчинні	1,97	98,78
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,83	87,17
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,88	83,85
		ацетон- CH_3OH (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	0,77	89,68
ТДА-ДБЕ	ДГ-ЕД-20	ацетон-вода (70:30)	добре розчинні	0,89	94,76
		ацетон-вода (60:40)	добре розчинні	1,06	93,20
		ацетон-вода (50:50)	добре розчинні	0,75	92,71
		ацетон-вода (60:40) зміний склад) *	добре розчинні	1,60	95,63
		ацетон- C_2H_5OH (30:70)	нерозчинні або частково розчинні	0,51	86,02
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	0,68	82,56
		ацетон- CH_3OH (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) зміний склад) *	добре розчинні	2,30	95,67
		ацетон- C_2H_5OH (50:50)	нерозчинні або частково розчинні	1,58	82,75
		ацетон- CH_3OH (60:40)	нерозчинні або частково розчинні	1,73	83,78
		C_2H_5OH	нерозчинні або частково розчинні	1,65	86,66
		CH_3OH	нерозчинні або частково розчинні	1,51	82,64

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

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

Швидкість реакції утворення полімерів залежить не лише від діелектричної сталої розчинника, а і від конформаційного стану макромолекули зростаючого ланцюга полімеру. У випадку, коли у реакційній суміші полімер випадає в осад його макромолекула знаходиться у стані клубка. При застосуванні розчинників, у яких полімер розчиняється, його макромолекула знаходиться у розгорнутому стані, активні кінцеві функціональні групи доступні для реакції зростання ланцюга полімеру.

З метою прогнозування поведінки макромолекул ППР у реакційній суміші досліджено залежність приведеної в'язкості різних за будовою полімерів від складу суміші ацетон–вода (рис. 3.13-3.14). Складний характер залежностей свідчить про суттєвий вплив складу розчинника на форму макромолекули полімеру.

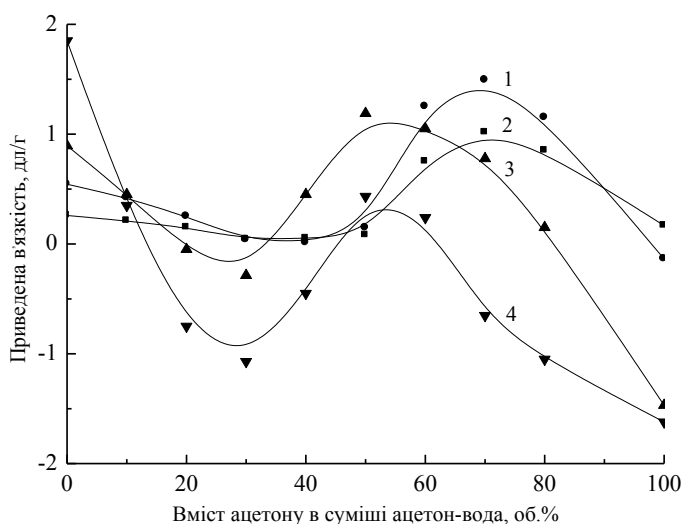


Рисунок 3.13 – Залежність приведеної в'язкості розчину ППР від складу розчинника ацетон–вода при концентрації полімеру 0,1 г/дл: 1 – С-9-6; 2 – С-8-6; 3 – С-10-9; 4 – С-10-6

Так, зі збільшенням вмісту ацетону у суміші ацетон–вода приведена в'язкість для ППР С-9-6 і С-8-6 (криві 1, 2, рис. 3.13) практично не відрізняються одна від одного, далі залишається постійним до 40–50 об. % вмісту ацетону, потім збільшується до вмісту ацетону 70 об. %, а після 70 об. % ацетону знову

знижується. Так, ці залежності характеризуються одним максимумом. А залежність приведеної в'язкості ППР С-8-7 і С-6-7 (криві 2, 3, рис. 3.14) від складу суміші ацетон–вода характеризується наявністю мінімуму. Однак приведена в'язкість ППР С-7-9 (крива 4, рис. 3.14) при переході від води до ацетону у всьому діапазоні складу цієї суміші зменшується, що пояснюється пригніченням дисоціації і як наслідок відбувається згортання макромолекули полімеру.

Однак, для ППР С-10-9 і С-10-6 (криві 3, 4, рис. 3.13) ця залежність має мінімум і максимум: при вмісті ацетону 0–30% спостерігається різке зниження приведеної в'язкості (ступінь дисоціації іоногенних груп полімеру пригнічується, а, отже, його макромолекула набуває більш згорнуту конформацію: іоногенні групи знаходяться на поверхні макромолекули, а гідрофобні – всередині її); при подальшому збільшенні концентрації ацетону від 30% до 50% значення в'язкості знову зростає (у середовищі з більш низькою діелектричною проникністю краща розчинність молекул органічного ПЕ і макромолекула полімеру розгортається); а далі спостерігається різке зниження приведеної в'язкості до негативних значень.

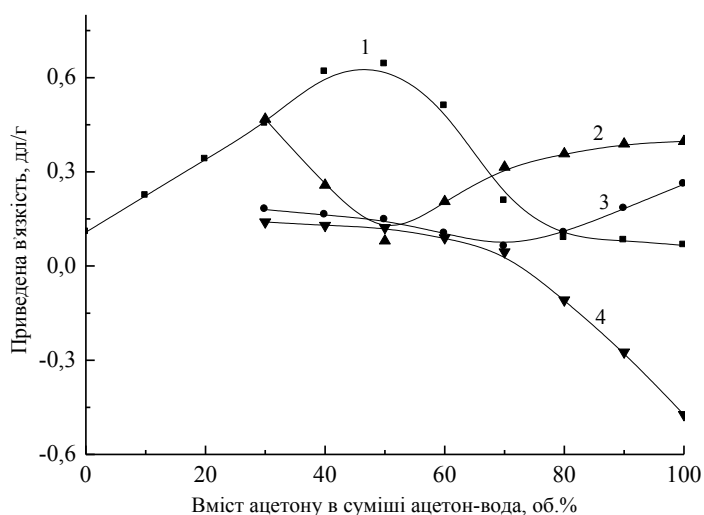


Рисунок 3.14 – Залежність приведеної в'язкості розчину ППР від складу розчинника ацетон–вода при концентрації полімеру 0,1 г/дл: 1 – С-7-10; 2 – С-8-7; 3 – С-6-7; 4 – С-7-9

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. 3.13) необхідна більша кількість ацетону (30-40 об.%), порівняно з раніше відомими ПІ [119], для пригнічення дисоціації іоногенних груп яких необхідна невелика кількість органічного розчинника (10 об.%). Покращення якості розчинника відбувається лише із зростанням вмісту ацетону більше 50 об.% для ППР з меншою густиною заряду у ланцюзі полімеру С-8-7 і 70 об.% для ППР з більшою густиною заряду у ланцюзі полімеру С-6-7 (криві 2, 3, рис. 3.14). Аналогічна закономірність зміни приведеної в'язкості характерна для полімерних поверхнево-активних речовин.

Можна припустити, що висота максимуму приведеної в'язкості досліджуваного полімеру також залежить від густини заряду на ланцюзі його макромолекули. Так, для ППР С-9-6, що містить триетиленгліколевий радикал між атомами Нітрогену ланцюга полімеру, висота максимуму найбільша (крива 1, рис. 3.13); а для ППР С-10-6, що містить етиленовий радикал, максимум менш виражений (крива 4, рис. 3.13).

Виходячи з вищезазначеного, на ступінь зростання приведеної в'язкості ППР впливає гідрофобність полімеру та розчинника, діелектрична проникність і природа розчинника [119].

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 1, 3 і 4, рис. 3.13) 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. 3.15-3.16). 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. 3.15-3.16 видно, відносна в'язкість більшості розчинів ППР у суміші ацетон–вода нижча за відносну в'язкість чистої суміші розчинника у всьому діапазоні її складу. Тобто, додавання ППР у суміш розчинника різного складу приводить до зменшення відмінностей в'язкості змішаного розчинника та води, що пов'язано зі зміною конформації ланцюга полімеру за рахунок ступеня дисоціації макроіону.

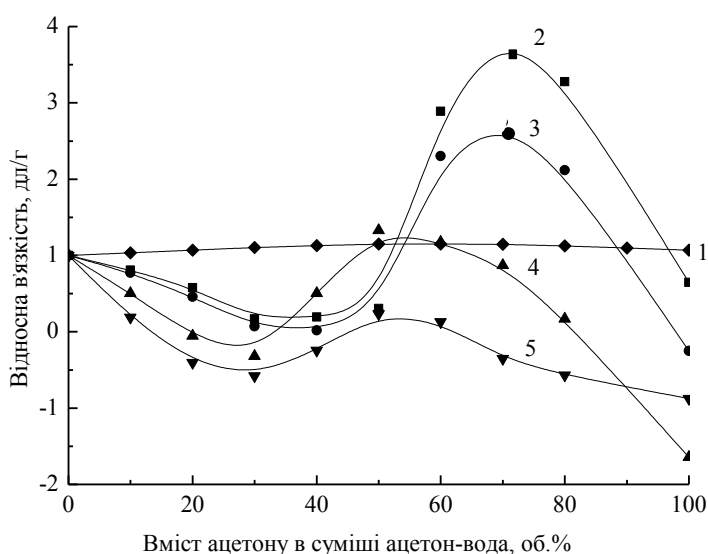


Рисунок 3.15 – Залежність відносної в'язкості суміші ацетон–вода (1) та їх розчинів полімерів: 2 – С-9-6; 3 – С-8-6; 4 – С-10-9; 5 – С-10-6

При цьому відносна в'язкість розчинів ППР С-7-10, С-8-7 (крива 2, 3, рис. 3.16) 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 ППР С-9-6 і С-8-6 (крива 2, 3, рис. 3.15) спостерігається зростання відносної в'язкості розчину полімеру при додаванні у воду 40–70 об. % ацетону (утворюються водно-органічні асоціати [119], які розчиняють деякі полімери краще, ніж вода); зменшення в'язкості розчину ППР нижче в'язкості розчинника – при подальшому збільшенні вмісту ацетону у суміші ацетон–вода (відбувається руйнування утворених асоціатів і розупорядкованість будови розчинника).

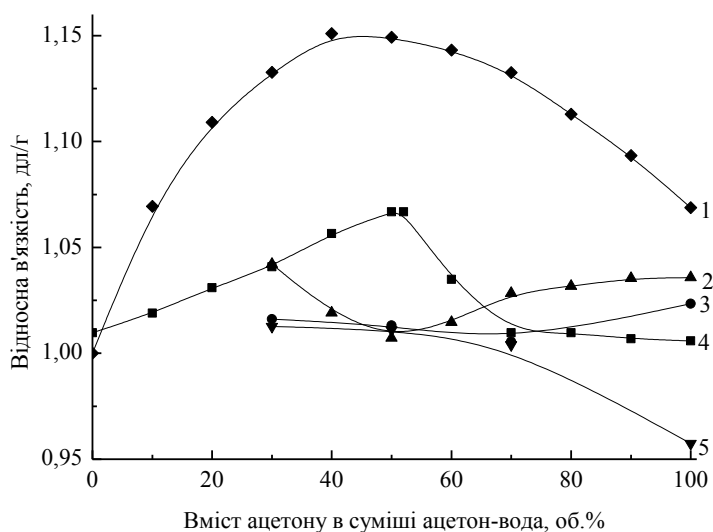


Рисунок 3.16 – Залежність відносної в'язкості суміші ацетон–вода (1) та її розчинів полімерів: 2 – С-7-10; 3 – С-8-7; 4 – С-6-7; 5 – С-7-9

Згідно теоретичних уявлень про властивості водно-органічних розчинів наявність максимуму на кривих залежності відносної в'язкості від складу розчинника пояснюється [119, 184] стабілізацією структури води за рахунок впровадження молекул ацетону у порожнечу ажурної структури 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.

Тобто нові синтезовані ППР характеризуються класичною поведінкою макромолекул ПЕ у водно-органічних розчинах, що обумовлено відміною рисою четвертинної амонієвої групи: зміною ступеня дисоціації полімеру

залежно від природи розчинника, що приводить не лише до зміни значень констант цього замісника, а і до зміни конформації зростаючого ланцюга 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.

Враховуючи все вищесказане, розроблено спосіб синтезу ППР за реакцією взаємодії отриманих ТДА і ДГ (рис. 3.11) у розчиннику змінного складу ацетон – вода. Це дозволяє проводити реакцію у гомогенному середовищі. При цьому збільшується діелектрична проникність реакційного середовища, що приводить до покращення розчинності зростаючого ланцюга ППР за рахунок зміни його конформації макромолекули: кінцеві функціональні групи знаходяться на поверхні клубка полімеру, а, отже, і до збільшення швидкості реакції.

Попередніми дослідженнями встановлено, що синтез ПЧАС можливо проводити при температурі 25⁰С до температур кипіння розчинника. Результати дослідження впливу температури на значення приведеної в'язкості розчину ППР наведені на рис. 3.17.

Приведена в'язкість досліджуваних ППР проходить максимум при температурі 60⁰С. 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. При цьому можливо змінюється конформація зростаючого ланцюга полімеру, що приводить до зменшення активності кінцевих функціональних груп, а, отже, і молекулярної маси ППР.

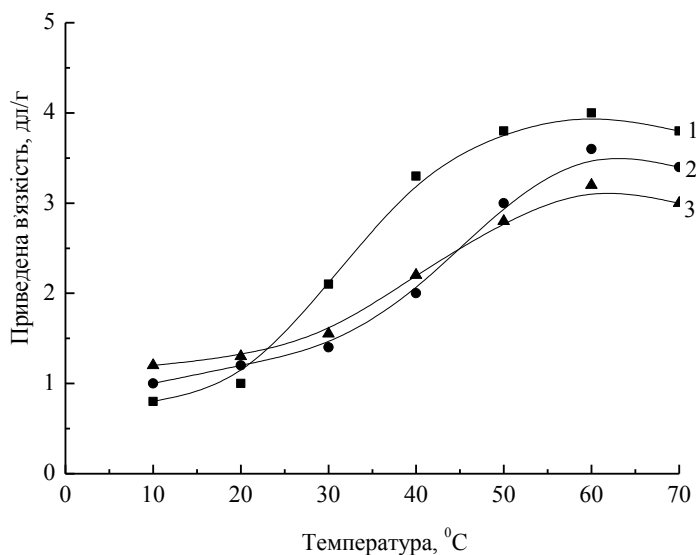


Рисунок 3.17 – Температурна залежність приведеної в'язкості розчинів ПІР при концентрації мономерів 0,3 моль/л і протягом 16 годин: 1 – С-8-10; 2 – С-9-10; 3 – С-7-10

З рис. 3.18 видно, що тривалість реакції синтезу ПІР знаходиться у межах 14-18 годин. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що оптимальними умовами синтезу ПІР є температура 50-60°C протягом 14-16 годин.

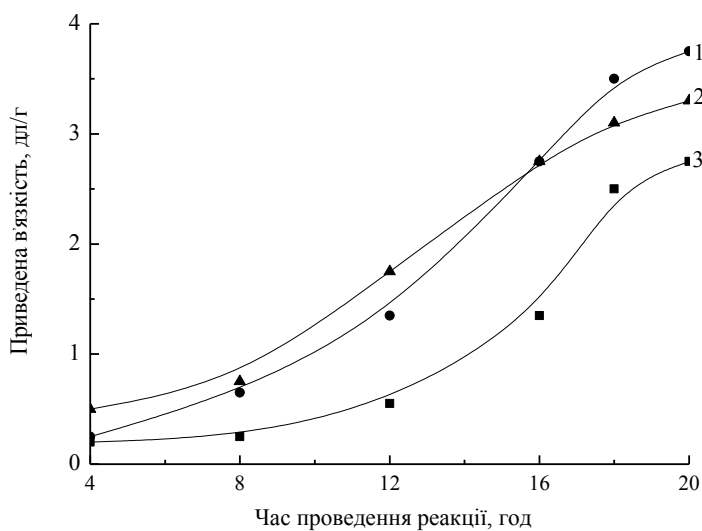


Рисунок 3.18 – Залежність приведеної в'язкості ПІЧАСМ від часу реакції при концентрації мономерів 0,3 моль/л і температурі 60°C: 1 – С-6-9; 2 – С-6-7; 3 – С-6-10

3.2.2 Вплив реакційної здатності вихідних мономерів на синтез полімерних іонних рідин іоненового типу

Як свідчать літературні дані [119], відмінність у поведінці вихідних мономерів при взаємодії обумовлено їх реакційною здатністю, яка впливає на швидкість реакції утворення полімеру, а значить і в'язкість, тобто молекулярну масу отриманих полімерів. Відповідно загальноприйнятих положень реакційна здатність третинного аміну і діаміну у реакції Меншуткіна обумовлена їх основністю, яка залежить від будови цих сполук [119]. Враховуючи це, нами було вивчено реакційну здатність вихідних мономерів та вплив її на константу швидкості реакції зростання ланцюга полімеру, а, отже, і на молекулярну масу ПІР. Так, ТДА алкілароматичної будови мають більшу реакційну здатність порівняно з ТДА аліфатичної будови

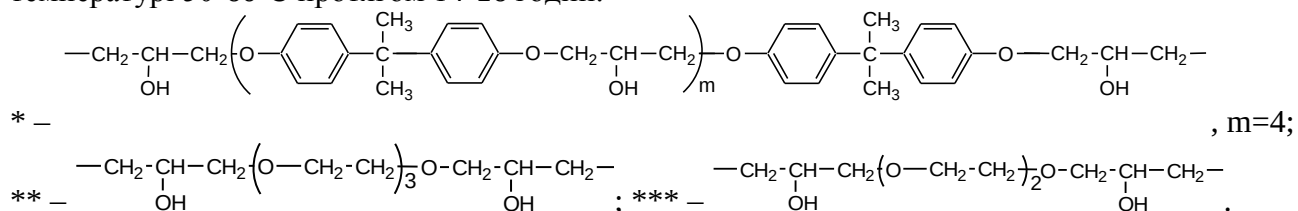
В'язкість ПІР залежить не лише від природи та складу розчинника, а і від реакційної здатності продуктів зростання ланцюга полімера і вихідних мономерів, насамперед від основності аміної складової (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Константи швидкості реакції утворення полімерних іонних

рідин іоненового типу загальної формули $\left[\text{N}^{\oplus} \text{R}' \text{N}^{\oplus} \text{R}'' \right]_n^{\text{X}^- \text{X}^-}$ та основність вихідних третинних діамінів

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

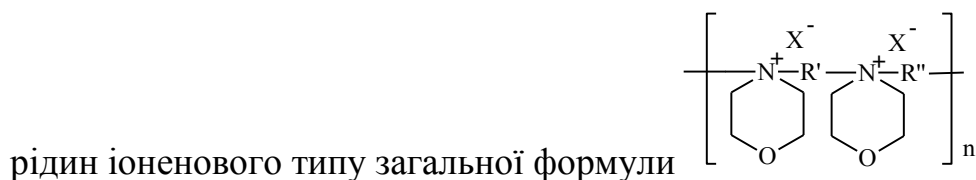
Примітка. Синтез ПІР проводили у розчиннику змінного складу ацетон–вода при температурі 50-60⁰С протягом 14-16 годин.



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 (табл. 3.2-3.3).

Таблиця 3.3 – Константи швидкості реакції утворення полімерних іонних



Радикал третинного діаміну (R')	Радикал дигалогеніду(R'')	$K \cdot 10^3$, л/моль·с	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г
$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\right)_2\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	7,35	10,23
$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\right)_3\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	6,78	9,15
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\right)_3\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	4,96	6,67
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\right)_m\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\right)_m\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ $m=4$	4,12	4,64
$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\right)_m\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\right)_m\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ $m=4$	2,79	4,2
$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\right)_2\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$	1,23	3,5

Примітка. Синтез ППР проводили у розчиннику змінного складу ацетон–вода при температурі 50-60⁰С протягом 14-16 годин.

- у низці ПІР С-6-8÷С-6-7÷С-6-9, отримані за реакцією ТДА-ДХП із ДГ (ДГ-ДЕГ-1, ДГ-ЕД-20, ДГ-ТЕГ-1);
- у низці ПІР С-7-6÷С-9-6÷С-8-6, отримані за реакцією ДГ-ДХП із ТДА (ТДА-ЕД-20, ТДА-ТЕГ-1, ТДА-ДЕГ-1);
- у низці ПІР С-7-10÷С-9-10÷С-8-10, отримані за реакцією ДГ-ДБЕ із ТДА (ТДА-ЕД-20, ТДА-ТЕГ-1, ТДА-ДЕГ-1);
- у низці ПІР С-10-9÷С-10-7÷С-10-8, отримані за реакцією ТДА-ДБЕ із ДГ (ДГ-ТЕГ-1, ДГ-ЕД-20, ДГ-ДЕГ-1).

Реакційну здатність досліджуваних ТДА встановлено за ефективною константою швидкості реакції отримання ППР у суміші ацетон–вода при температурі 50-60⁰С. Значення констант швидкості досліджуваних реакцій наведено у табл. 3.2-3.3.

Необхідно зазначити, що прямої залежності між активністю ТДА і молекулярною масою отриманих ПЧАСМ не спостерігається. Однак для певного ряду ТДА: ТДА-ДХП<ТДА-ДБЕ<ТДА-ЕД-20<ТДА-ТЕГ-1<ТДА-ДЕГ-1 зі збільшенням їх реакційної здатності в'язкість синтезованих ППР зростає.

Попередніми дослідженнями [119] спростовано раніше виявлене припущення про наступну залежність: чим більша відстань між атомами Нітрогену у ТДА, тим вища в'язкість утвореного полімеру. Цю тезу

підтверджено і у даній роботі. 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.

Як і слід було очікувати константа швидкості реакції з дибромідами значно більша константи швидкості реакції з дихлоридами. Тобто, при реакції дибромідів з ТДА утворюються ПЧАСМ з найбільшою в'язкістю.

Полімери з низькою в'язкістю утворюються при реакції ТДА-ЕД-20, ТДА-ДХП, ТДА-ДБЕ з дихлоридами. Утворення низькомолекулярних полімерів пояснюється [119] зменшенням під впливом кватернізованих атомів Нітрогену реакційної здатності кінцевих диметиламіногруп після взаємодії між ними, мономерами та олігомерами.

Аналіз наведених даних табл. 3.2-3.3 показав, що кореляції в'язкості синтезованих ППР з активністю ТДА не спостерігається. Так, активність ТДА-ЕД-20 приблизно у два рази менша, ніж ТДА-ТЕГ-1, а в'язкість отриманих ППР на основі цих мономерів майже однакова. Ймовірно, молекулярна маса ППР визначається співвідношенням швидкостей зростання та обриву ланцюга макромолекули полімеру за рахунок різних факторів.

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

Це, можливо, пояснюється тим, що у реакції утворення полімерів приймають участь не лише вихідні мономер, 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.

3.2.3 Вплив концентрації вихідних мономерів на синтез полімерних іонних рідин іоненового типу

З метою визначення оптимальних умов синтезу ПІР вивчено вплив концентрації вихідних мономерів на в'язкість, тобто молекулярну масу отриманих полімерів. Синтез ПІР проводили у розчиннику змінного складу ацетон–вода при температурі 60⁰С протягом 14-16 годин. При цьому використовувалися наступні дигалогенопохідні: 1,3-дихлопропанол-2 (ДГ-ДХП); бісхлоропохідного діепоксидної смоли (ДГ-ЕД-20).

Аналіз даних таблиці 3.4 показав, що залежність в'язкості синтезованих ПІР від концентрації вихідних мономерів характеризуються максимумами, значення яких визначаються будовою полімерів.

Таблиця 3.4 – Фізико-хімічні властивості полімерних іонних рідин

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

Шифр сполуки	R'	R''	X	Концентрація ТДА та ДГ	$\eta_{\text{пит}}/\text{C}$, дл/г	Вміст Нітрогену % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Вміст галогену % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Показник залом- лення (n_D^{20})
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C-10-6-1	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ —CH—CH ₂ — OH	Cl	0,3	6,40	$\frac{8,51}{8,58}$	$\frac{10,78}{10,84}$	1,001
C-10-6-2	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ —CH—CH ₂ — OH	Cl	0,4	3,78	$\frac{8,51}{8,56}$	$\frac{10,78}{10,84}$	1,140
C-10-6-3	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₂ —CH—CH ₂ — OH	Cl	0,2	1,46	$\frac{8,51}{8,50}$	$\frac{10,78}{10,77}$	1,190

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C-10-7-1	—CH ₂ —CH ₂ —	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	0,3	6,31	$\frac{3,84}{3,85}$	$\frac{9,73}{9,74}$	1,121
C-10-7-2	—CH ₂ —CH ₂ —	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	0,2	3,85	$\frac{3,84}{3,83}$	$\frac{9,73}{9,72}$	1,391
C-10-7-3	—CH ₂ —CH ₂ —	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	0,1	1,46	$\frac{3,84}{3,83}$	$\frac{9,73}{9,72}$	1,750
C-10-7-4	—CH ₂ —CH ₂ —	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\left(\text{O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}\right)_m \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	0,5	13,82	$\frac{3,84}{3,85}$	$\frac{9,73}{9,74}$	0,851

реакційну здатність порівняно з ТДА аліфатичної будови. Також спостерігається кореляція між реакційною здатністю вихідних мономерів і молекулярною масою полімеру. В'язкість, тобто молекулярна маса ППР залежить не лише від реакційної здатності вихідних мономерів, а і від природи та складу розчинника. Досліджено вплив різних факторів на в'язкість полімерів: концентрації вихідних мономерів, температури і часу проведення реакції синтезу ПЧАСМ. Це дозволило розробити спосіб синтезу ППР за реакцією взаємодії отриманих ТДА і ДГ (табл. 3.4) у розчиннику змінного складу ацетон–вода. Це дозволяє проводити реакцію у гомогенному середовищі. Синтез проводили при температурі 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.

3.3 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.

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 алкілуючого 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 50-60⁰С протягом 14-16 годин.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ТА ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

У четвертому розділі в оприлюднених матеріалах [309, 379-381, 383, 385, 387-389, 394, 396-400, 409-411, 413, 414, 419, 420, 423, 425, 427, 428, 430, 433, 434, 436, 445, 446, 452, 459, 460] надані результати дослідження розчинності та фізико-хімічних властивостей ІРМ. Особливу увагу приділено віскозиметричним дослідженням нових ППР у воді і водно-етанольних розчинниках. Визначені закономірності регулювання віскозиметричних властивостей розчинів ППР. Наведені результати аналізу термічних властивостей синтезованих ІРМ.

4.1 Фізико-хімічні властивості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

Нові ІРМ є сполуками янтарного кольору, що, можливо, обумовлено наявністю в цих сполуках спряжених зв'язків, де π -електрони мають високу рухливість у межах молекули та порівняно невелику енергію збудження, а також у складі молекули мають хромофорні групи, що містять π -електрони та неподілені електронні пари гетероатомів [301, 308].

Відомо [7], що більшість застосовуваних органічних розчинників та реагентів не змішуються з ІР, значно спрощуючи їх застосування та полегшуючи процес розділення. Тому вивчення розчинності ІР є доцільним.

Необхідно зазначити, що розчинність різних речовин у ІР залежить від їх природи, полярності та діелектричної проникності розчинників. Такі розчинники, як бутанол ($\epsilon=17$), ізопропанол ($\epsilon=20$), ацетон ($\epsilon=20,7$), етанол ($\epsilon=27$), ацетонітрил ($\epsilon=36$) та ДМФА ($\epsilon=37$) легко змішуються з більшістю ІРМ (структурні формули яких наведені у табл. 4.1-4.3). Однак, розчинність деяких МІР і ДІР в органічних розчинниках обмежена:

- бутанол не змішується з С-2-2, С-2-4, С-1-4 (МІРХ і МІРБ); С-2-2*, С-4-4*, С-2-4* (МІРЙ);
- ізопропанол не змішується з С-1-4***** (МІРН);
- ацетон не змішується з С-2-2, С-2-4», С-2-3, С-1-4 (МІРХ і МІРБ); С-2-4*****, С-1-4***** (МІРН);
- ацетон частково змішується з С-1-4** (МІРТ), С-2-2*** (МІРФ);
- бутанол частково змішується з С-20-1^{ОН} (ДІРОН), С-20-2****, С-20-4****, С-20-4-3**** (ДІРН).

Для МІР і ДІР з іонами нітрату, тетрафторборату, фосфату це, можливо, зумовлено наявністю в таких ІР спряжених зв'язків, де π -електрони мають високу рухливість у межах молекули та порівняно невелику енергію збудження, а також у складі молекули мають хромофорні групи, що місять π -електрони та неподілені електронні пари гетероатомів [301]. Таке явище значно спрощує застосування та полегшує процес розділення ІР [7].

Виявлено різний характер поведінки досліджених ІРМ у воді. Практично всі вони змішуються з водою у різних пропорціях, утворюючи гомогенні суміші, що дає можливість їх застосування як розчинника у каталітичних реакціях за участю комплексів перехідних металів. З іншого боку, МІР з катіоном, що містить алкілароматичний фрагмент (С-2-1 і С-3-1» (МІРХ); С-2-1*, С-3-1*, С-1-4* (МІРЙ); С-2-1***, С-2-4***, С-1-4*** (МІРФ); С-3-1***** (МІРН)); ДІРФ з катіоном, що містить аліфатичний радикал і алільну групу (С-20-4-3**); ДІРОН з катіоном, що містить алкілароматичний фрагмент та гідроксильну групу (С-20-1-2*); ДІРН з катіоном, що містить алільні групи (С-20-4****); ПІР з катіоном, що містить алкілароматичний

фрагмент (С-6-7, С-7-8, С-7-6, С-7-10, С-10-7, С-8-7, С-7-8), не змішуються з водою, маючи значні гідрофобні властивості. Тому саме такі ІРМ можливо застосовувати у двофазних системах з водою і рекомендувати для застосування як розчинники у каталітичних реакціях, у реакціях за участю комплексів перехідних металів.

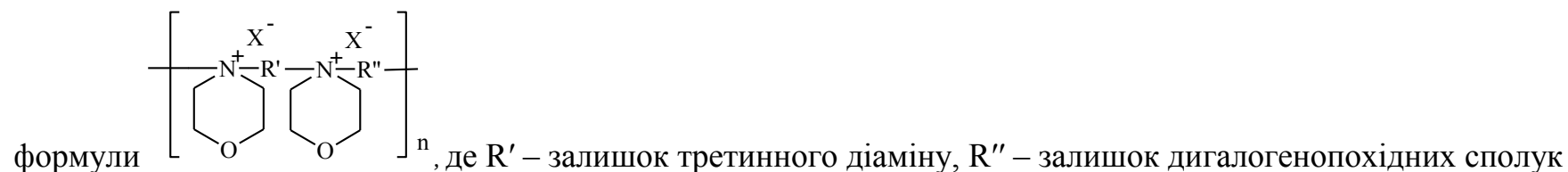
Фізико-хімічні властивості ПІР, МІР, ДІР наведені в табл. 4.1, 4.2, 4.3, відповідно.

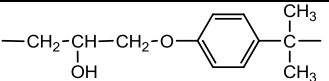
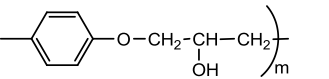
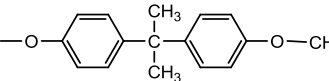
Пріоритетним завданням сучасних методів фізико-хімічних вимірювань є контроль чистоти й ідентифікації індивідуальних речовин, кількісний та структурний аналіз. Інструментом вирішення таких питань є метод рефрактометрії [310]. У галузі оптичних вимірювань існує проблема пошуку нових імерсійних середовищ, що відповідають певним критеріям: нетоксичні та мають високий показник заломлення. На сьогодні для визначення показника заломлення досліджуваних сполук як імерсійної рідини в повірочних методиках для різного типу рефрактометрів застосовують α -бромнафталін [310, 311]. У рефрактометричному аналізі та повірочних схемах альтернативними імерсійним рідинам старого типу є ІР [311]. Перспективним також є отримання імерсійної рідини меншої токсичності. Тому доцільним є визначення показника заломлення й густини нових МІР.

Показник заломлення (n_D^{20}) та густина (d_{20}^{20}) ПІР (табл. 4.1), МІР (табл. 4.2), ДІР (табл. 4.3) є характерними константами досліджуваних сполук [308]. Зміни абсолютних величин показника заломлення та густини пов'язані з внутрішніми структурними фізичними взаємодіями:

– для ПІР у низці С-6-7÷С-6-9÷С-7-8÷С-6-8÷С-8-7÷С-8-6÷С-10-7÷
÷С-8-10÷С-10-9÷С-7-6÷С-6-10÷С-9-6÷С-10-8÷С-13-2÷С-9-10÷С-7-10 показник
заломлення зменшується (з $n_D^{20}=1,5280$ до $n_D^{20}=0,3200$), а у низці С-10-6÷
÷С-6-10÷С-6-9÷С-6-7÷С-8-7÷С-6-8÷С-7-8÷С-6-8÷С-7-6÷С-10-8÷С-10-7÷
÷С-8-10÷С-9-6÷ С-7-10÷С-9-10÷С-10-9 густина підвищується з $d_{20}^{20}=730$ кг/м³ до
 $d_{20}^{20}=1590$ кг/м³ відповідно;

Таблиця 4.1 – Фізико-хімічні властивості полімерних іонних рідин іоненового типу загальної



Шифр сполуки	R'	R''	X	$\eta_{\text{пит}}/$ С, дл/г	Вміст Нітрогену % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Вміст галогену % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Показник заломлення (n_D^{20})	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Температура склування (T _g), °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-6-7	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---}$ OH  $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH  ---O---  m=4	Cl	4,20	$\frac{3,68}{3,64}$	$\frac{10,71}{10,64}$	1,5280	910	-120
C-8-7	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH	$\text{---//---//---//---}$	Cl	4,34	$\frac{4,76}{4,73}$	$\frac{12,07}{12,04}$	1,5140	915	-100
C-10-7	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	$\text{---//---//---//---}$	Cl	4,64	$\frac{3,84}{3,82}$	$\frac{9,73}{9,72}$	1,3910	1248	-108

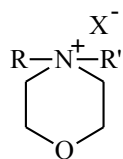
Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-7-8	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{m} \\ \\ \text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$ m=4	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \left(\text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)_2 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	3,63	$\frac{4,76}{4,75}$	$\frac{12,07}{12,10}$	1,5245	920	-103
C-7-6	--/--/--/	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	2,15	$\frac{3,68}{3,70}$	$\frac{10,71}{10,73}$	1,2956	1115	-135
C-7-10	--/--/--/	---CH ₂ ---CH ₂ ---	Br	8,58	$\frac{3,42}{3,46}$	$\frac{19,54}{19,58}$	0,3200	1485	-52
C-8-6	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \left(\text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)_2 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	3,95	$\frac{5,37}{5,36}$	$\frac{13,63}{13,61}$	1,4132	730	-69
C-8-10	--/--/--/	---CH ₂ ---CH ₂ ---	Br	10,23	$\frac{4,82}{4,84}$	$\frac{27,54}{27,56}$	1,3433	1419	-28
C-9-6	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \left(\text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	3,78	$\frac{4,20}{4,22}$	$\frac{10,64}{10,56}$	1,2830	1429	-115
C-9-10	--/--/--/	---CH ₂ ---CH ₂ ---	Br	9,15	$\frac{4,48}{4,48}$	$\frac{25,60}{25,62}$	0,4700	1520	-34

Продовж. табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-10-8	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array} \left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2 \right)_2 \text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ $ $ OH	Cl	4,03	$\frac{5,70}{5,68}$	$\frac{14,46}{14,31}$	1,2200	1230	–64
C-10-9	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array} \left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2 \right)_3 \text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ $ $ OH	Cl	6,67	$\frac{5,23}{5,16}$	$\frac{13,27}{13,32}$	1,2957	1590	–42
C-10-6	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	1,46	$\frac{8,51}{8,50}$	$\frac{10,78}{10,76}$	1,1900	680	–60
C-6-9	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array} \left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2 \right)_3 \text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ $ $ OH	Cl	6,40	$\frac{4,20}{4,20}$	$\frac{10,64}{10,49}$	1,5250	850	–58
C-6-10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	2,42	$\frac{6,70}{6,76}$	$\frac{38,28}{38,36}$	1,2854	720	–75
C-6-8	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array} \left(\text{O—CH}_2\text{—CH}_2 \right)_2 \text{—}$ $\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ $ $ OH	Cl	3,50	$\frac{5,37}{5,38}$	$\frac{13,63}{13,66}$	1,5210	930	–78

Таблиця 4.2 – Фізико-хімічні властивості іонних рідин іоненового типу загальної формули



Шифр сполуки	R'	R	X	Молекулярна маса	Вміст аніону, % $\frac{X_{\text{теор.}}}{X_{\text{пр.}}}$	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показник заломлення (n_D^{20})	Температура плавлення (T_m), °C	Вихід (ω), %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-1-5	—CH ₃	—CH ₂ — 	Cl	228	$\frac{15,57}{15,78}$	962,8	1,5150	–100	83
C-4-5''	—CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	221	$\frac{36,20}{36,40}$	1153,4	1,4900	–85	85
C-4-3» ¹⁾	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	264	$\frac{30,29}{30,40}$	1247,7	1,5280	–90	75
C-2-3	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	223	$\frac{15,90}{15,85}$	1312,1	1,5470	–99	95
C-1-3	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ — 	Cl	270	$\frac{13,13}{13,24}$	1007,0	1,5325	–89	75
C-3-1»	—CH ₂ — 	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	Br	314	$\frac{25,48}{25,20}$	1155,6	1,5365	–88	75
C-3-1*	—CH ₂ — 	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	I	371	$\frac{34,26}{34,23}$	1023,4	1,5365	–55	71
C-3-1****	—CH ₂ — 	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	NO ₃	302	$\frac{20,53}{20,55}$	1016,3	1,5028	–50	45
C-2-2 ¹⁾	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	212	$\frac{16,74}{16,73}$	1020,1	1,5525	–98	70
C-2-2*	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	304	$\frac{41,68}{41,77}$	1005,0	1,5470	–88	77
C-2-2OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	OH	193	$\frac{8,81}{8,91}$	984,8	1,4248	–70	98
C-2-2**	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	BF ₄	263	$\frac{33,08}{33,07}$	956,5	1,4397	–58	95
C-2-2***	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	H ₂ PO ₄	273	$\frac{35,90}{35,91}$	713,5	1,4428	–52	74
C-2-4	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	208	$\frac{17,07}{16,99}$	1143,9	1,5320	–107	97
C-4-2»	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	252	$\frac{31,75}{31,80}$	1320,9	1,5340	–98	81

Продовження табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-2-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	300	$\frac{42,32}{42,33}$	1590,0	1,5515	-80	91
C-2-4OH	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	OH	189	$\frac{8,99}{8,91}$	762,4	1,4282	-79	79
C-2-4****	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	NO_3	234	$\frac{26,50}{26,65}$	1011,6	1,5430	-77	67
C-2-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	259	$\frac{33,59}{33,54}$	619,0	1,5288	-67	89
C-2-4***	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	269	$\frac{36,43}{36,29}$	825,1	1,2952	-43	83
C-2-1	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	258	$\frac{13,74}{13,77}$	1016,4	1,5395	-93	89
C-2-1*	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	350	$\frac{36,10}{36,31}$	1414,6	1,5430	-70	86
C-2-1OH	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	OH	239	$\frac{7,11}{7,08}$	723,0	1,2136	-64	75
C-2-1**	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	309	$\frac{28,16}{28,26}$	904,8	1,4443	-59	91
C-2-1***	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	319	$\frac{30,72}{30,96}$	852,7	1,4923	-40	84
C-4-4» ¹⁾	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	248	$\frac{32,23}{32,00}$	1289,3	1,5510	-95	96
C-4-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	I	305	$\frac{41,69}{41,63}$	1088,0	1,5551	-87	88
C-4-4****	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	NO_3	230	$\frac{26,96}{26,85}$	1017,5	1,5525	-75	68
C-1-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	254	$\frac{13,98}{13,96}$	1081,5	1,5385	-109	72
C-1-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	I	346	$\frac{36,70}{36,70}$	926,0	1,5885	-92	85
C-1-4OH	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	OH	235	$\frac{7,22}{7,20}$	695,2	1,3900	-85	72
C-1-4****	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	NO_3	281	$\frac{26,06}{26,10}$	1011,0	1,4975	-78	79
C-1-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	BF_4	305	$\frac{27,40}{27,53}$	750,0	1,4198	-70	78
C-1-4***	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	H_2PO_4	315	$\frac{31,11}{31,15}$	874,4	1,2567	-35	87

Примітка. » – МІР з аніоном броміду; * – МІР з аніоном йоду; ** – МІР з аніоном тетрафторборату; *** – МІР з аніоном фосфату; **** – МІР з аніоном нітрату; OH – МІР з гідроксил-аніоном; ¹⁾ – МІР, синтез яких наведено в [137].

– для МІРХ у низці $C-1-5 \div C-1-3 \div C-2-1 \div C-2-2 \div C-1-4 \div C-2-4 \div C-2-3$ зменшується показник заломлення та підвищується густина з $n_D^{20}=1,5525$ до $n_D^{20}=1,5150$ з $d_{20}^{20}=962,8 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=1312,1 \text{ кг/м}^3$ відповідно;

– для МІРБ у низці: $C-4-5 \gg C-3-1 \gg C-4-3 \gg C-4-4 \gg C-2-4$ показник заломлення та густина підвищуються з $n_D^{20}=1,4900$ до $n_D^{20}=1,5510$ та з $d_{20}^{20}=1153,4 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=1320,9 \text{ кг/м}^3$, відповідно;

– для МІРЙ у низці: $C-3-1^* \div C-2-1^* \div C-2-2^* \div C-2-4^* \div C-4-4^* \div C-1-4^*$ показник заломлення підвищується з $n_D^{20}=1,5356$ до $n_D^{20}=1,5885$; $C-2-4^* \div C-2-1^* \div C-4-4^* \div C-3-1^* \div C-2-2^* \div C-1-4^*$ відносна густина зменшується з $d_{20}^{20}=1598 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=926 \text{ кг/м}^3$;

– для МІРТ у низці: $C-2-4^{**} \div C-2-1^{**} \div C-2-2^{**} \div C-1-4^{**}$; $C-2-4^{**} \div C-1-4^{**} \div C-2-1^{**} \div C-2-2^{**}$ показник заломлення зменшується з $n_D^{20}=1,5288$ до $n_D^{20}=1,4198$, а відносна густина цих нових сполук збільшується з $d_{20}^{20}=619 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=957 \text{ кг/м}^3$;

– для МІРФ у низці: $C-2-1^{***} \div C-2-2^{***} \div C-2-4^{***} \div C-1-4^{**}$ показник заломлення зменшується (з $n_D^{20}=1,4923$ до $n_D^{20}=1,2567$); $C-2-2^{***} \div C-2-4^{***} \div C-2-1^{***} \div C-1-4^{***}$ відносна густина збільшується з $d_{20}^{20}=713,5 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=852,7 \text{ кг/м}^3$;

– для МІРН у низці $C-4-4^{*****} \div C-2-4^{*****} \div C-3-1^{*****} \div C-1-4^{*****}$ показник заломлення зменшується з $n_D^{20}=1,5525$ до $n_D^{20}=1,4975$, а в низці: $C-1-4^{*****} \div C-2-4^{*****} \div C-3-1^{*****} \div C-4-4^{*****}$ відносна густина збільшується з $d_{20}^{20}=1011,0 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=1017,5 \text{ кг/м}^3$;

– для ДІРХ у низці $C-20-2 \div C-20-1 \div C-20-1-2$ показник заломлення збільшується, а густина зменшується з $n_D^{20}=1,4640$ до $n_D^{20}=1,5733$, з $d_{20}^{20}=1108,4 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=923,1 \text{ кг/м}^3$, відповідно;

– для ДІРБ у низці $C-20-3 \div C-20-4 \div C-20-4-3$ показник заломлення та густина збільшуються з $n_D^{20}=1,3850$ до $n_D^{20}=1,5025$, з $d_{20}^{20}=1123,3 \text{ кг/м}^3$ до $d_{20}^{20}=1536,8 \text{ кг/м}^3$ відповідно;

– для ДІРЙ у низці C-20-1*÷C-20-2*÷C-20-3* зменшуються з $n_D^{20}=1,5043$ до $n_D^{20}=1,4365$, з $d_{20}^{20}=1429,7$ кг/м³ до $d_{20}^{20}=1339$ кг/м³, відповідно;

– для ДІРФ найбільші показник заломлення та відносна густина складають $n_D^{20}=1,5907$ та $d_{20}^{20}=2000$ кг/м³ відповідно;

– для ДІРТ у низці C-20-2***÷C-20-1***÷C-20-1-2*** показник заломлення зменшується з $n_D^{20}=1,5432$ до $n_D^{20}=1,5305$, а відносна густина при цьому збільшується з $d_{20}^{20}=1111,1$ кг/м³ до $d_{20}^{20}=1464,3$ кг/м³.

– для ДІРН у низці C-20-3****÷C-20-4-3****÷C-20-1-2****÷C-20-4****÷C-20-2**** показник заломлення зменшується з $n_D^{20}=1,5745$ до $n_D^{20}=1,3633$, а у низці: C-20-4****÷C-20-4-3****÷C-20-2****÷C-20-3****÷C-20-1-2**** відносна густина збільшується з $d_{20}^{20}=888,7$ кг/м³ до $d_{20}^{20}=1144,5$ кг/м³.

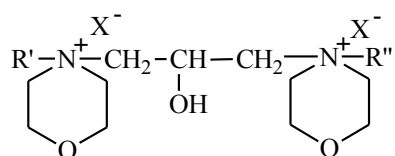
Аналіз показників заломлення ПІР свідчить про перехід від розпушення будови макромолекул синтезованих ПЧАСМ за рахунок зниження внутрішньомолекулярних взаємодій (зменшення коефіцієнта заломлення) до процесів кристалізації – зростання між- та внутрішньомолекулярних взаємодій синтезованих ПЧАСМ (збільшення коефіцієнта заломлення). Відносна густина досліджуваних ПІР пов'язана з їх високою в'язкістю, що, можливо, зумовлено утворенням певної упорядкованої будови [7].

Проведено порівняльний аналіз показника заломлення та густини (табл. 4.3) ДІР з однаковими та неоднаковими радикалами біля четвертинного атома Нітрогену. Показано, що ДІРОН з однаковими радикалами біля четвертинного атома Нітрогену мають більші показник заломлення та меншу відносну густину порівняно з ДІРОН з неоднаковими радикалами. З іншого боку, ДІРГ, ДІРФ з однаковими радикалами біля четвертинного атома Нітрогену мають менший показник заломлення та більшу відносну густину, ніж ДІРГ, ДІРФ з неоднаковими радикалами. При цьому ДІРОН з однаковими радикалами біля четвертинного атома Нітрогену мають більші показник

заломлення та відносну густину порівняно з ДІРГ, ДІРФ з неоднаковими радикалами.

Це пов'язано з особливостями будови радикалів у катіоні. Ймовірно, відбувається підвищення концентрації реалізованих у системі фізичних взаємодій різних за природою, наприклад, водневих зв'язків [103].

Таблиця 4.3 – Фізико-хімічні властивості димерних іонних рідин іоненового типу загальної формули



Шифр сполуки	R'	R''	X	Молекулярна маса	Вміст аніону, % $\frac{X_{\text{теор.}}}{X_{\text{пр.}}}$	Густина (d_{20}^{20}), кг/м ³	Показник заломлення (n_D^{20})	Температура плавлення (T_m), °C	Вихід (ω), %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-20-1			Cl	484	$\frac{19,82}{19,92}$	1094,7	1,4800	-103	76,8
C-20-1*			I	667	$\frac{38,00}{38,08}$	1429,7	1,5043	-90	88,9
C-20-1 ^{OH}			OH	447	$\frac{4,02}{4,08}$	1428,6	1,5667	-66	38,7
C-20-1***			BF ₄	535	$\frac{13,74}{13,72}$	1454,5	1,5422	-28	95,3
C-20-1**			H ₂ PO ₄	510	$\frac{19,22}{19,24}$	1218,3	1,5367	-55	86,9
C-20-1-2		—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	438	$\frac{43,60}{43,61}$	923,1	1,5733	-130	92,4
C-20-1-2 ^{OH}		—CH ₂ —CH ₂ —OH	OH	401	$\frac{4,04}{4,02}$	1428,6	1,5645	-86	92,8
C-20-1-2****		—CH ₂ —CH ₂ —OH	NO ₃	341	$\frac{19,94}{19,91}$	1144,5	1,5566	-98	77,8
C-20-1-2***		—CH ₂ —CH ₂ —OH	BF ₄	489	$\frac{16,74}{16,73}$	1464,3	1,5305	-58	60,7
C-20-1-2**		—CH ₂ —CH ₂ —OH	H ₂ PO ₄	575	$\frac{17,04}{16,97}$	1142,9	1,5727	-30	53,9
C-20-2	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	392	$\frac{22,83}{22,80}$	1108,4	1,4640	-128	73,4
C-20-2*	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	575	$\frac{43,02}{43,17}$	1411,3	1,4955	-97	78,2
C-20-2 ^{OH}	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	OH	355	$\frac{5,07}{5,09}$	1570,4	1,5877	-96	75,9

Продовження табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C-20-2****	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	NO_3	419	$\frac{16,22}{16,18}$	888,8	1,3633	–95	80,5
C-20-2***	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	BF_4	443	$\frac{16,74}{16,73}$	1111,1	1,5432	–42	68,6
C-20-2**	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	H_2PO_4	515	$\frac{19,03}{19,05}$	1714,3	1,5395	–40	98,5
C-20-3	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	Br	504	$\frac{43,60}{43,61}$	1123,3	1,3850	–120	75,8
C-20-3*	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	I	687	$\frac{37,50}{37,57}$	1339,0	1,4365	–89	92,5
C-20-3 ^{OH}	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	OH	378	$\frac{4,76}{4,79}$	1285,7	1,5715	–88	93,7
C-20-3****	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	NO_3	362	$\frac{18,78}{18,75}$	1068,7	1,5745	–87	93,6
C-20-3**	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	H_2PO_4	315	$\frac{31,11}{31,19}$	2000,0	1,5452	–33	96,5
C-20-4-3	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	Br	488	$\frac{43,60}{43,61}$	1536,8	1,5025	–128	76,6
C-20-4-3 ^{OH}	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	OH	362	$\frac{4,97}{4,99}$	1571,4	1,5425	–104	11,9
C-20-4-3****	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	NO_3	470	$\frac{14,46}{14,43}$	888,8	1,5659	–93	58,8
C-20-4-3**	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	H_2PO_4	588	$\frac{16,67}{16,69}$	1714,3	1,5467	–56	90,2
C-20-4	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	Br	472	$\frac{45,71}{45,72}$	1441,4	1,3895	–135	80,8
C-20-4 ^{OH}	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	OH	346	$\frac{5,20}{5,21}$	1142,9	1,5907	–94	79,5
C-20-4****	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	NO_3	330	$\frac{20,66}{20,60}$	888,7	1,4554	–88	87,4
C-20-4**	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	H_2PO_4	474	$\frac{20,67}{20,66}$	2000,0	1,5377	–33	75,5

Примітка. * – ДІР з аніоном йоду; ** – ДІР з аніоном фосфату; *** – ДІР з аніоном тетрафторборату; **** – ДІР з аніоном нітрату; OH – ДІР з гідроксил- аніоном.

При заміщенні в МІР, ДІР іону хлору або броду на іон йоду їх показник заломлення та густина підвищуються, що зумовлено природою аніонної частини за рахунок збільшення активності галогену. Показник заломлення та густина зменшуються при заміщенні у МІР іону галогену на іон тетрафторборату, фосфату або нітрату. Це пов'язано зі зменшенням активності іону, напевно, через внутрішні структурні фізичні взаємодії.

Однак при заміщенні в ДІР іонів галогену на іони тетрафторборату їх показник заломлення та густина збільшуються. Встановлено (табл. 4.3), що показник заломлення та густина ДІР підвищуються за рахунок природи аніонної частини (аніон галогену < гідроксильний аніон < аніон залишку ортофосфорної кислоти). При заміщенні в ДІР іонів галогену на іони нітрату їх показник заломлення та густина збільшуються. Така зміна пов'язана з природою аніонної частини й здійснюється за рахунок збільшення активності іону (через внутрішні структурні фізичні взаємодії).

У [7] зазначено, що високі значення густини та в'язкості низькомолекулярних ІР зумовлені утворенням певної упорядкованої будови, а саме доменів, ланцюгів, іонних пар, квазімолекулярних пакувань, асоціатів.

Встановлені високі значення показника заломлення синтезованих ІРМ роблять можливим ефективне застосування ІР нового типу як для рефрактометрії, так і для вимірювання фізико-хімічних величин [311]. Виявлено, що шляхом варіювання катіон/аніонного складу ДІР та їх співвідношення у складі багатокомпонентних композицій можливо отримати імерсійну рідину з різними показниками заломлення. Тому ІРМ можуть бути рекомендовані як імерсійна рідина у повірочних методиках для різного типу рефрактометрів замість α -бромнафталіну [307].

Значення світлопропускання ІРМ складають 238–370%, що підтверджує припущення щодо пояснення янтарного кольору синтезованих сполук. Таке велике поглинення світла, можливо, спричинено втратою частини енергії світової хвилі, що проходить через ІР. Енергія потоку світла втрачається за рахунок перетворення її у різні форми внутрішньої енергії або в енергію вторинного випромінювання. Спектральний діапазон, в якому спостерігаються максимальні значення світлопропускання для МІР у видимій області в діапазоні від 390 нм (С-2-4) до 820 нм (С-2-2), а для ДІР – від 425 нм (С-20-4) до 580 нм (С-20-3). Що свідчить про максимальну взаємодію ІРМ з електромагнітним випромінюванням цього оптичного діапазону.

Сучасними альтернативними традиційними гетерогенним і гомогенним каталізаторами є кислотні ІР. Швидкий розвиток цієї галузі каталізу потребує збільшення числа використовуваних ІР та розширення сфер їх застосування в каталізі. Зазначимо, що МІРФ, МІРН, ДІРФ, ДІРТ, ДІРН містять у морфоліновому циклі протони, що свідчить про потенційно сильні кислотні властивості. У роботі [7] протонна (бренсстедівська) кислотність ІР також пояснюють наявністю протона на кватернізованому атомі Нітрогену або в аніоні. Це дозволяє рекомендувати застосування таких ІРМ як каталізаторів у сфері «зеленої» хімії.

4.2 Віскозиметричні властивості полімерних іонних рідин іоненового типу

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).

Специфічною характеристикою ПЕ є концентраційна залежність приведеної в'язкості їх розчинів. Досліджено віскозиметричні властивості отриманих ПЧАСМ у сильно розведених водних і водно-етанольних розчинах. Проведені віскозиметричні дослідження водних розчинів ПЧАСМ показали, що

синтезовані речовини є типовими представниками ПЕ – із зменшенням концентрації приведена в'язкість полімеру зростає і проходить через максимум (рис. 4.1-4.2) на відміну від монотонного зменшення у розчинах неіонних полімерів.

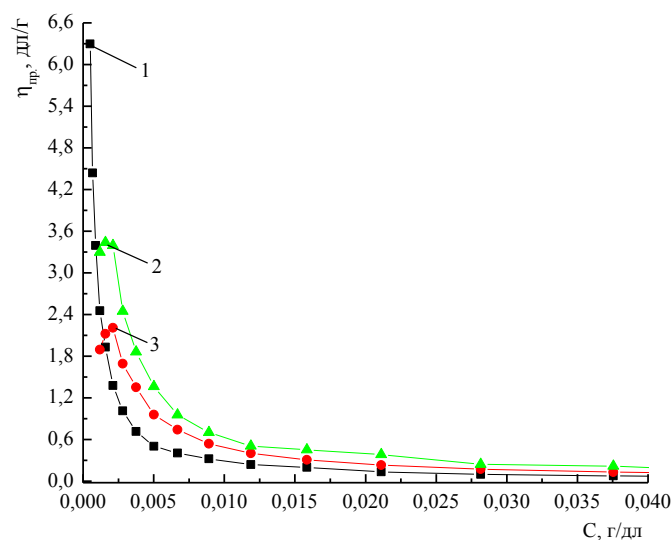


Рисунок 4.1 – Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{пр.}$) ПЧАСМ у воді: 1 – С-6-9; 2 – С-6-8; 3 – С-6-7

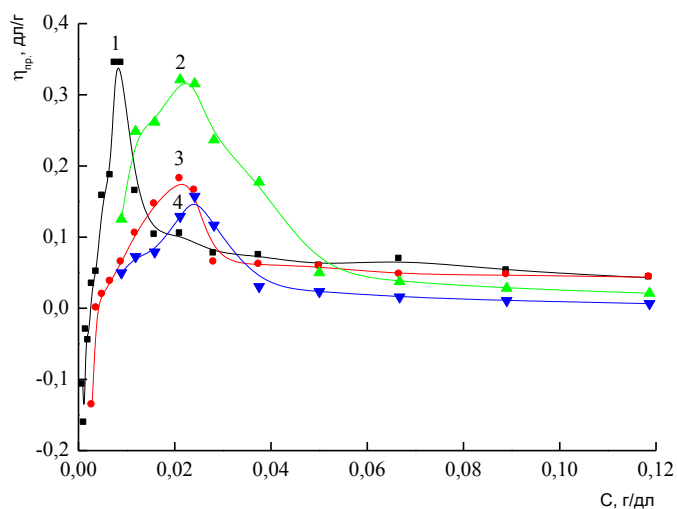


Рисунок 4.2 – Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{пр.}$) ПЧАСМ у воді: 1 – С-8-6; 2 – С-10-7; 3 – С-10-6; 4 – С-7-6

Швидке зростання приведеної в'язкості з розведенням пояснюється конформаційними змінами макромолекул ПЧАС, а саме, ступенем розширення полімерного клубка в розчині, який залежить від гнучкості ланцюга полімеру. Як зазначалось у [209], розведення розчину ПЕ призводить до підвищення ступеня іонізації, тому з розведенням вплив електростатичного поля макроіона полімеру на структуру води збільшується.

Для концентраційних залежностей приведеної в'язкості водних розчинів досліджуваних ПЧАСМ характерний максимум в області малих концентрацій (менше 0,03г/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. Тобто, в цій області відбувається взаємодія ізольованої макромолекули з розчинником [208].

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 [211]

$$\eta_{\text{пит}}/C=A/(1+B\cdot\sqrt{c})+D, \quad (4.1)$$

де А – характеристична в'язкість при нульовій іонній силі ($[\eta]$ у рівнянні Марка-Куна-Хаувінка);

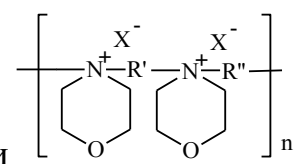
B – параметр, що характеризує міжмолекулярну взаємодію;

C – концентрація полімеру у розчині;

D – характеристична в'язкість при нескінченно великій іонній силі.

Аналіз параметрів рівняння Фуосса-Штрауса (табл. 4.4) 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.

Таблиця 4.4 – Значення параметрів рівняння Фуосса-Штрауса для

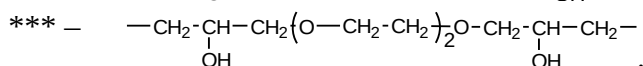
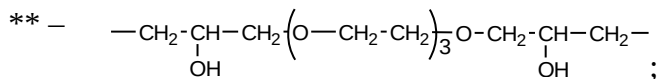
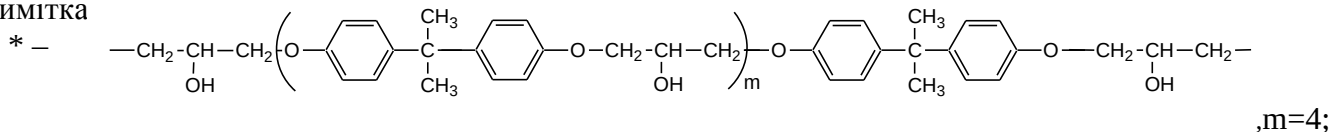


полімерних іонних рідин іоненового типу загальної формули

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	$\overline{M}_v$
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



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 співвідношення 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.

Відомо [199], що залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси полімеру описується рівнянням Марка-Куна-Хаувінка

$$[\eta]=k \cdot M^{\alpha}, \quad (4.2)$$

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 [119, 194, 201, 218]. Одними авторами цей ефект пояснюється набряканням макромолекули полімеру при розчиненні, іншими – асоціацією набряклих клубків, що зникає у дуже розведених розчинах.

На рис. 4.1 наведені концентраційні залежності приведеної в'язкості сильно розведених у воді ПЧАСМ (отримані за реакцією ТДА-ДХП із ДГ (ДГ-ДЕГ-1, ДГ-ЕД-20, ДГ-ТЕГ-1)) з радикалом однакової будови і різною молекулярною масою.

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 С-7-6 (рис. 4.1, крива 3) максимум зміщується в область більших концентрацій порівняно з аліфатичними ПЧАСМ С-9-6 (рис. 4.1, крива 1), що обумовлено посиленням гідрофобної взаємодії за рахунок введення гідрофобних груп. Аналогічна залежність раніше [198] спостерігалась при дослідженні в'язкості розчинів сополімерів стиролу з моноамідами малеїнової кислоти. Максимум приведеної в'язкості на концентраційній залежності (рис. 4.1) 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 [196].

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

За ступенем гостроти кривої в області максимуму також можливо судити про властивості досліджуваних сполук. Найбільш гострим максимумом є пік концентраційних залежностей приведених в'язкостей С-6-9, що також підтверджує найбільший ступінь іонізації та величину молекулярної маси цієї ПЧАСМ.

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 (рис. 4.3-4.4) показали, що з підвищенням температури значення в'язкості полімеру знижується, а положення максимуму при зниженні температури зміщується в область малих концентрацій (діапазон від 0,001 г/дл до 0,0005 г/дл).

На рис. 4.3-4.4 видно, що при відносно невеликих концентраціях ПЧАСМ значення в'язкості монотонно знижуються з підвищенням температури. Наявність температурної залежності приведеної в'язкості свідчить, що конформаційний стан макромолекули полімеру залежить від температури. При

дуже малих концентраціях 0,009 г/дл і 0,012 г/дл спостерігається мінімум при температурі 55⁰С і максимум при 35⁰С.

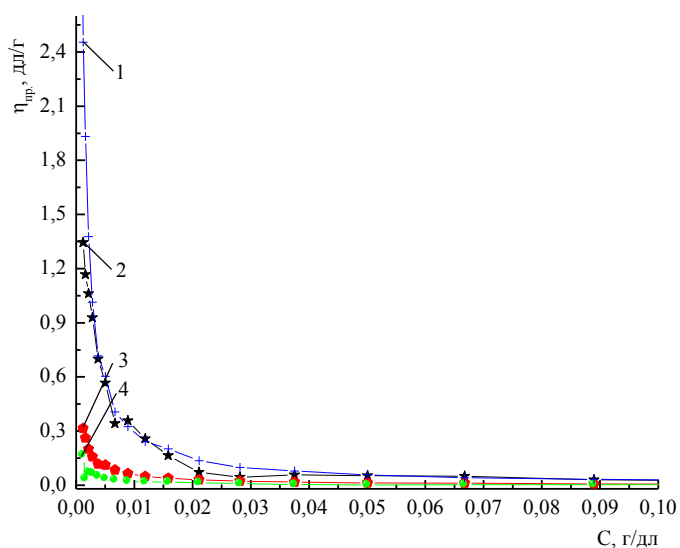


Рисунок 4.3 – Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{\text{пр}}$) ПЧАСМ (С-6-9) у водних розчинах при різних температурах: 1 – 25⁰С; 2 – 35⁰С; 3 – 45⁰С; 4 – 55⁰С

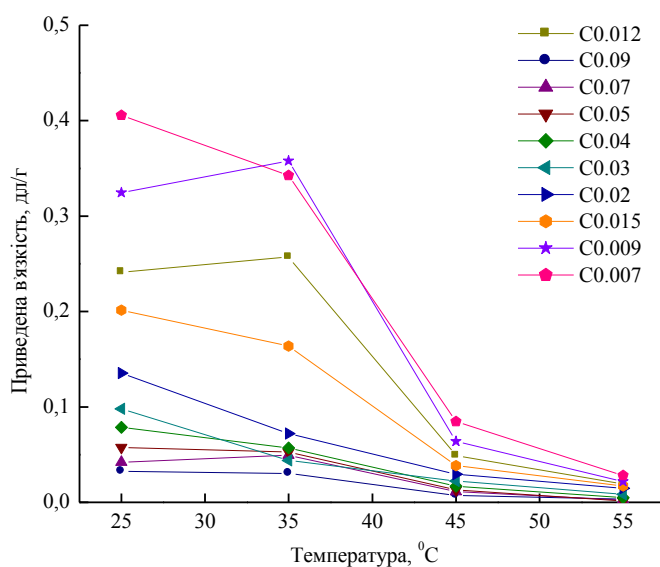


Рисунок 4.4 – Температурна залежність приведеної в'язкості водних розчинів ПЧАСМ (С-6-9) при різних концентраціях полімера, г/дл

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 [119].

На рис. 4.5-4.6 наведена залежність приведеної в'язкості розчинів ПЧАСМ від складу суміші вода–етанол. Виявлено, що зі збільшенням вмісту етанолу до 30-50 об.% в суміші вода–етанол значення приведеної в'язкості ПЧАСМ (С-6-9) знижуються. При цьому залежність приведеної в'язкості ПЧАСМ (С-6-9) від складу вода–етанол характеризується наявністю мінімуму при співвідношенні 50:50 об.%. В області вмісту етанолу у суміші вода–етанол більш 70 об.% в'язкість ПЧАСМ (С-6-9) має найменші значення. А в етанолі значення приведеної в'язкості ПЧАСМ (С-6-9) збільшуються.

Залежність приведеної в'язкості розчинів ПЧАСМ від складу водно-етанольній суміші доволі складна (рис. 4.6). Так, для всіх концентрацій ПЧАСМ С-6-9 залежність приведеної в'язкості від складу вода–етанол характеризується наявністю мінімуму. Це пов'язано з пригніченням дисоціації іоногенних груп при додаванні етанолу до водного розчину ПЧАСМ, поліпшенням якості розчинника щодо молекул ПЧАСМ і посиленням взаємодії зарядів макроіонів у середовищі з нижчою діелектричною постійною.

При дуже малих концентраціях ПЧАСМ (менше 0,01 г/дл) у воді спостерігається максимум приведеної в'язкості цих полімерів. Таким чином, на кривих залежностей приведеної в'язкості ПЧАСМ (рис. 4.6) для малих концентрацій цих полімерів спостерігаються екстремуми, а для концентрацій ПЧАСМ більше 0,01 г/дл зі збільшенням вмісту етанолу в суміші вода–етанол відбувається зменшення їх приведеної в'язкості. Для всіх концентрацій

ПЧАСМ закономірності поведінки полімеру у водно-етанольному розчиннику цілком ідентичні.

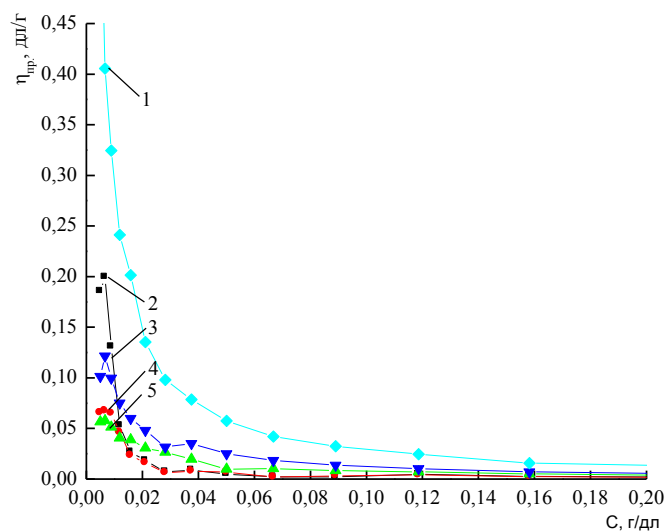


Рисунок 4.5 – Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{\text{пр}}$) водно-етанольних розчинів ПЧАСМ (С-6-9) (при концентрації, об.%): 1 – вода (100); 2 – етанол (100); 3 – вода-етанол (70:30); 4 – вода-етанол (30:70); 5 – вода-етанол (50:50)

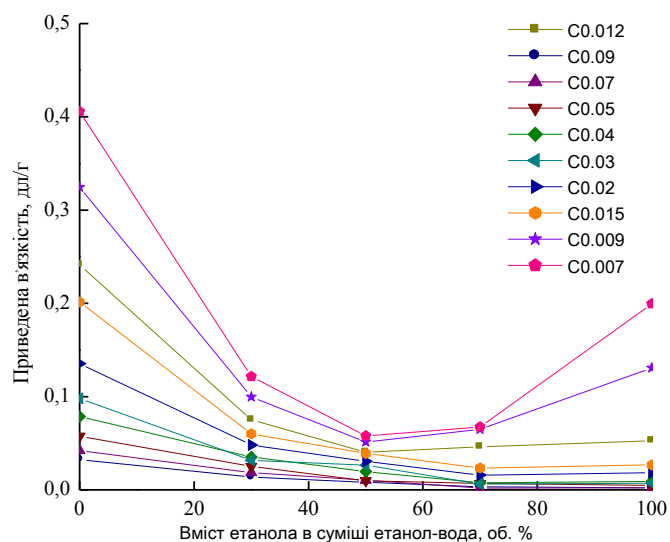


Рисунок 4.6 – Залежність приведеної в'язкості в водно-етанольних розчинах ПЧАСМ (С-6-9) від складу розчинника для концентрацій полімеру, г/дЛ

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 розчинником.

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

4.3 Термічна стабільність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

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, а також морфоліну та ТА на його основі.

Найчастіше поведінку сполук характеризують хімічною стійкістю при нагріванні – термостійкістю [286]. Термічному аналізу піддавали зразки ІРМ. Результати стійкості до термоокислювальної деструкції досліджуваних ІРМ наведено у табл. 4.5-4.7.

На рис. 4.7 наведено результати досліджень термостійкості морфоліну, ТА на основі морфоліну та етиленхлоргідрину – вихідних реагентів для синтезу ЧАС, ЧАС на основі вищезгаданого ТА та бутил бромистого.

Інтенсивна деструкція як для морфоліну, так і для ТА, супроводжується значною втратою маси, починається при температурі 100⁰С (морфолін) та 138⁰С (ТА) і відповідає температурам початку кипіння. При цьому для ЧАС

фіксується автокаталітична течія процесу деструкції, а для морфоліну, ТА – процес випаровування.

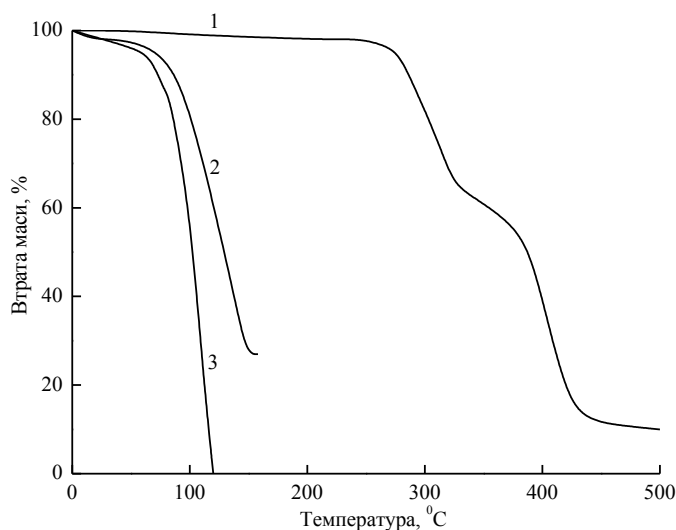


Рисунок 4.7 – Динамічний термогравіметричний аналіз четвертинної амонієвої солі (1), третинного аміну (2) та морфоліну (3)

Виявлено, що контури всіх кривих "втрата маси – температура" ІРМ аналогічні характеру кривої 1, рис. 4.7, тобто розкладання відбувається аналогічним чином (схожий механізм і характер деструкції), крім того, такий характер кривих свідчить про складність процесів термоокислювальної деструкції при динамічному нагріванні зразків в атмосфері повітря.

У температурному діапазоні до 180-450°C спостерігається автокаталітичний перебіг процесу деструкції. У цьому діапазоні температур найкраще виражена різниця в поведінці досліджуваних ІРМ. При температурах вище вказаного діапазону для ІРМ втрата маси сповільнюється і не змінюється аж до 590°C, тобто процеси деструкції припиняються. Так, на завершальній стадії термоокислювальної деструкції спостерігається ідентична поведінка для всіх досліджуваних ІРМ. На завершальній стадії процесу термоокислювальної деструкції ІРМ розкладаються не повністю – утворюють масовий залишок.

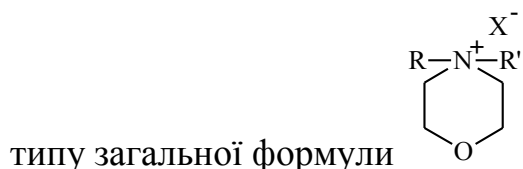
За зсувом кривої 1 відносно кривих 2 і 3 (рис. 4.7) термостійкість ЧАС підвищується порівняно з вихідними реагентами. Підвищення термостійкості ЧАС супроводжується збільшенням енергії активації на стадії

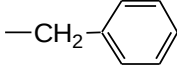
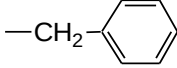
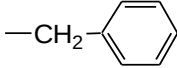
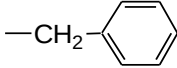
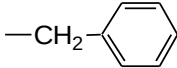
автокаталітичного процесу розкладання: для морфоліну вона складає 2,59 кДж/моль, ТА – 6,69 кДж/моль, ЧАС – 14,53 кДж/моль (в області максимуму екзотермічного ефекту).

Але на останній стадії процесу термоокислювальної деструкції спостерігаються наступні результати. Морфолін повністю випаровується при температурі 120⁰С. При цьому поведінка ТА аналогічна ЧАС: втрати маси сповільнюються й не змінюються. Утворюючи таким чином масовий залишок, який для ТА при 160⁰С складає 27%, а для ЧАС в діапазоні температур 425-500⁰С – 10%.

Необхідно зазначити, що кватернізація третинного атома Нітрогену у ТА позитивно впливає як на фізико-хімічні властивості ЧАС, так і на термоокислювальну деструкцію цих сполук. Таким чином, солі морфолінію, як і інші сполуки четвертинного амонію термостабільні. Так, синтезовані МДІР (табл. 4.5-4.6) є термічно стабільними до 106-280⁰С.

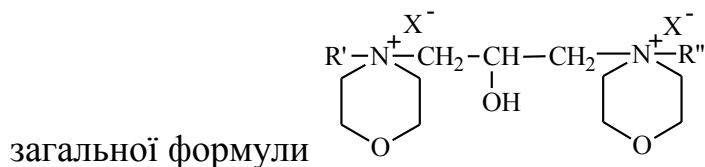
Таблиця 4.5 – Термічна стійкість мономерних іонних рідин іоненового



Шифр сполуки	R'	R	X	Молекулярна маса	T _p , °C	Залишок, % мас. при 400 ⁰ С
C-2-1***		—CH ₂ —CH ₂ —OH	H ₂ PO ₄	320	187	2
C-2-1**		—CH ₂ —CH ₂ —OH	BF ₄	309	190	17
C-2-1****		—CH ₂ —CH ₂ —OH	NO ₃	285	200	4
C-2-1*		—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	350	210	7
C-2-1		—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	258	230	5
C-4-4****	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	NO ₃	230	238	6
C-4-4*	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	I	305	257	9
C-4-5»	—CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	221	269	2
C-4-3»	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	264	278	5
C-4-4»	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	258	278	5

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 біс функціональних ІР приводить до значного зменшення термостійкості.

Таблиця 4.6 – Термічна стійкість димерних іонних рідин іоненового типу

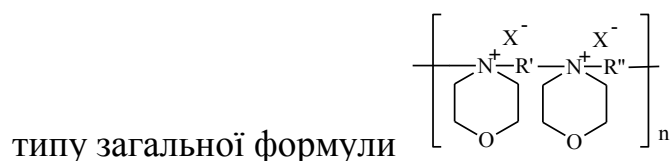


Шифр сполуки	R'	R	X	Молеку- лярна маса	T _p , °C	Залишок, % мас. при 400°C
C-20-1-2**		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	575	106	7
C-20-1-2***		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	565	110	17
C-20-1-2****		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	NO_3	341	111	5
C-20-1-2*		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	605	122	6
C-20-1-2		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	438	127	2
C-20-4-3	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Br	488	133	16
C-20-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H_2PO_4	474	140	6
C-20-4****	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	NO_3	330	163	6
C-20-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	472	183	5

Температура початку розкладання синтезованих ПІР складає 150-330°C (табл. 4.7). Виявлено переважну залежність термостійкості ПІР від природи їх катіонної частини макромолекули полімеру. Аналіз результатів термічної стабільності ПІР свідчить, що збільшення довжини ланцюга між атомами четвертинного Нітрогену у макромолекулі полімеру приводить до зниження

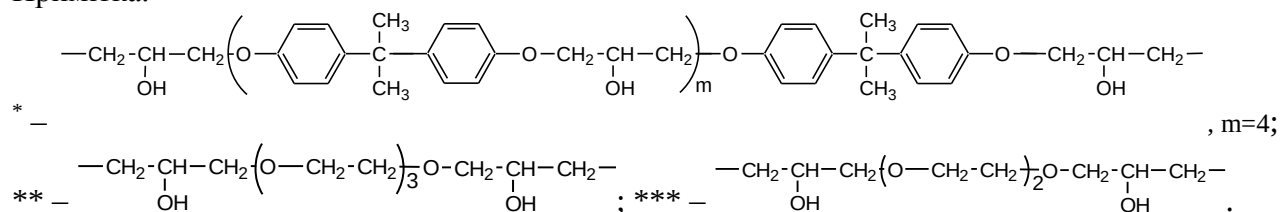
термостійкості зразків ІР. ПІР з радикалом алкілароматичної будови мають температури початку розкладання 150-280⁰С. Більш термостійкими є ПІР з радикалом аліфатичної будови. Їх температури розкладання складають 280-330⁰С. Тобто, наявність радикалу алкілароматичної будови у макромолекулі приводить до зниження термостійкості зразків ПІР.

Таблиця 4.7 – Термічна стійкість полімерних іонних рідин іоненового



Шифр сполуки	R'	R''	X	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г	T _p , °C
C-6-7	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	*	Cl	4,20	200
C-7-6	*	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	Cl	2,15	280
C-8-7	***	*	Cl	4,34	200
C-7-8	*	***	Cl	3,63	230
C-10-7	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	*	Cl	4,64	185
C-7-10	*	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	8,58	150
C-6-8	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	***	Cl	3,50	305
C-6-9	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	**	Cl	6,40	290
C-8-6	***	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	Cl	3,95	305
C-9-6	**	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	Cl	3,78	330
C-10-8	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	***	Cl	4,03	305
C-10-9	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	**	Cl	6,67	285
C-1-13	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Cl	2,42	300
C-13-1	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ OH	Cl	1,46	300
C-8-10	***	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	10,23	280
C-9-10	**	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	9,15	280

Примітка.



Наведені результати досліджень стійкості до термоокислювальної деструкції ІРМ, ймовірно, обумовлено окислювальними процесами в системі (рис. 4.8). Так, початок термоокислювальної деструкції ІРМ характеризується наявністю ендотермічного ефекту (зниженням частки окислювальних реакцій в тепловому ефекті) в області температур переходу до автокаталітичного розкладання досліджуваних зразків. Стадія автокаталітичного процесу деструкції ІРМ протікає з витратою енергії, яка підтверджується екзотермічним ефектом, тобто підвищенням частки окислювальних реакцій в тепловому ефекті. Друга стадія процесу термоокислювальної деструкції характеризується екстремумами теплових ефектів. Необхідно зазначити, що спостерігається аналогічна залежність енергії активації від природи радикалів біля атому Нітрогену молекули ІРМ, як і у ряді термостійкості досліджуваних ІРМ. Стадія завершення деструкції досліджуваного зразка обумовлена завершенням процесів окислення в системах, що підтверджується аналогічно початковій фазі автокаталітичного процесу ендотермічним ефектом. Теплові ефекти, які супроводжують основні стадії процесу термоокислювальної деструкції, підтверджуються величиною енергії активації.

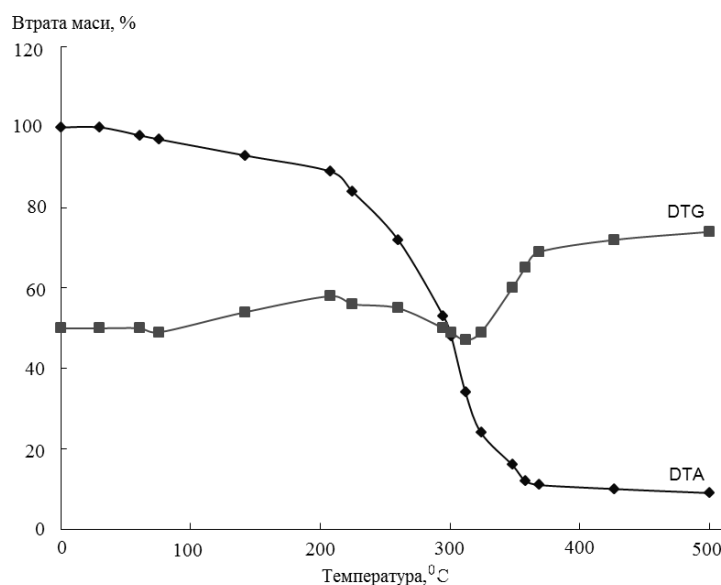


Рисунок 4.8 — Диференційно-термічний (DTA) та диференціальний термогравіметричний (DTG) аналізів четвертинної амонієвої солі

Фізико-хімічні властивості нових ІРМ охарактеризовані не лише густиною, термогравіметричним аналізом, а й диференційно-скануючою калориметрією (ДСК). Результати термогравіметричного аналізу симбатні даним диференційно-скануючої калориметрії для всіх синтезованих ІРМ. Встановлено (табл. 4.1-4.3), що 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^- . Так, з табл. 4.2-4.3 видно, що природа нових МІРХ характеризується низькою температурою плавлення в діапазоні від -109°C до -89°C ; МІРБ – від -98°C до -85°C ; МІРЙ – від -92°C до -55°C ; МІРН – від -78°C до -50°C ; МІРТ – від -70°C до -58°C ; МІРФ – від -52°C до -35°C ; ДІРГ – від -135°C до -103°C ; ДІРЙ – від -97°C до -89°C ; ДІРН – від -98°C до -87°C ; ДІРТ – від -58°C до -28°C ; ДІРФ – від -56°C до -30°C . ДІР (табл. 4.3) плаваються при нижчій температурі у деяких випадках, ніж МІР (табл. 4.2).

Аналіз даних табл. 4.2 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.

При переході ІР від мономерної до полімерної природи термічна стійкість переважно залежить від природи катіонної частини макромолекули полімеру. Встановлено (табл. 4.1), 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 ППР різної будови можна пояснити зміною енергії міжмолекулярної взаємодії і вільного об'єму у системі.

4.4 Висновки

1. 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.

2. 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 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

РОЗДІЛ 5

ІОННА ПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ТА ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Синтезовано нові перспективні ІРМ з різною катіонною та аніонною частинами, що є термостабільними сполуками янтарного кольору, розчинними у воді, ацетоні, етанолі, ДМФА, ацетонітрилі та ін.

Залежно від катіонної частини поділяють ІР іоненового типу на основі: полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну; четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну; дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну.

Залежно від аніонної частини поділяють ІРМ з іонами: Cl^- , Br^- , Γ , BF_4^- , OH^- , H_2PO_4^- і NO_3^- .

Загальні структурні формули нових синтезованих ІРМ наведені на рис. 5.1.

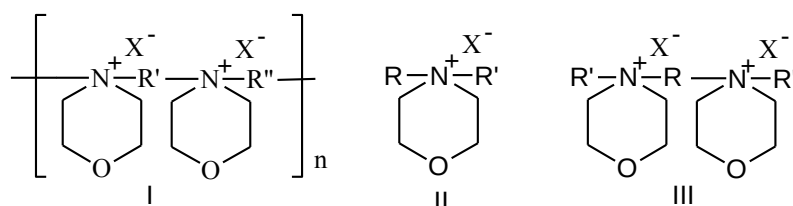


Рисунок 5.1 – Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі похідних морфоліну: I – полімерні четвертинні амонієві солі; II – четвертинні амонієві солі; III – дичетвертинні амонієві солі

У п'ятому розділі на підставі джерел [379-381, 386-391, 394-400, 409-411, 413-417, 419, 420, 422-423, 425-428, 430, 431, 433, 434, 436, 438, 440, 441, 443, 445, 446, 448, 452, 459, 460] вперше розглянуті результати системних

досліджень впливу структури нових ІРМ (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 питому та молярну іонну провідність. 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. Наведені результати кондуктометричного аналізу водних і органічних розчинів одержаних ІРМ. Знайдено залежності в'язкості від концентрації ПІР у розчинах.

5.1 Вплив температури і будови іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність

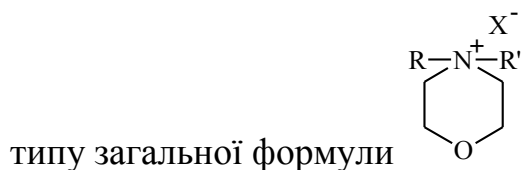
Раніше показано, що іонна провідність ІР обумовлена рухливістю аніонів, яка залежить від розміру іону, міжіонної взаємодії, тощо. Збільшення іонної провідності зі зменшенням розміру аніона відповідає правилу Вальдена-Писаржевського [27]. Сучасними роботами показано, що неможливо встановити загальні закономірності (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 певної будови ІР.

Результати дослідження питомої іонної провідності нових МДІР наведено на рис. 5.2-5.4, в табл. 5.1-5.3. Встановлено, що при температурі 20°C найбільша іонна провідність МІРХ складає 5,89 мСм·см⁻¹; МІРБ – 2,41 мСм·см⁻¹; МІРЙ – 0,94 мСм·см⁻¹; МІРН – 0,27 мСм·см⁻¹; МІРТ – 0,13 мСм·см⁻¹; МІРФ – 0,01 мСм·см⁻¹; ДІРХ – 5,90 мСм·см⁻¹; ДІРБ – 51,81 мСм·см⁻¹; ДІРЙ – 0,48 мСм·см⁻¹; ДІРН – 1,28 мСм·см⁻¹; ДІРТ – 83,35 мСм·см⁻¹; ДІРФ – 59,34 мСм·см⁻¹.

З даних таблиць 5.1-5.2 видно, що синтезовані мономерні та димерні ІР іоненового типу, як і інші низькомолекулярні електроліти, мають високу іонну провідність, природа якої обумовлена будовою їх катіонної та аніонної частини, від яких, як показано вище, залежить температура плавлення, термічна стабільність, в'язкість, а також гідрофобність або гідрофільність ІР. Отже, шляхом добору пари катіон – аніон можливо варіювати властивості ІР.

З метою прогнозування синтезу ПІР із заданою високою іонною провідністю у широкому діапазоні температур (15–50⁰С) у роботі було досліджено закономірності між іонною провідністю та температурою, природою різних замісників при четвертинному атомі Нітрогену, гідрофобністю катіонної та аніонної частин МІР.

Таблиця 5.1 – Іонна провідність мономерних іонних рідин іоненового

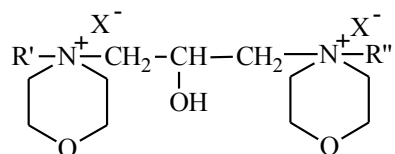


Шифр сполуки	R'	R	X	Питома іонна провідність (σ), $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 20 ⁰ С	Молярна іонна провідність (λ), $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$ при 20 ⁰ С
1	2	3	4	5	6
C-2-2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	$0,238\cdot 10^{-2}$	$0,048\cdot 10^{-2}$
C-2-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	$0,502\cdot 10^{-2}$	$0,095\cdot 10^{-2}$
C-2-1	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	$0,111\cdot 10^{-2}$	$0,028\cdot 10^{-2}$
C-1-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	$0,589\cdot 10^{-2}$	$0,136\cdot 10^{-2}$
C-1-5	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	$0,249\cdot 10^{-2}$	$0,058\cdot 10^{-2}$
C-1-3	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	$0,055\cdot 10^{-2}$	$0,015\cdot 10^{-2}$
C-4-5»	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	$0,042\cdot 10^{-2}$	$0,008\cdot 10^{-2}$
C-4-2»	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	$0,241\cdot 10^{-2}$	$0,045\cdot 10^{-2}$
C-4-3»	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	$0,640\cdot 10^{-3}$	$0,130\cdot 10^{-3}$
C-3-1»	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Br	$0,480\cdot 10^{-3}$	$0,030\cdot 10^{-3}$

1	2	3	4	5	6
C-2-2*	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	$0,480 \cdot 10^{-3}$	$0,190 \cdot 10^{-3}$
C-2-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	$0,350 \cdot 10^{-3}$	$0,097 \cdot 10^{-3}$
C-2-1*	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	$0,140 \cdot 10^{-3}$	$0,048 \cdot 10^{-3}$
C-4-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	I	$0,440 \cdot 10^{-3}$	$0,123 \cdot 10^{-3}$
C-1-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	I	$0,850 \cdot 10^{-3}$	$0,318 \cdot 10^{-3}$
C-3-1*	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	I	$0,100 \cdot 10^{-4}$	$0,036 \cdot 10^{-4}$
C-4-4****	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	NO_3	$0,186 \cdot 10^{-3}$	$0,050 \cdot 10^{-3}$
C-2-4****	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	NO_3	$0,269 \cdot 10^{-3}$	$0,080 \cdot 10^{-3}$
C-2-2**	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	$0,270 \cdot 10^{-4}$	$0,007 \cdot 10^{-6}$
C-2-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	$0,890 \cdot 10^{-4}$	$0,023 \cdot 10^{-6}$
C-2-1**	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	$0,360 \cdot 10^{-4}$	$0,011 \cdot 10^{-6}$
C-1-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	BF_4	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$0,041 \cdot 10^{-6}$
C-2-2***	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	$0,100 \cdot 10^{-4}$	$0,003 \cdot 10^{-6}$
C-2-4***	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	$0,500 \cdot 10^{-5}$	$0,001 \cdot 10^{-6}$
C-1-4***	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	H_2PO_4	$0,020 \cdot 10^{-5}$	$0,001 \cdot 10^{-7}$

Примітка. » – МІР з аніоном броміду; * – МІР з аніоном йоду; ** – МІР з аніоном тетрафторборату; *** – МІР з аніоном фосфату; **** – МІР з аніоном нітрату; ОН – МІР з гідроксил-аніоном.

Таблиця 5.2 – Іонна провідність димерних іонних рідин іоненового типу загальної формули



Шифр сполуки	R'	R''	X	Питома іонна провідність (σ), $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C	Молярна іонна провідність (λ), $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ при 20°C
1	2	3	4	5	6
C-20-1	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	$0,590 \cdot 10^{-2}$	$0,261 \cdot 10^1$
C-20-2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	$0,131 \cdot 10^{-1}$	$0,610 \cdot 10^1$

1	2	3	4	5	6
C-20-1-2	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Cl	$0,412 \cdot 10^{-1}$	$0,850 \cdot 10^1$
C-20-3	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	Br	$0,124 \cdot 10^{-1}$	$0,554 \cdot 10^1$
C-20-4	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	Br	$0,518 \cdot 10^{-1}$	$0,169 \cdot 10^2$
C-20-4-3	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	Br	$0,165 \cdot 10^{-1}$	$0,484 \cdot 10^1$
C-20-1*	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	I	$0,410 \cdot 10^{-3}$	$0,019 \cdot 10^1$
C-20-2*	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	I	$0,940 \cdot 10^{-3}$	$0,284 \cdot 10^3$
C-20-3*	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	I	$0,140 \cdot 10^{-3}$	$0,700 \cdot 10^{-1}$
C-20-3****	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	NO ₃	$0,102 \cdot 10^{-2}$	$4,693 \cdot 10^{-1}$
C-20-2****	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	NO ₃	$0,790 \cdot 10^{-3}$	$3,724 \cdot 10^{-1}$
C-20-1-2****	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	NO ₃	$0,128 \cdot 10^{-2}$	$5,212 \cdot 10^{-1}$
C-20-4****	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	NO ₃	$0,110 \cdot 10^{-3}$	$0,453 \cdot 10^{-1}$
C-20-4-3****	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	NO ₃	$0,560 \cdot 10^{-3}$	$2,885 \cdot 10^{-1}$
C-20-1***	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	BF ₄	$0,186 \cdot 10^{-4}$	$0,068 \cdot 10^{-4}$
C-20-2***	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	BF ₄	$0,834 \cdot 10^{-4}$	$0,332 \cdot 10^{-4}$
C-20-3**	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	H ₂ PO ₄	$0,549 \cdot 10^{-4}$	$0,204 \cdot 10^{-4}$
C-20-2**	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	H ₂ PO ₄	$0,593 \cdot 10^{-4}$	$0,207 \cdot 10^{-4}$
C-20-1-2**	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	H ₂ PO ₄	$0,234 \cdot 10^{-4}$	$0,921 \cdot 10^{-5}$
C-20-1**	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	H ₂ PO ₄	$0,120 \cdot 10^{-6}$	$0,060 \cdot 10^{-6}$
C-20-4**	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	H ₂ PO ₄	$0,536 \cdot 10^{-4}$	$0,182 \cdot 10^{-4}$
C-20-4-3**	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	$\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	H ₂ PO ₄	$0,015 \cdot 10^{-5}$	$0,005 \cdot 10^{-5}$

Примітка. * – ДІР з аніоном йоду; ** – ДІР з аніоном фосфату; *** – ДІР з аніоном тетрафторборату; **** – ДІР з аніоном нітрату; ОН – ДІР з гідроксил-аніоном.

Вплив типу аніонної частини МДІР на їх іонну провідність. Іонна провідність МДІР тісно пов'язана з температурою плавлення: питома провідність синхронно зменшується із зростанням температури плавлення. Наприклад, зниження температури плавлення МІР С-2-4 від -43°C до -107°C приводить до зростання питомої провідності від $0,50 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до

$0,50 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ МІР (рис. 5.2). Встановлені вперше кореляційні залежності між цими параметрами:

$$\text{МІР С-2-4 } (\sigma = -0,919 \cdot 10^{-4} T_{\text{пл}} - 55,3, r = -0,894); \quad (5.1)$$

$$\text{МІР С-1-1 } (\sigma = -0,396 \cdot 10^{-4} T_{\text{пл}} - 21,9, r = -0,946); \quad (5.2)$$

$$\text{ДІР С-20-1-2 } (\sigma = -0,340 \cdot 10^{-3} T_{\text{пл}} - 15,5, r = -0,760); \quad (5.3)$$

$$\text{ДІР С-20-2 } (\sigma = -0,120 \cdot 10^{-4} T_{\text{пл}} - 4,1, r = -0,984). \quad (5.4)$$

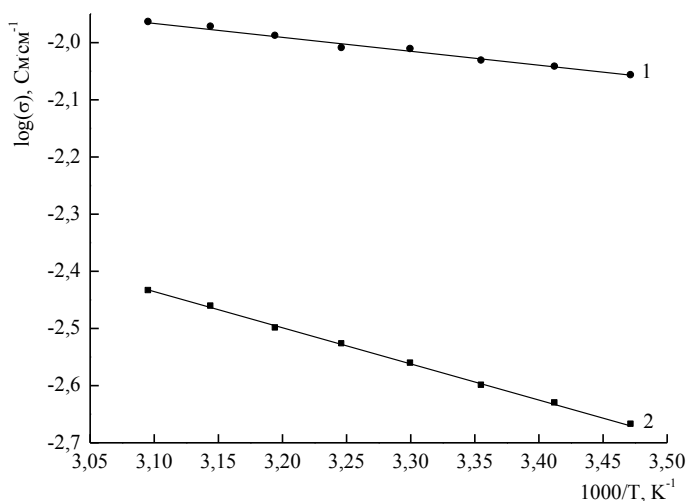
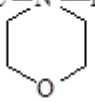
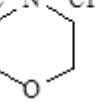
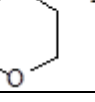
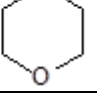
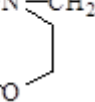
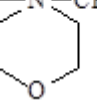


Рисунок 5.2 – Температурна ($1000/T$) залежність іонної провідності ($\log \sigma$) МІР однакової будови та з різними аніонами: 1 – С-2-4; 2 – С-4-2»

У всіх випадках збільшення розміру аніону приводить до зменшення питомої провідності МДІР, що пов'язано із затрудненням руху носіїв заряду [199]. Показано, що введення аніону йоду замість аніонів хлору, бром у МІРГ приводить до зменшення іонної провідності на один порядок (табл. 5.1, табл. 5.3). Так, іонна провідність (при температурі 20°C) С-2-1 (з аніоном хлору) складає $0,11 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-1* (з аніоном йоду) – $0,14 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-2-2 (з аніоном хлору) складає $0,24 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-2* (з аніоном йоду) – $0,48 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-2-4 (з аніоном хлору) складає $0,50 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, С-4-2» (з аніоном бром) складає $0,24 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-4* (з аніоном йоду) – $0,35 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна

провідність С-1-4 (з аніоном хлору) складає $0,59 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-1-4* (з аніоном йоду) – $0,85 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблиця 5.3 – 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	$0,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  	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	$0,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{X}^--\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  	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	$5,9 \cdot 10^{-5}$

Аналогічна залежність спостерігається і для ДІРХ, ДІРБ, ДІРЙ. (табл. 5.2-5.3). Так, іонна провідність С-20-3 (з аніоном бромиду) при температурі 20°C складає $0,12 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-3* (з аніоном йоду) – $0,14 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-1 та С-20-2 (з аніоном хлору) при температурі 20°C складає $0,59 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та $0,13 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ відповідно, а для С-20-1* та С-20-2* (з аніоном йоду) – $0,41 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та $0,94 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, відповідно.

Встановлено, що перехід від сферичної (Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, H₂PO₄⁻) до планарної (NO₃⁻) структури аніону не приводить до порушення виявлених залежностей: із зростанням ковалентного радіусу аніону іонна провідність МДІР зменшується.

Так, заміна аніонів хлору в МДІР на аніони тетрафторборату або фосфату дає зменшення іонної провідності на один-чотири порядків

(табл. 5.1-5.3). При цьому іонна провідність МДІР з аніоном тетрафторборату значно вища, ніж у МДІР з аніоном фосфату. Так, іонна провідність (при температурі 20°C) С-2-1 (з аніоном хлору) складає $0,11 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-1** (з аніоном тетрафторборату) – $0,36 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-2-2 (з аніоном хлору) складає $0,24 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-2** (з аніоном тетрафторборату) – $0,27 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та С-2-2*** (з аніоном фосфату) – $0,10 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-2-4 (з аніоном хлору) складає $0,50 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-4** (з аніоном тетрафторборату) – $0,89 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та С-2-4*** (з аніоном фосфату) – $0,50 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-1-4 (з аніоном хлору) складає $0,59 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-1-4** (з аніоном тетрафторборату) – $0,14 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та С-1-4*** (з аніоном фосфату) – $0,02 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-1 (з аніоном хлору) складає $0,59 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-1** (з аніоном фосфату) – $0,12 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та С-20-1*** (з аніоном тетрафторборату) – $0,19 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; С-20-2 (з аніоном хлору) складає $0,13 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-2** (з аніоном фосфату) – $0,59 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та С-20-2*** (з аніоном тетрафторборату) – $0,83 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; С-20-4 (з аніоном бромиду) складає $0,52 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-4** (з аніоном фосфату) – $0,54 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-3 (з аніоном бромиду) складає $0,12 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-3* (з аніоном фосфату) – $0,55 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Аналогічну залежність описано в роботі [325].

Щодо заміни аніонів галогену в МІР на нітрат-аніон спричиняє зменшення іонної провідності на один порядок, а у випадку в ДІР – на один-два порядки (табл. 5.1-5.3). Наприклад, іонна провідність С-4-2» (з аніоном бромиду) при температурі 20°C складає $0,24 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-2-4**** (з аніоном нітрату) – $0,27 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-2 (з аніоном хлору) складає $0,13 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-2**** (з аніоном нітрату) – $0,79 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-4 (з аніоном бромиду) складає $0,52 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-4**** (з аніоном нітрату) – $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-3 (з аніоном бромиду) складає $0,12 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-3**** (з аніоном

нітрату) – $0,10 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-1-2 (з аніоном хлору) складає $0,41 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-1-2**** (з аніоном нітрату) – $0,13 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; іонна провідність С-20-4-3 (з аніоном бромиду) складає $0,16 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для С-20-4-3**** (з аніоном нітрату) – $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. При цьому іонна провідність МДІРН значно вища (на один-два порядки), ніж у раніше відомих МДІРФ та МДІРТ.

Тобто іонна провідність МІР критичним чином залежить від радіусу аніону (табл. 5.3) і корелює з ним. Так, кореляційні рівняння мають вигляд:

$$\text{МІР С-2-4 } (\sigma = -403,554 \cdot 10^{-4} R + 111,1, r = -0,841); \quad (5.5)$$

$$\text{МІР С-1-1 } (\sigma = -161,743 \cdot 10^{-4} R + 46,1, r = -0,942); \quad (5.6)$$

$$\text{ДІР С-20-1-2 } (\sigma = -369,143 \cdot 10^{-3} R + 103,7, r = -0,943); \quad (5.7)$$

$$\text{ДІР С-20-2 } (\sigma = -89,233 \cdot 10^{-4} R + 27,2, r = -0,935). \quad (5.8)$$

Вперше встановлено взаємозв'язок між радіусом аніону та температурою плавлення МДІР (табл. 5.3). Зменшення розміру аніону приводить до зниження температури плавлення МДІР. Відповідні кореляційні рівняння мають вигляд:

$$\text{МІР С-2-4 } (T_{\text{пл}} = 497,912 R - 194,3, r = 0,957); \quad (5.9)$$

$$\text{МІР С-1-1 } (T_{\text{пл}} = 409,470 R - 172,1, r = 0,999); \quad (5.10)$$

$$\text{ДІР С-20-1-2 } (T_{\text{пл}} = 817,192 R - 285,4, r = 0,933); \quad (5.11)$$

$$\text{ДІР С-20-2 } (T_{\text{пл}} = 743,351 R - 260,5, r = 0,949). \quad (5.12)$$

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

У роботі [315, 322] описано закономірність переваги аніона для синтезу ІР з високою іонною провідністю. Іонну провідність та електрохімічну стабільність ІР обумовлено рухливістю їх аніонів, розміром іона, міжіонною взаємодією тощо [2, 323].

Вплив кількості четвертинних амонієвих груп у МДІР. Перехід від МІР до ДІР приводить до зменшення іонної провідності на один порядок (табл. 5.3),

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.

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.

Вплив однакових та неоднакових замісників біля четвертинного атома Нітрогену МДІР на їх іонну провідність (табл. 5.1-5.3). Про значний вплив катіонної органічної частини ІР на їх іонну провідність також йдеться в роботі [15, 312, 314]. 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. 5.3) є необхідним для кожної нової ІР.

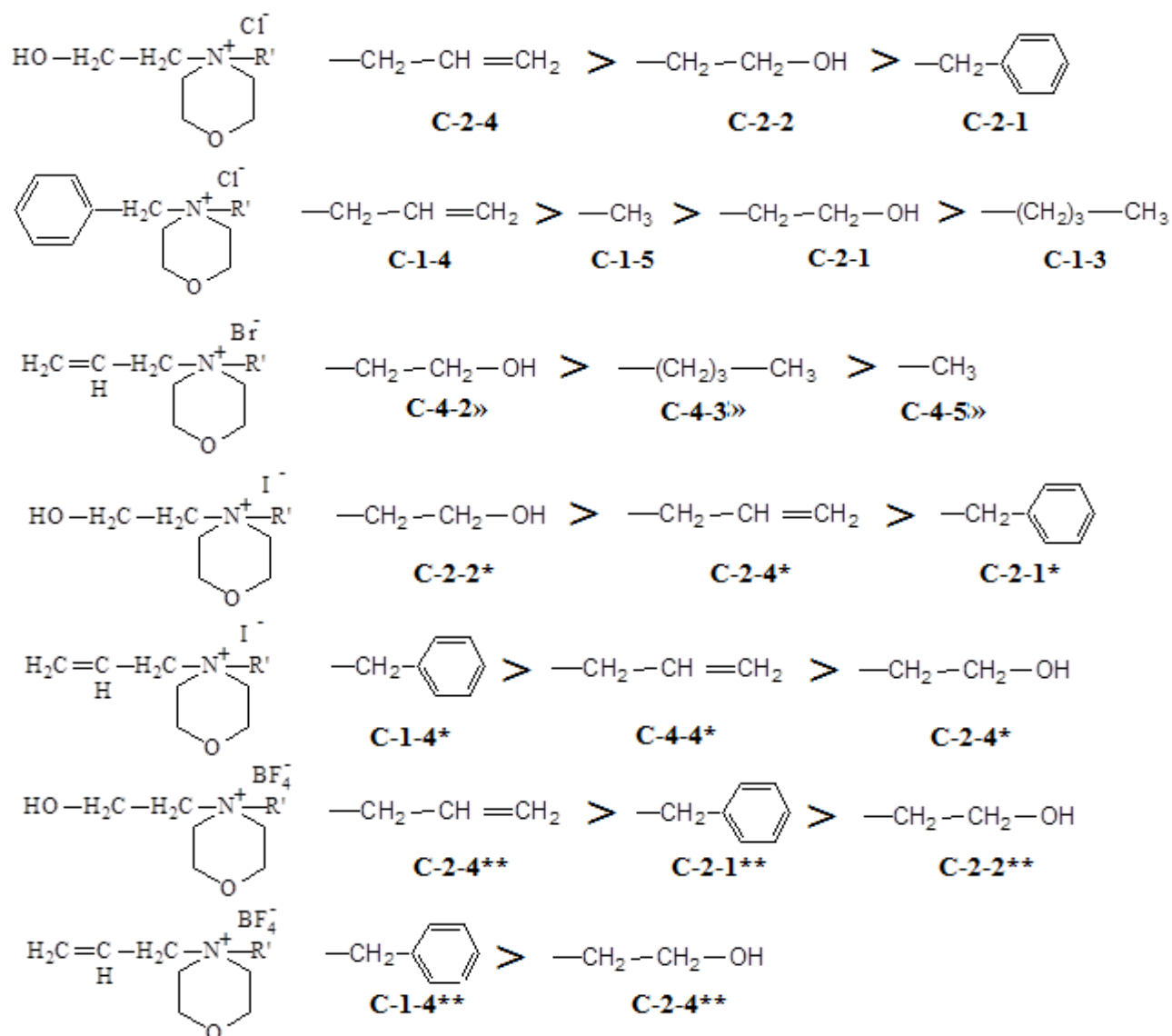
Показано, що МДІРХ з однаковими замісниками біля четвертинного атома Нітрогену, що містять гідроксильні групи, мають меншу провідність, ніж МДІРХ з неоднаковими замісниками біля четвертинного атома Нітрогену. Аналогічною є залежність іонної провідності МІРТ такої будови від однакових та неоднакових замісників біля четвертинного атома Нітрогену. При цьому для МІРЙ, МДІРФ, що містять гідроксильні групи, спостерігається протилежна залежність іонної провідності від однакових та неоднакових замісників біля четвертинного атома Нітрогену.

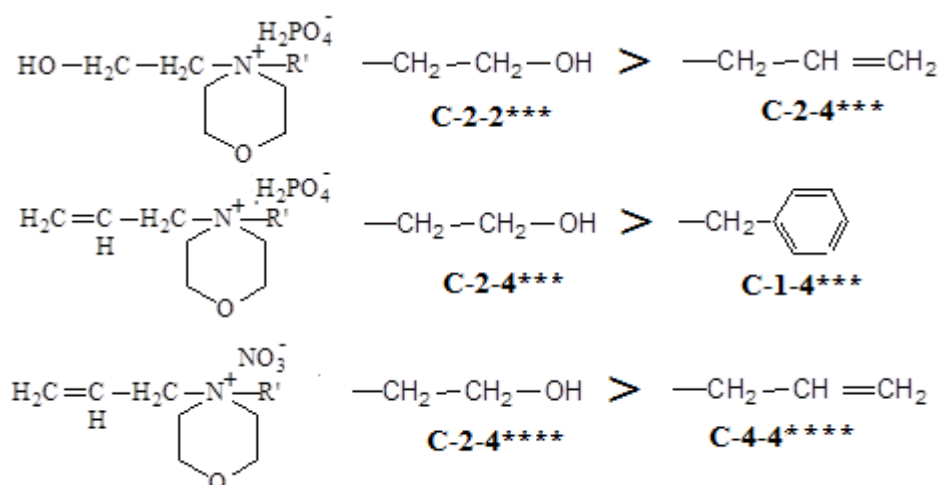
Для МІРЙ, МДІРН з однаковими замісниками біля четвертинного атома Нітрогену, що містять алільні групи, встановлено меншу іонну провідність, ніж МДІР з неоднаковими замісниками біля четвертинного атома Нітрогену, а для МІРЙ, ДІРБ, ДІРФ аналогічної будови навпаки – більшу іонну провідність.

Однак всі ці залежності повністю протилежні для алкілароматичних МДІР з неоднаковими замісниками біля четвертинного атома Нітрогену.

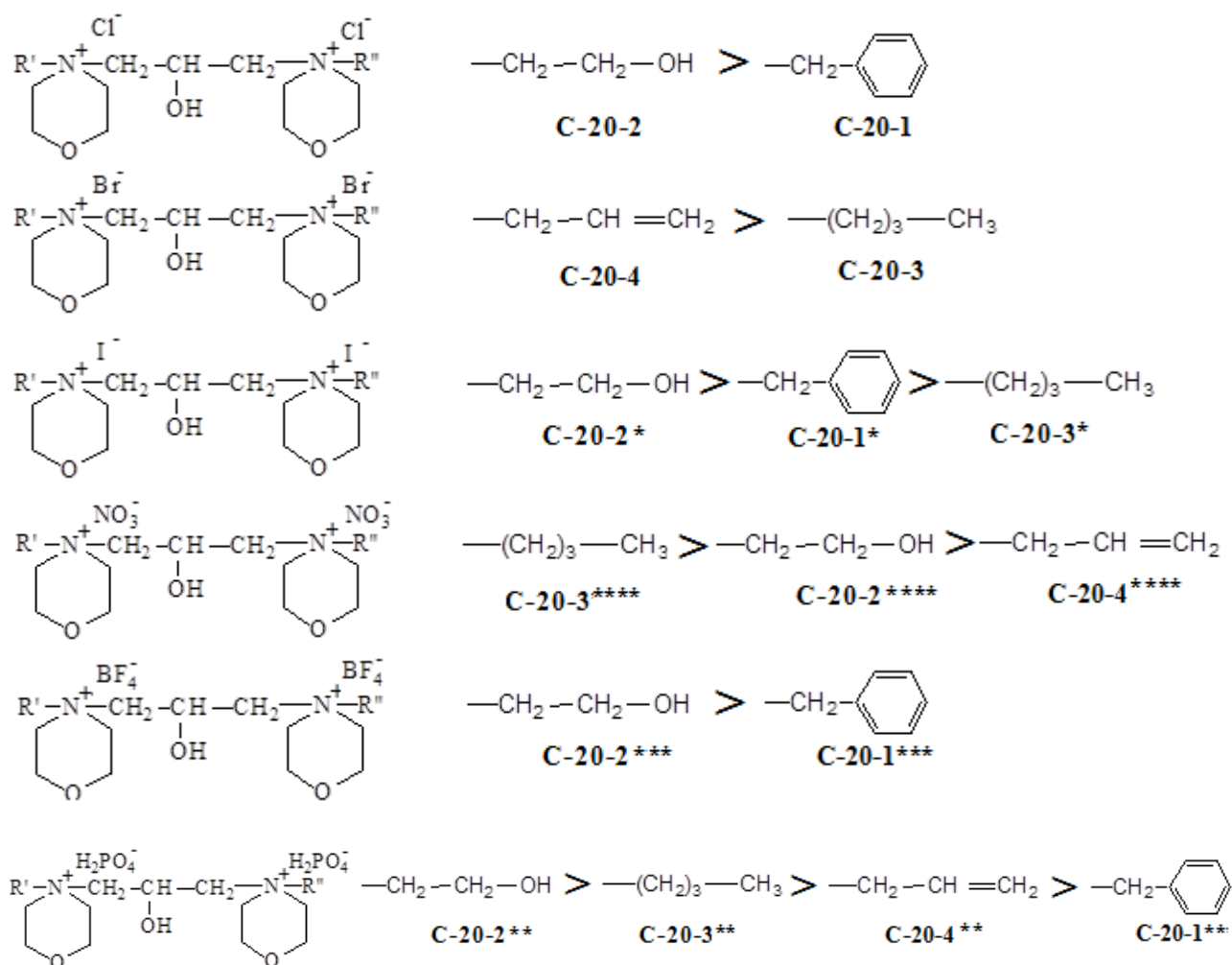
Узагальнення результатів дослідження дозволяє зробити висновок, що МДІР з радикалом гідрофільної природи при катіонному центрі мають меншу провідність, ніж МДІР з радикалом гідрофобної природи, що обумовлено, ймовірно, зростанням сольватації аніонів.

Вплив природи замісників при четвертинному атомі Нітрогену МДІР на їх іонну провідність. На підставі попередніх досліджень (табл. 5.1-5.3) у роботі проведено порівняльний аналіз та встановлено ряди залежностей іонної провідності від природи радикалів при катіонному центрі синтезованих МДІР, що лінійно зменшується в ряду наведеному на рис. 5.3 (а, б).





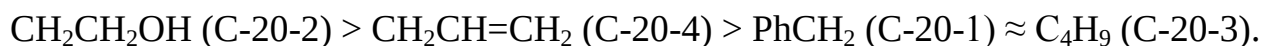
а



б

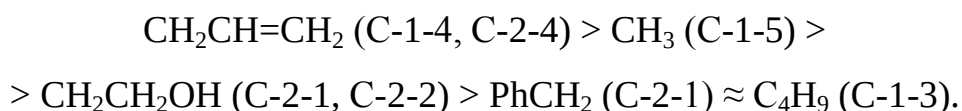
Рисунок 5.3 – Вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену іонних рідин іоненового типу (а – мономерних, б – димерних) на їх іонну провідність

Так, для ДІР можливо вибудувати наступний ряд:

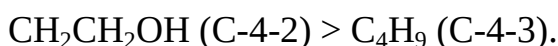


Вийнятком є ряд ДІРН, у якому спостерігається найбільша іонна провідність для N-бутилвмісного ДІР. Це, можливо, пов'язано з особливостями будови нітрат-аніону, що має три негативно заряджених атоми Оксигену.

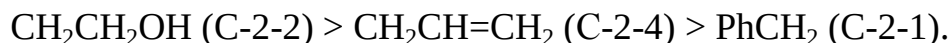
На відміну від ДІР детальний аналіз питомої провідності МІР від їх структури замісників при атомі Нітрогену, враховуючи багатоконпонентність системи, провести неможливо. Але деякі залежності все ж таки встановлені при виключенні з розгляду будови другого радикалу при четвертинному атомі Нітрогену. Питома провідність МІРХ, що мають найменший власний радіус, в цілому зменшується в ряду:



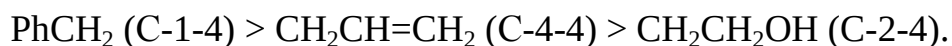
Зниження іонної провідності у випадку бутилвмісного і бензильного радикалу МІР, можливо, пов'язано зі збільшенням просторових затруднень. Аналогічна залежність простежується і для МІР з бромід-аніоном:



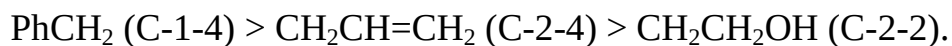
В цілому аналогічна залежність спостерігається для МІР, які містять сферичний аніон більшого розміру Γ^- :



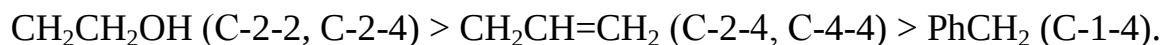
Введення алільного радикалу у МІРІ замість β -гідроксиетильного змінює залежність на протилежну:



Остання залежність спостерігається і для МІРТ:



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



Можна припустити, що явище впливу замісників при четвертинному атомі Нітрогену ІР на їх іонну провідність пояснюється відносною делокалізацією негативного заряду на аніоні, послабленням іон-іонних взаємодій складових іонів [16, 317] і розбіжностями між коефіцієнтами дифузії МДІР [15, 312, 314]. За результатами дослідження в роботі [16] виявлено, що таке явище обумовлено підвищенням активності катіону. У роботі [20] провідність визначають рухливістю катіона на прикладі дизаміщеного імідазолію.

Вплив температури на іонну провідність МДІР. Характер температурної залежності питомої іонної провідності синтезованих МДІР однаковий, тому результати вивчення наведено на прикладах МІРХ, МІРЙ, ДІРХ та ДІРБ (рис. 5.2, рис. 5.4-5.5).

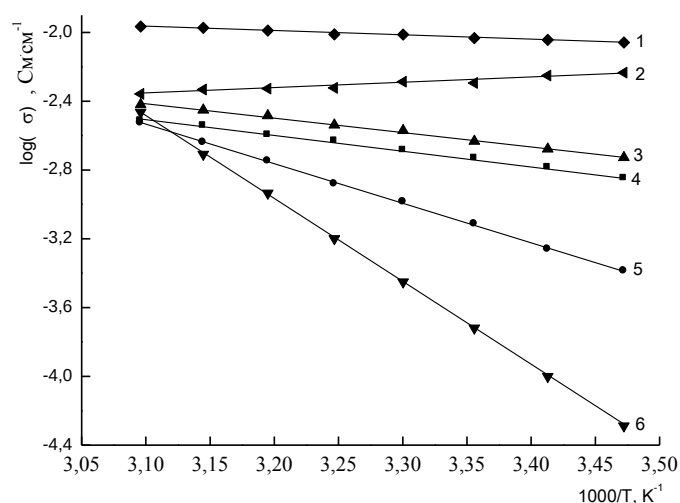


Рисунок 5.4 – Температурна (1000/T) залежність іонної провідності ($\log \sigma$) МІРХ: 1 – C-2-4; 2 – C-1-4; 3 – C-2-2; 4 – C-1-5; 5 – C-2-1; 6 – C-1-3

Показано, що питома провідність зростає зі збільшенням температури, що визвано, можливо, збільшенням швидкості руху іонів за рахунок зниження вязкості МДІР та зменшення сольватованості іонів [16]. Однак, для МІРХ (С-1-4), МІРЙ (С-2-1*), ДІРХ та ДІРБ – навпаки, можливо, через аномальну залежність в'язкості даної сполуки від температури, тобто через менш в'язкий стан цих ІР [199].

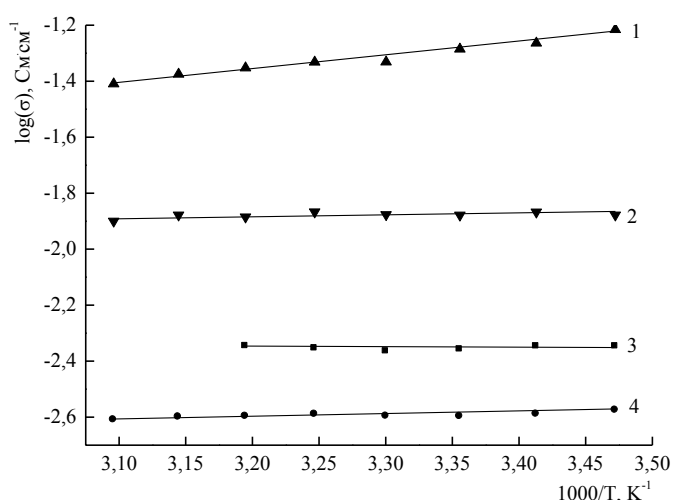


Рисунок 5.5 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) ДІРХ та ДІРБ: 1 – С-20-4; 2 – С-20-3; 3 – С-20-1; 4 – С-20-2

Застосування ІР у різних галузях науки й техніки обумовлено ступенем їх дисоціації, допустимою рухомістю іонів, радіусом іона, в'язкістю рідини тощо [16]. Тому дослідження молярної іонної провідності нових ІР є доцільним.

Аналіз результатів дослідження молярної іонної провідності при температурі 20°C нових ІР (табл. 5.1-5.2) показав, що МІРХ, МІРБ, МІРЙ, МІРТ і МІРФ, ДІРХ, ДІРБ, ДІРЙ, ДІРТ, ДІРФ і ДІРН мають високі показники молярної провідності, максимальні значення якої складають $0,14 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; $0,45 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; $0,32 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$;

$0,04 \cdot 10^{-6} \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ і $0,003 \cdot 10^{-6} \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; $16,97 \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; $0,19 \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; $0,33 \cdot 10^{-4} \mu\text{СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; $0,21 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ і $5,21 \cdot 10^{-1} \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, відповідно.

Температурна залежність молярної іонної провідності МДІР (рис. 5.6-5.7) характеризується зменшенням молярної іонної провідності зі зниженням температури. Тобто, температурна залежність молярної іонної провідності МДІР відповідає рівнянню Арреніуса [315]. Це зумовлено комплексом близьких і дальніх взаємодій, на які впливає природа катіона та аніона.

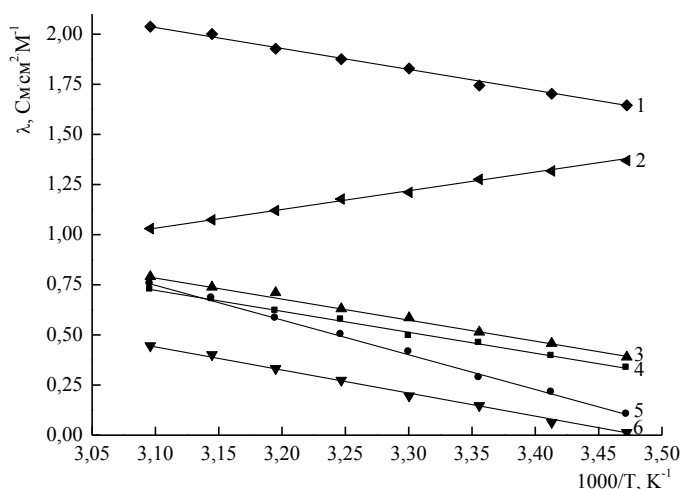


Рисунок 5.6 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) МІРХ:
1 – С-2-4; 2 – С-1-4; 3 – С-2-2; 4 – С-1-5; 5 – С-2-1; 6 – С-1-3

Але не можливо однозначно встановити температурну залежність іонної провідності МДІР. Так, на температурній залежності молярної іонної провідності МІРБ (С-1-4), МІРЙ (С-2-1*), ДІРХ та ДІРБ спостерігається збільшення провідності зі зменшенням температури – відхилення від арреніусівської залежності [315], що свідчить про здатність таких ІР утворювати «скло» при температурах, близьких до температури плавлення.

Молярна іонна провідність МДІР корелює з їх питомою іонною провідністю цих сполук (рис. 5.2, рис. 5.4-5.5). Відомо, що фізичні властивості ІР також впливають на їх іонну провідність. Однак доволі важко встановити кореляції між окремими параметрами та іонною провідністю.

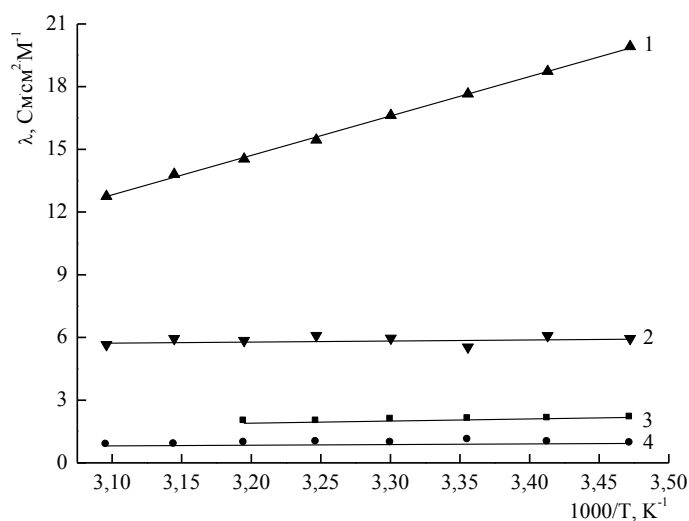


Рисунок 5.7 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) ДІРХ та ДІРБ: 1 – С-20-4; 2 – С-20-3; 3 – С-20-1; 4 – С-20-2

Отже, МІРХ та МІРБ мають високу іонну провідність при кімнатній температурі $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} См·см $^{-1}$; МІРЙ – 10^{-3} – 10^{-4} См·см $^{-1}$; МІРН – 10^{-3} См·см $^{-1}$; МІРТ – 10^{-3} – 10^{-4} См·см $^{-1}$; МІРФ – 10^{-4} – 10^{-5} См·см $^{-1}$; ДІРТ – 10^{-1} – 10^{-3} См·см $^{-1}$; ДІРН – 10^{-2} – 10^{-3} См·см $^{-1}$; ДІРТ – 10^{-4} См·см $^{-1}$; ДІРФ – 10^{-4} – 10^{-6} См·см $^{-1}$.

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 [324] світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів – похідних пірролідінію та імідазолію ($\sigma = 10^{-6}$ – 10^{-10} См·см $^{-1}$; $T_{\text{пл.}} = -8 \div 80^{\circ}\text{C}$).

Нові ІРМ можуть бути рекомендованими для використання як компонент рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (у літєвих джерелах струму, конденсаторах, сонячних батареях тощо).

Застосування ІР як розчинника в органічному синтезі є перспективним підходом до вирішення проблеми заміни летких органічних сполук [2]. ІР іноді виконують роль просто розчинника, а в більшості випадках виявляють характерну каталітичну активність, діють як співкаталізатори, промотори, або стабілізаційні середовища, або активні матриці для розчинених каталітичних фаз [6]. Однією з проблем в галузі оптичних вимірювань є пошук нових імерсійних середовищ, що відповідали б певним критеріям: не були б токсичними та мали високе значення показника заломлення – ІР [311]. У сучасних пластифікованих мембранних іон-селективних електродах на основі аніон обмінників для іонометричного визначення використовують такі гідрофобні органічні аніони: ClO_4^- , BF_4^- , SCN^- , NO_3^- [320]. Тобто, найбільш перспективними є іон-селективні електроди, у мембрану яких безпосередньо введений гідрофобний асоціат, що містить цільовий іон. В аналітичній хімії останнім часом широко застосовують ІР – іонні органічні речовини, що перебувають у розплавленому стані. Активно відбувається пошук нового типу електроліту для електрохімічних двошарових суперконденсаторів. ІР становлять особливий інтерес з цієї точки зору [321]. Актуальною є розробка нових високотемпературних паливних елементів на основі плівкових протонопровідних мембран. Тут перспективним є застосування фосфатних ІР з гідрофобними властивостями [4].

Таким чином, ІР та їх суміші з молекулярними рідинами широко використовуються як розчинники в органічному синтезі, каталітичні середовища, електроліти для батарей, акумуляторів, джерел струму, як паливні елементи, суперконденсатори, застосовуються у виробництві сенсорів тощо.

Галогенід-, сульфат-, борат-, фосфат-, антимонат-іони можуть бути наявні в ІР як аніони. Наявність у складі ІР таких іонів, як тетрафторборат- і фосфат-істотно знижує точку плавлення, надає ІР нейтральної реакції та хімічної інертності, стійкості до вологи й повітря. Зараз намітилася тенденція до використання ще менш токсичних безгалогених ІР [7].

Враховуючи все вищезазначене, МІРТ та МІРФ (що мають високу іонну провідність $\sim 10^{-3}$ - 10^{-6} См·см⁻¹) нового типу можуть бути рекомендованими для використання як каталітичні середовища у каталітичних реакціях за участю комплексів перехідних металів, електроліти для батарей, акумуляторів, джерел струму, паливних елементів, суперконденсаторах, у виробництві сенсорів тощо.

Відомо, що обмін аніонів у вищих ЧАС безпосередньо залежить від розміру катіона. Актуальним є дослідження сполук з високою здатністю до дисоціації в інертному середовищі для створення нових антистатиків, а також отримання високопровідних розчинів [320]. Для цього необхідно встановити можливість керування селективністю обміну аніонів у ЧАС та застосування ІРЧАС як ефективних електродоактивних сполук, здатних збільшити селективність аніон нітрату селективного електрода до хлор іонів.

Отже, досліджувані нові МДІР з аніоном нітрату з високою іонною провідністю здатні до дисоціації в інертному середовищі, придатні до створення нових антистатиків, можуть бути рекомендованими як ефективні електродоактивні сполуки, що збільшують селективність аніон нітрату селективного електрода до хлор іонів. Таким чином, досліджувані МДІР з аніоном нітрату можуть бути рекомендованими для застосування як аніонообмінники мембранних іон-селективних електродів для іонометричного визначення гідрофобних органічних аніонів.

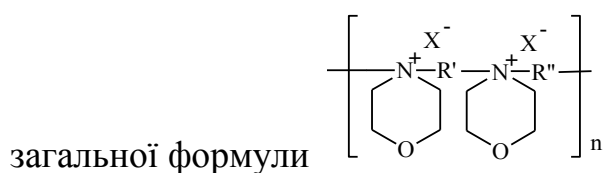
Таким чином, встановлені закономірності між хімічною будовою МДІР та їх іонною провідністю дозволяє сформулювати наступні рекомендації для розробки нових ПІР з високою іонною провідністю: іонна провідність ІР іоненового типу зменшується із зростанням температури плавлення та зменшенням температури, саме 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.

5.2 Вплив температури і будови полімерних іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність

У роботі досліджено питому та молярну іонну провідність нових ПІР (табл. 5.4, рис. 5.8-5.12).

Таблиця 5.4 – Іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу



Шифр сполуки	R'	R''	X	n	Питома іонна провідність (σ), $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C	Молярна іонна провідність (λ), $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ при 20°C
1	2	3	4	5	6	7
C-6-7	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_m$ $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ $m=4$	Cl	9	$0,123 \cdot 10^{-1}$	93,77
C-6-8	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-$ $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	Cl	12	$0,593 \cdot 10^{-2}$	39,85

1	2	3	4	5	6	7
C-6-9	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_3\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	15	$0,756 \cdot 10^{-5}$	0,89
C-8-6	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	13	$0,395 \cdot 10^{-2}$	36,65
C-9-6	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_3\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	10	$0,105 \cdot 10^{-1}$	48,87
C-7-6	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—)} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—} \\ \\ \text{OH} \\ m=4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Cl	7	$0,207 \cdot 10^{-1}$	98,86
C-7-10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—)} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—} \\ \\ \text{OH} \\ m=4 \end{array}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	16	$0,220 \cdot 10^{-2}$	20,32
C-8-10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	26	$0,469 \cdot 10^{-2}$	49,93
C-9-10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_3\text{—} \\ \\ \text{OH} \\ \text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Br	23	$0,108 \cdot 10^{-2}$	10,94

1	2	3	4	5	6	7
C-10-8	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}\left(\text{O---CH}_2\text{---CH}_2\right)_2\text{---}$ $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$	Cl	14	$0,555 \cdot 10^{-2}$	23,99
C-10-9	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}\left(\text{O---CH}_2\text{---CH}_2\right)_3\text{---}$ $\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$	Cl	19	$0,130 \cdot 10^{-2}$	8,31
C-10-7	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}\left(\text{O---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C(CH}_3)_2\text{---}\right)_m\text{---}$ $\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}\left(\text{OH}\right)_m$ $\text{---O---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C(CH}_3)_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---O---}$ $\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ m=4	Cl	10	$0,118 \cdot 10^{-1}$	68,96

Аналіз результатів дослідження іонної провідності при температурі 20⁰С нових ІР (табл. 5.4) показав, що ПІР мають високу питому та молярну іонну провідність, максимальні значення яких складають $0,21 \cdot 10^{-1} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ і $98,86 \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ (С-7-6), відповідно.

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 атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі, довжиною ланцюга макромолекули, типом аніонної частини ПІР та їх іонною провідністю.

Вплив температури на іонну провідність ПІР. Температурну залежність питомої іонної провідності ПІР наведено на рис. 5.8-5.9. Аналіз даних показав, що для всіх нових ПІР питома провідність зростає зі збільшенням температури, однак, для С-6-8, С-8-10, С-10-7 – питома провідність зростає із зменшенням температури.

При цьому аналіз впливу температури на іонну провідність (рис. 5.8-5.9) і приведену в'язкість ППР (рис.4.2-4.3) показав кореляцію цих властивостей полімерів: так, при зниженні температури іонна провідність ППР зменшується, а в'язкість їх розчинів зростає. Аналогічна залежність між електропровідністю та в'язкістю у широкому температурному інтервалі спостережена в роботах [312, 313].

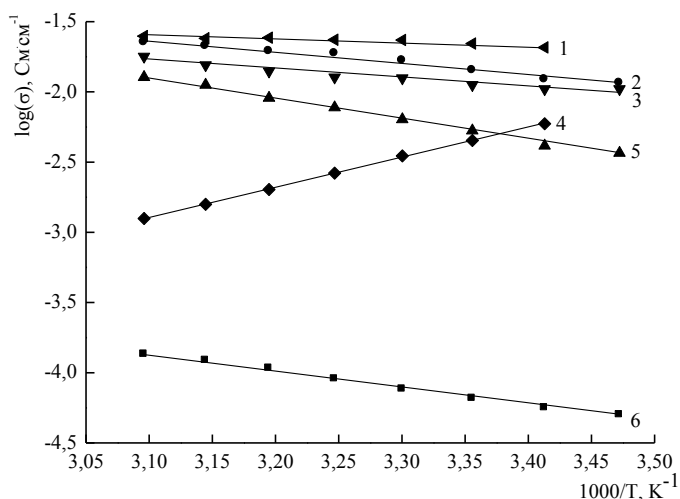


Рисунок 5.8 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) ППР: 1 – С-7-6, 2 – С-6-7, 3 – С-9-6, 4 – С-6-8, 5 – С-8-6, 6 – С-6-9

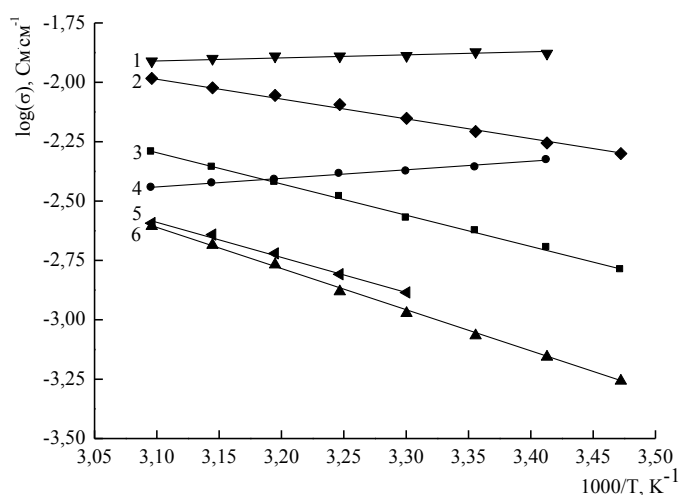


Рисунок 5.9 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) ППР: 1 – С-10-7, 2 – С-10-8, 3 – С-7-10, 4 – С-8-10, 5 – С-10-9, 6 – С-9-10

Температурну залежність молярної іонної провідності ППР продемонстровано на рис. 5.10-5.11. Для нових ППР спостерігається зменшення молярної іонної провідності при зниженні температури, що відповідає рівнянню Арреніуса [15].

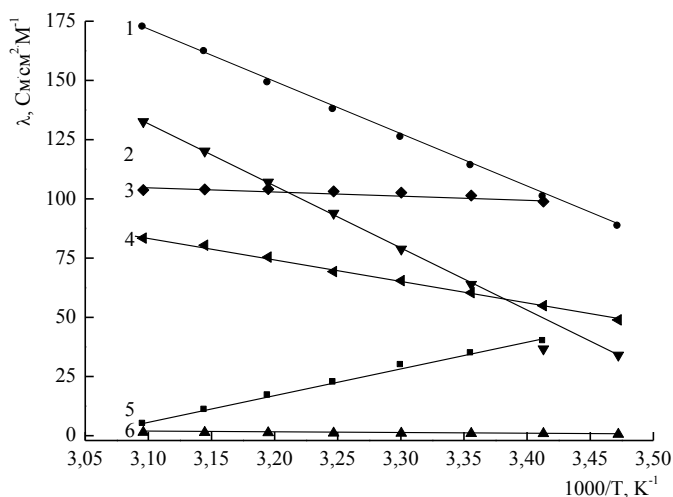


Рисунок 5.10 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) ППР:
1 – С-6-7, 2 – С-8-6, 3 – С-7-6; 4 – С-9-6, 5 – С-6-8, 6 – С-6-9

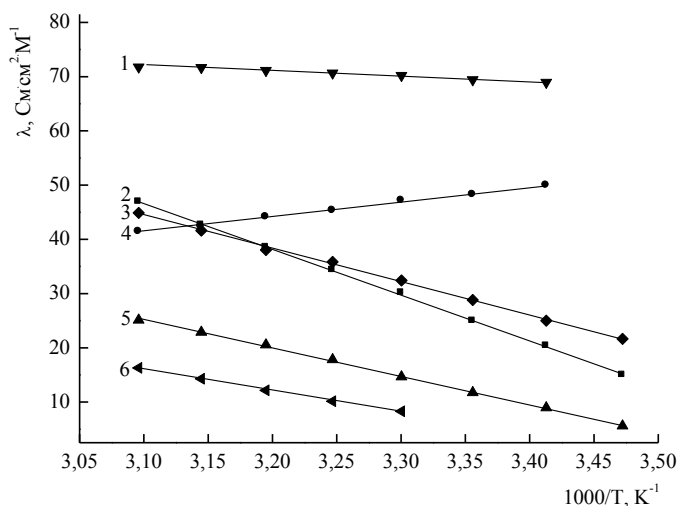


Рисунок 5.11 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) ППР:
1 – С-10-7, 2 – С-7-10, 3 – С-10-8; 4 – С-8-10, 5 – С-9-10, 6 – С-10-9

Температурна залежність іонної провідності ПІР, ймовірно, обумовлено комплексом внутрі- та міжмолекулярних взаємодій макромолекул полімеру. Однак, на температурній залежності іонної провідності для ПІР С-6-8, С-8-10, С-10-7 спостерігається збільшення провідності зі зменшенням температури, тобто відхилення від арреніусовської залежності [15]. Порівняльний аналіз результатів дослідження температурної залежності молярної іонної провідності полімерних, моно- та димерних ІР показав аналогічну картину класичних закономірностей.

Аналіз отриманих даних (табл. 4.1, табл. 5.4) показав, що іонна провідність ПІР залежить від сукупності факторів, у тому числі від температури склування полімеру. Визначено наступну закономірність: чим менша температура склування ПІР, тим вища їх іонна провідність. Це добре корелює з аналогічною залежністю для МДІР. Ймовірно така залежність пояснюється тим, що збільшення ентропійного 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.

Вплив довжини ланцюга макромолекули полімеру на іонну провідність ПІР. 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 (табл. 5.4, рис. 5.8, рис. 5.10). Така залежність підтверджується кореляційним рівнянням

$$\sigma = -0,041 \cdot 10^{-4} M + 411,5, r=0,983. \quad (5.13)$$

іонної провідності від молекулярної маси ПІР. Тобто, зі збільшенням молекулярної маси ПІР зменшується лінійність макромолекули полімеру,

зростають просторові перешкодження та кількість зарядів у ланцюзі і, відповідно, зменшується їх рухливість.

Вплив типу аніонної частини ПІР на їх іонну провідність. Порівняльний аналіз даних табл. 5.4 показав, що іонна провідність ПІР, що містять аніон хлору (С-10-7, С-10-8, С-10-9) значно вища, ніж у ПІР, що містять аніон бром (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. 5.1-5.3).

Іонна провідність ІР значною мірою залежить від катіонної органічної частини [19]. Тому досліджено вплив природи катіонів на іонну провідність ПІР (табл. 5.4, рис. 5.8-5.12).

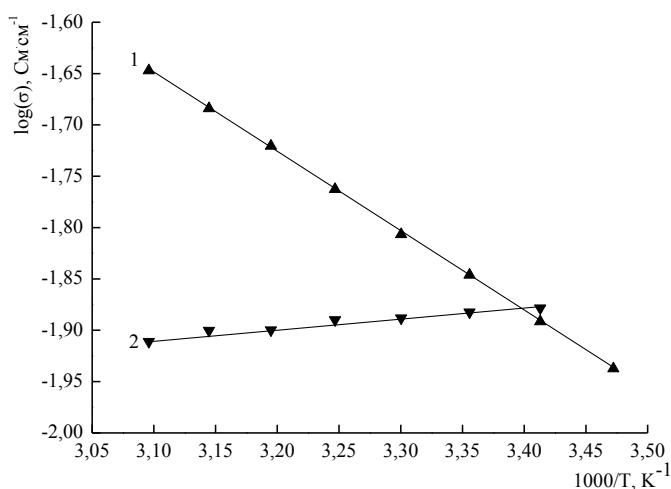


Рисунок 5.12 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) ПІР: 1 – С-6-7, 2 – С-10-7

Вплив замісників біля четвертинного атома Нітрогену ПІР на їх іонну провідність. 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

ряду ППР з радикалом, що має у будові групи $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 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.

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

Значне зменшення іонної провідності ППР при заміщенні аніонів хлору на аніон бром (що має значно більший розмір іона) пояснюється меншою рухливістю носіїв заряду (їх в'язкістю) в останньому випадку [199] та відповідає правилу Вальдена-Писаржевського [27], а також міжіонною взаємодією [2].

Встановлено, що термостабільні ППР мають високу іонну провідність $\sim 10^{-1}$ – 10^{-5} См·см⁻¹. Завдяки цьому досліджувані нові ППР можуть бути рекомендованими до застосування як компоненти рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв нового типу.

ІР мають низку унікальних властивостей: повна відсутність летучості, висока електропровідність, висока термостійкість і стійкість до електроокиснювальних процесів [4]. ІР, залежно від певного сполучення аніонної та катіонної частини, можуть бути гідрофобними або водорозчинними [314, 315, 316]. Можливість варіювання природи іонів дозволяє регулювати властивості ІР. Унікальні властивості ІР (ступінь дисоціації, радіус протиіона, в'язкість рідини) зумовлюють їх використання в різних галузях науки й техніки [317].

Актуальним є застосування саме гідрофобних ІР при отриманні переробки біопалива, для очищення від сірковмісних продуктів нафтових і газових палив [4], для реалізації електрохімічних методів аналізу [16].

Відомо [4], що для створення електрохімічних сенсорів також важлива гідрофобність, нерозчинність у воді ІР, можливість поляризації в їх середовищі електродів різної природи, екстракційні та пластифікаційні властивості. Дослідженнями [28] показано, що ефективність паливного елементу зменшується за наявності значної кількості води.

Тому актуальним є дослідження термостабільних ППР з катіоном, що містить радикал алкілароматичної будови, здатних працювати в діапазоні температур від -65°C до 65°C , з високою іонною провідністю.

При порівнянні ППР з катіоном, що містить радикал аліфатичної будови, та ППР з катіоном, що містить радикал алкілароматичної будови показано вплив гідрофільної частини будови полімеру на електрохімічні властивості цих сполук, що обумовлено впливом води на в'язкість ІР. Розрахунок коефіцієнта дифузії авторами [318] підтвердив залежність в'язкості ІР залежить від вмісту води в цих сполуках. Такий ефект зазначено й у роботі [319].

Серед досліджуваних полімерів є ППР з катіоном, що містить радикал алкілароматичної будови (С-6-7, С-7-8, С-7-6, С-7-10, С-10-7, С-8-7, С-7-8), які не розчинні у воді. При цьому іонна провідність цих сполук знаходиться на рівні або більше, ніж іонна провідність ППР з катіоном, що містить радикал аліфатичної будови. Встановлено, що при температурі 20°C найбільшу іонну провідність із ППР з катіоном, що містить радикал алкілароматичної будови (С-6-7, С-7-8, С-7-6, С-7-10, С-10-7, С-8-7, С-7-8) має полімер С-7-6 і складає $0,21 \cdot 10^{-1} \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$.

Тобто ППР з катіоном, що містить радикал алкілароматичної будови, можуть ефективно застосовувати в електрохімічних методах аналізу, при створенні сенсорів, як електроліти в хімічних джерелах струму.

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 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 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 бром у іонна провідність ППР зростає за рахунок зменшення розміру аніону.

5.3 Іонна провідність розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу у воді і органічних розчинниках

ІР є ефективною альтернативою традиційним летким розчинникам для органічного синтезу в сучасних дослідженнях. Окрім цього, використання ІР як нові реакційні середовища є практичним рішенням і для видалення розчинників, і для проблем, пов'язаних з повторною обробкою каталізаторів. Завдяки своїм особливостям та перевагам ІР широко відомі у використанні як розчинники, екстрагенти, каталізатори і каталітичні середовища [6]. Несиметричність будови, просторова ізолюваність зарядів перешкоджає організації кристалічної будови та обумовлює іонний (а не молекулярний) характер рідкої фази, що значно впливає на фізико-хімічні властивості ІР [2].

У теперішній час актуальним є застосування ІР як роздільних агентів у процесах екстракції, ректифікації, абсорбції. Методики підбору роздільних агентів удосконалюються і базуються на термодинамічних особливостях поведінки компонентів суміші [326]. ІР складаються з вільних носіїв заряду, що

обумовлює їх застосування в індивідуальному вигляді та у суміші з апротонними дипольними розчинниками у електрохімії як електролітів для хімічних джерел струму та суперконденсаторів [16]. Визначальним фактом широкого практичного застосування ІР є висока питома провідність неводних розчинів цих сполук [327].

Дослідження характеру міжчасткових взаємодій (транспортних властивостей та стан іонної підсистеми, у тому числі можливих іон-молекулярних рівноваг) розчинів ІРМ для подальшого аналізу можливості застосування ІР нового типу має науковий і практичний інтерес. Кондуктометрія – найбільш розповсюджений метод для дослідження дисоціації іонів у розчині з достатньо великою точністю [328], що обумовлено залежністю явища провідності від процесів взаємодії іонних пар з молекулами розчинника. Однак, у деяких роботах [329] автори вказують на взаємодію молекул води з іоном амонієвої сполуки у шарі, що примикає до цього іону. Необхідно зазначити, що експериментальні дослідження в сильно розведений області концентрацій дозволяють отримати термодинамічні константи дисоціації.

Тому вивчення та порівняння іонної провідності ІРМ у воді, дослідження електрохімічних властивостей та стан іонної підсистеми у суміші на основі ІРМ і неводний розчинник є необхідним. У роботі проведено вивчення питомої і молярної іонної провідності розчинів ІРМ у діапазоні концентрацій 0,00625–0,1 моль/л при температурі 15-25⁰С; встановлення впливу будови нових ІРМ на концентраційну залежність іонної провідності їх розчинів; визначення ступеня дисоціації ІРМ у розчинах.

5.3.1 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 (рис. 5.13-5.19). Однак, для МІРХ (С-2-3), МІРБ (С-4-3», С-3-1»), МІРЙ (С-2-2*, С-3-1*), МІРТ (С-2-1*, С-1-4*), ДІРТ (С-20-1***, С-20-2***), ДІРФ (С-20-4***, С-20-1-2***,

С-20-4-3***), ППР (С-9-6, С-8-6) при збільшенні концентрації ІР у водному розчині відбувається зменшення питомої іонної провідності системи.

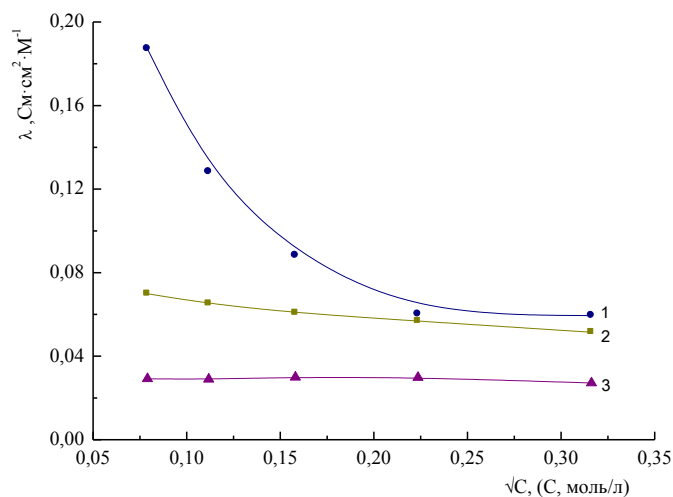


Рисунок 5.13 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) ППР у воді: 1 – С-7-6; 2 – С-8-6; 3 – С-9-6

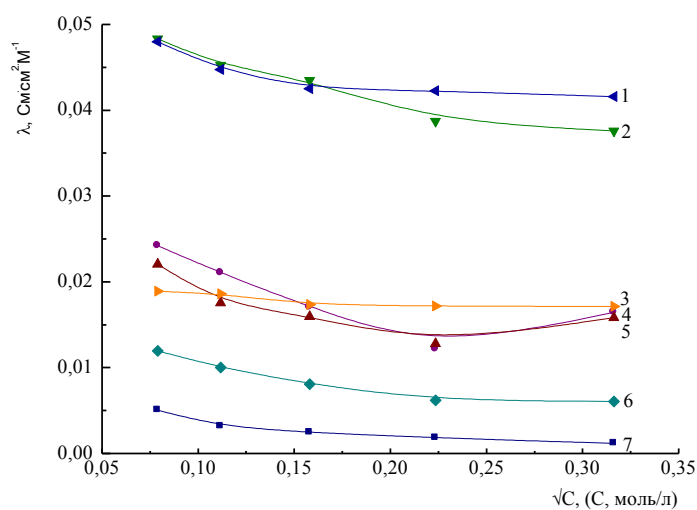


Рисунок 5.14 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МПРХ у воді: 1 – С-1-4; 2 – С-1-5; 3 – С-2-3; 4 – С-2-2; 5 – С-2-4; 6 – С-1-3; 7 – С-2-1

Криві концентраційної залежності питомої іонної провідності (рис. 5.20-5.26) ІРМ у воді носять прямолінійний характер (зі збільшенням концентрації питома іонна провідність ІРМ зростає), що, ймовірно, описується рівнянням Дебая-Онзагера [16]. При цьому нахил цих прямих не збігається з нахилом кривих концентраційної залежності молярної іонної провідності (рис. 5.13-5.20), 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. Такий висновок ґрунтувався на раніше наведених результатах [15].

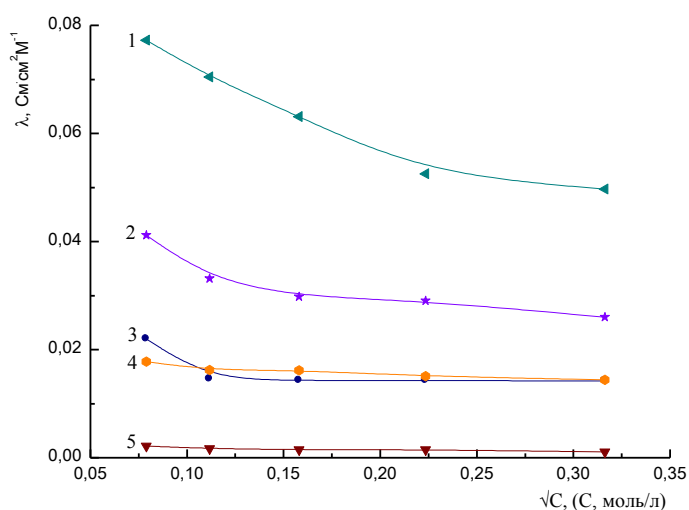


Рисунок 5.15 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРБ у воді: 1 – С-2-4»; 2 – С-4-4»; 3 – С-4-5»; 4 – С-4-3»; 5 – С-3-1»

Проведено системне дослідження впливу будови нових ІРМ (відстані між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі полімеру; природи замісників при четвертинному атомі Нітрогену та типу аніонної частини ЧАС) на концентраційну залежність іонної провідності їх розчинів.

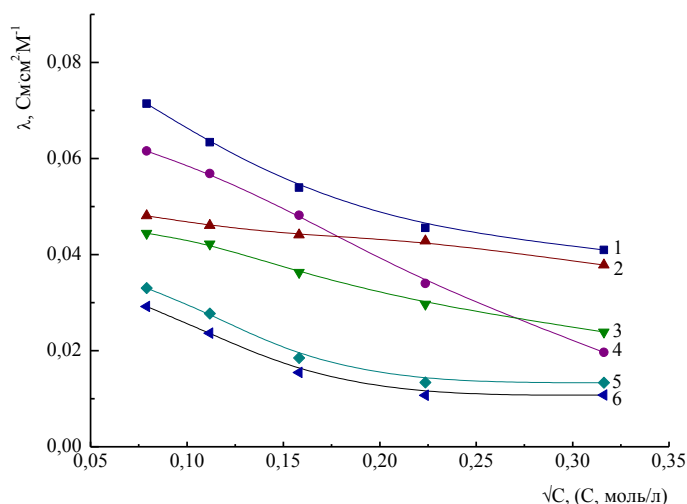


Рисунок 5.16 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРЙ у воді: 1 – С-2-1*; 2 – С-2-2*; 3 – С-2-4*; 4 – С-3-1*; 5 – С-4-4*; 6 – С-1-4*

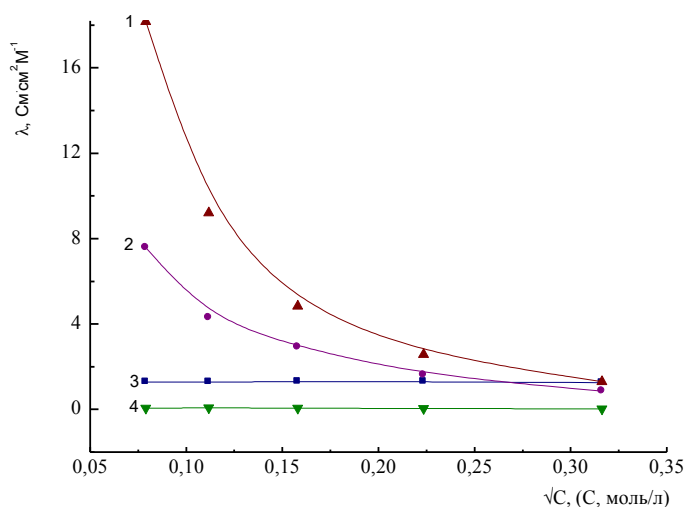


Рисунок 5.17 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРТ у воді: 1 – С-2-4**; 2 – С-2-2**; 3 – С-2-1**; 4 – С-1-4**

Досліджено вплив замісників алкілароматичної будови при четвертинному атомі Нітрогену ПІР на концентраційну залежність іонної провідності їх водних розчинів. Аналіз концентраційних залежностей питомої (рис. 5.13) і молярної іонної провідності (рис. 5.20) водних розчинів ПІР показав, що спостерігається протилежна залежність впливу замісників

алкілароматичної будови при четвертинному атомі Нітрогену макромолекули полімеру на їх іонну провідність у воді порівняно з ІР (рис. 5.2-5.3): іонна провідність досліджуваних ПЧАСМ з радикалом аліфатичної будови вища, ніж ПЧАСМ з радикалом алкілароматичної будови.

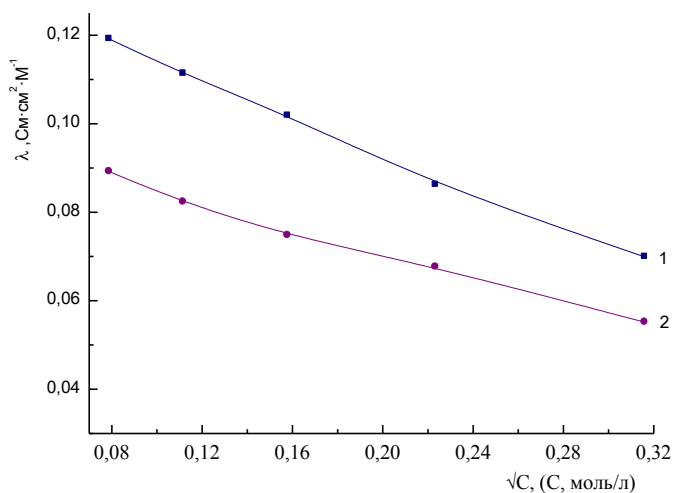


Рисунок 5.18 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) ДІРТ у воді: 1 – С-20-1***; 2– С-20-2***

При цьому іонну провідність водних розчинів ПЧАСМ можливо пояснити гідрофільно-гідрофобним балансом їх макромолекул полімеру.

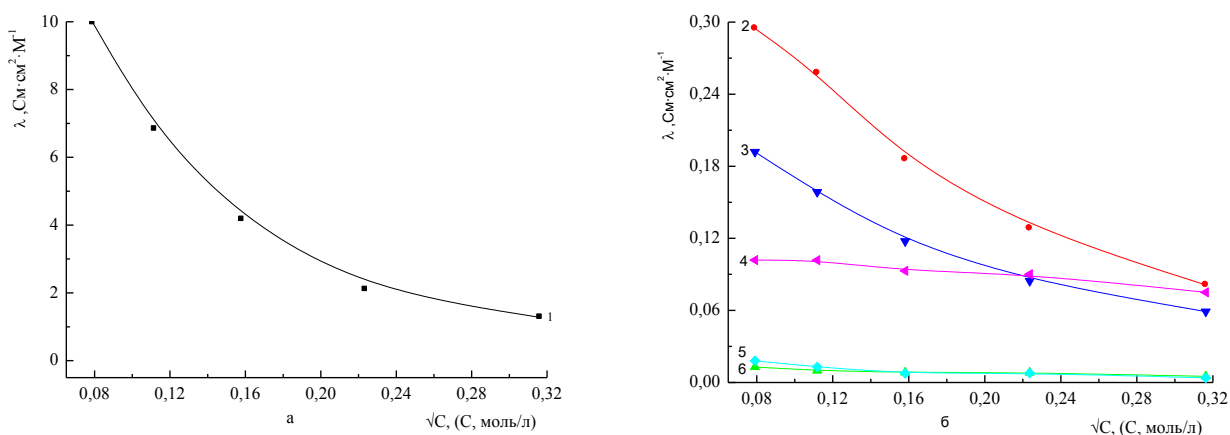


Рисунок 5.19 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) ДІРФ у воді: 1а – С-20-1**; 2б – С-20-2**; 3б – С-20-3**;
4б – С-20-4-3**; 5б – С-20-1-2**; 6б – С-20-4**

Вплив відстані між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі ПІР на концентраційну залежність іонної провідності їх водних розчинів.

Порівняння концентраційної залежності іонної провідності водних розчинів ПІР (з радикалом, що має в будові групи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), синтезованих на основі ТДА-ТЕГ-1 і ТДА-ДЕГ-1 із ДГ-ДХП (С-9-6 і С-8-6 відповідно), показав, що зі збільшенням відстані між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі ПІР їх іонна провідність зменшується (рис. 5.13, 5.20).

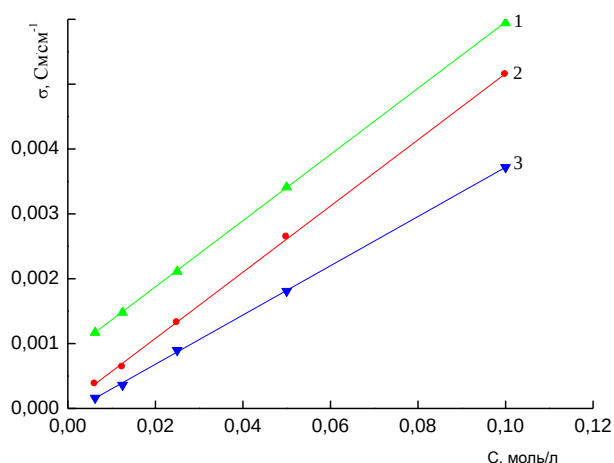


Рисунок 5.20 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) ПІР у воді: 1 – С-7-6; 2 – С-8-6; 3 – С-9-6

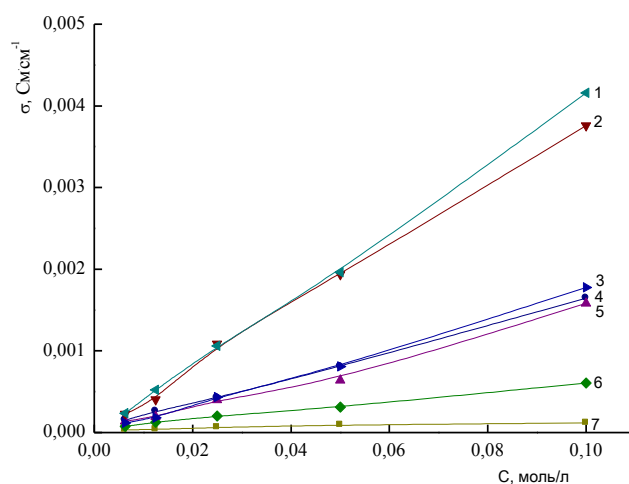


Рисунок 5.21 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРХ у воді: 1 – С-1-4; 2 – С-1-5; 3 – С-2-3; 4 – С-2-2; 5 – С-2-4; 6 – С-1-3; 7 – С-2-1

Можливо, це зумовлено різним конформаційним станом досліджуваних поліелектролітів: більш клубкоподібна форма макромолекули полімеру має більше зарядів на поверхні, що дає більшу дисоціацію іонів у розчин.

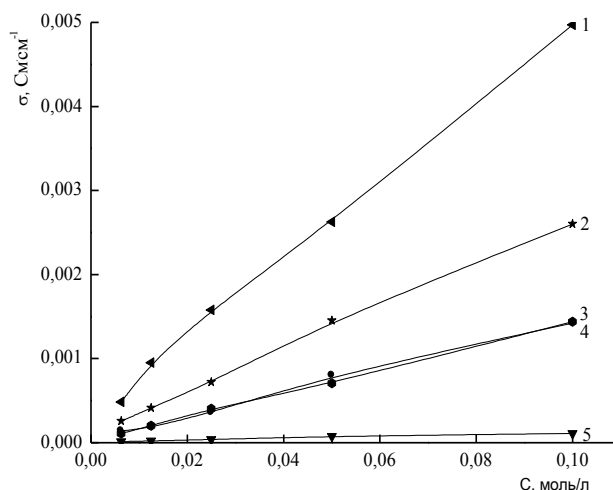


Рисунок 5.22 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРБ у воді: 1 – С-2-4»; 2 – С-4-4»; 3 – С-4-3»; 4 – С-4-5»; 5 – С-3-1»

Аналогічна закономірність впливу відстані між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі полімеру на зміну їх іонної провідності спостерігалось для ПІР (рис. 5.8, 5.10).

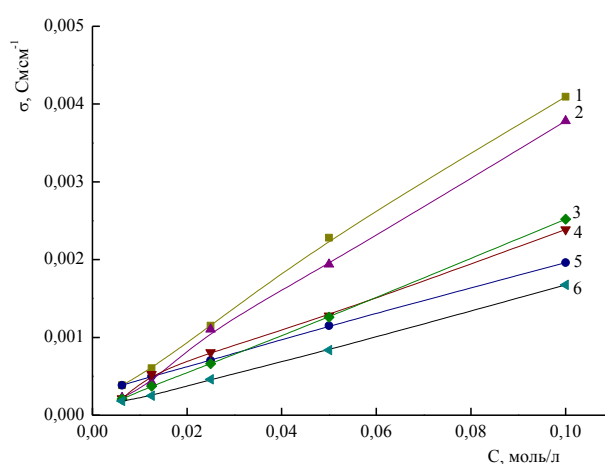


Рисунок 5.23 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРІ у воді: 1 – С-2-1*; 2 – С-2-2*; 3 – С-4-4*; 4 – С-2-4*; 5 – С-3-1*; 6 – С-1-4*

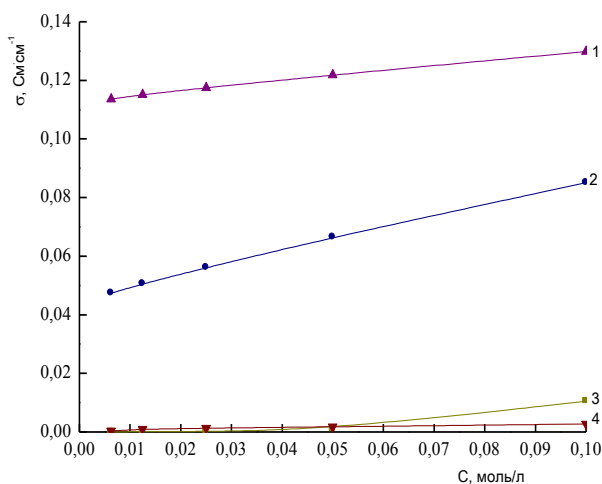


Рисунок 5.24 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРТ у воді: 1 – C-2-4**؛ 2 – C-2-2**؛ 3 – C-2-1**؛ 4 – C-1-4**

Вплив типу аніонної частини МІР на концентраційну залежність іонної провідності їх водних розчинів. Аналіз рис. 5.13-5.19 показав, що молярна іонна провідність (при температурі 15°C, концентрації 0,1 моль/л ІРМ у воді) C-2-1 (з аніоном хлору) складає 0,0012 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$, а для C-2-1* (з аніоном йоду) – 0,0409 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$ та C-2-1** (з аніоном тетрафторборату) – 0,1051 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$; іонна провідність C-2-2 (з аніоном хлору) складає 0,0165 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$, а для C-2-2* (з аніоном йоду) – 0,0378 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$ та C-2-2** (з аніоном тетрафторборату) – 0,8512 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$; іонна провідність C-2-4 (з аніоном хлору) складає 0,0158 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$, а для C-2-4» (з аніоном бром) складає 0,023 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$, а для C-2-4* (з аніоном йоду) – 0,0381 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$ та C-2-4** (з аніоном тетрафторборату) – 0,1299 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$; іонна провідність C-1-4 (з аніоном хлору) складає 0,0115 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$, а для C-1-4** (з аніоном йоду) – 0,0167 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$ та C-1-4** (з аніоном тетрафторборату) – 0,0269 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$; іонна провідність C-3-1» (з аніоном бром) складає 0,0011 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$, а для C-3-1** (з аніоном йоду) – 0,0196 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$. Тобто, заміна аніонів хлору, бром у МІР на аніон йоду, тетрафторборату дає збільшення іонної провідності водного розчину цих сполук.

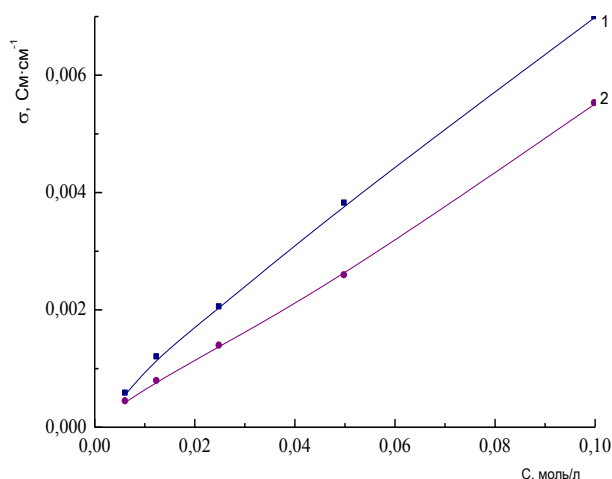


Рисунок 5.25 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) ДІРТ у воді: 1 – C-20-1***; 2– C-20-2***

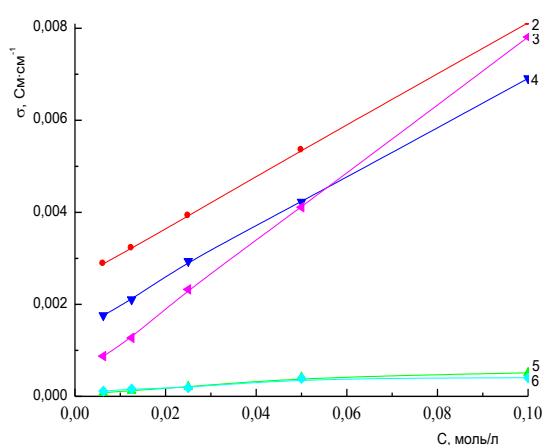
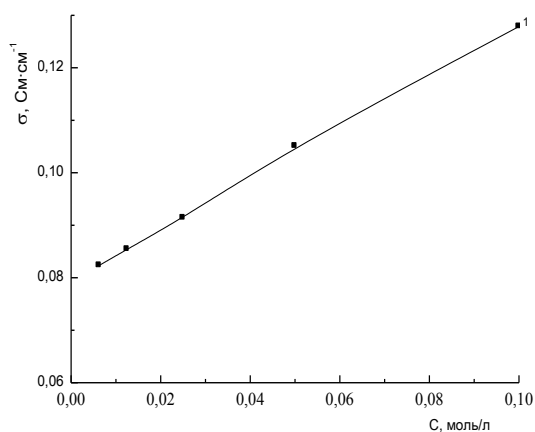
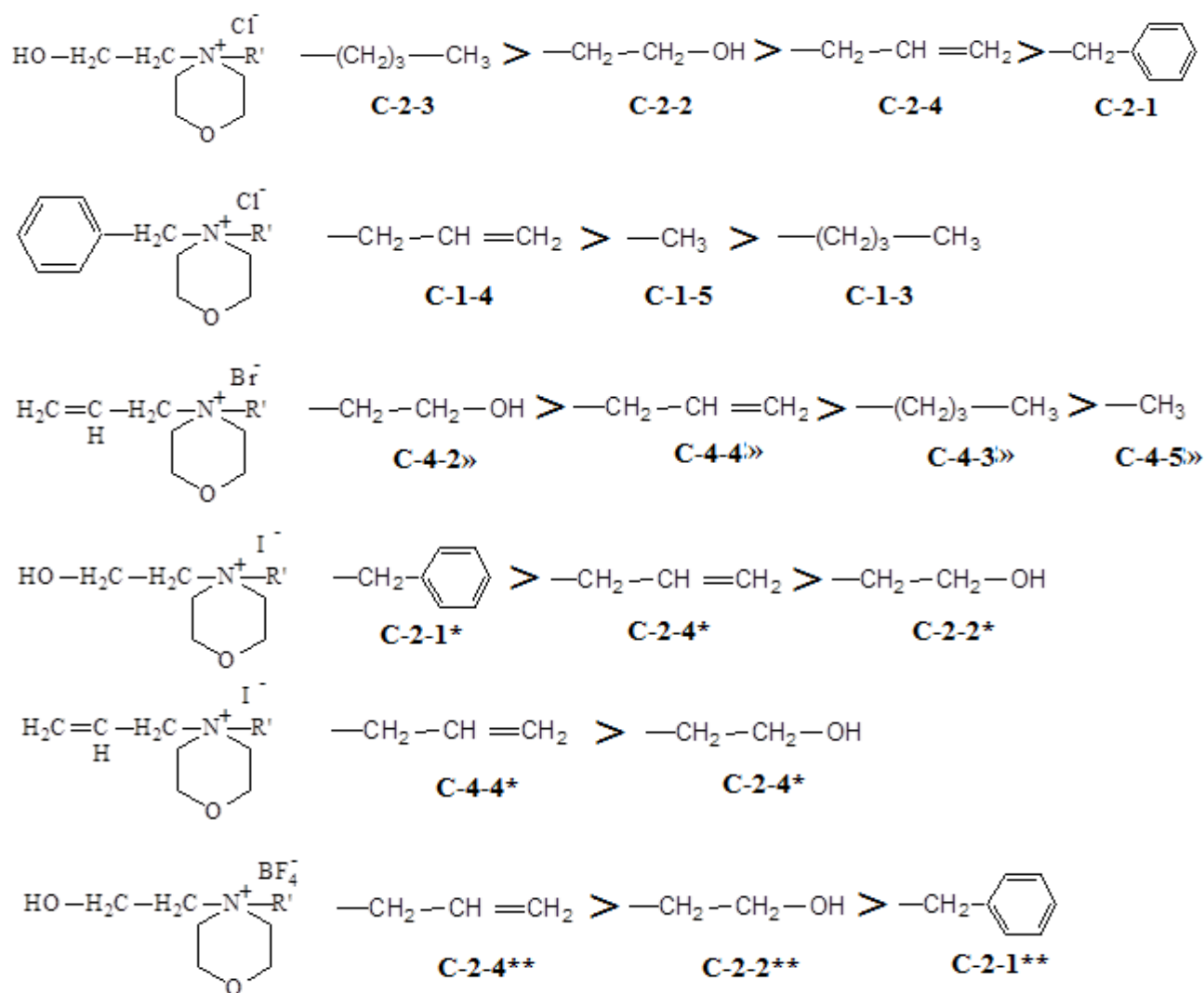


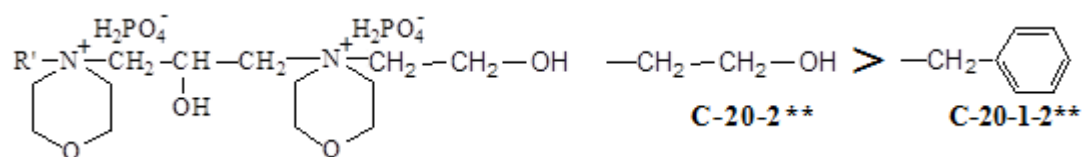
Рисунок 5.26 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) ДІРФ у воді: 1а – C-20-1**; 2б – C-20-2**; 3б – C-20-4-3**; 4б – C-20-3**;
5б – C-20-1-2**; 6б – C-20-4**

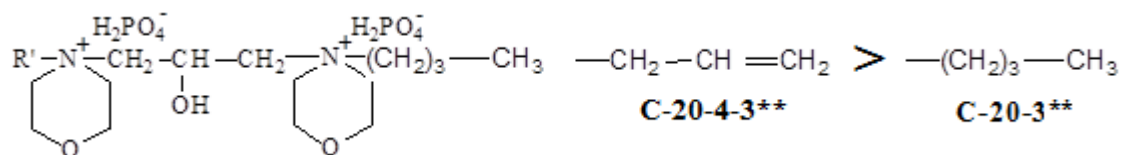
Вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену ПІР, МІР, ДІР на концентраційну залежність іонної провідності їх водних розчинів. Результати дослідження концентраційної залежності іонної провідності водних розчинів ПІР, показали, що іонна провідність лінійно зменшується в ряду для ПІР, синтезовані на основі ДГ-ДХП, де залишок ТДА має в будові: ароматичний фрагмент (C-7-6)>більшу кількість груп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (C-9-6)> >меншу

кількість груп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (С-8-6). У роботі також встановлено закономірності іонної провідності МДІР, що лінійно зменшується в ряду, приклади деяких з них наведені на рис. 5.27 (а, б). Вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену ПІР, МІРХ, МІРБ, МІРТ, ДІР на концентраційну залежність іонної провідності їх водних розчинів корелює з іонною провідністю цих сполук. Однак для МІРЙ спостерігається зворотня закономірність.



a





б

Рисунок 5.27 – Вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену іонних рідин іоненового типу (а – мономерних, б – димерних) на іонну провідність їх водних рочинів

Граничну молярну провідність ПІР (табл. 5.6), МІР (табл. 5.7), ДІР (табл. 5.8) визначено екстраполяцією молярної іонної провідності цих сполук до нульової концентрації.

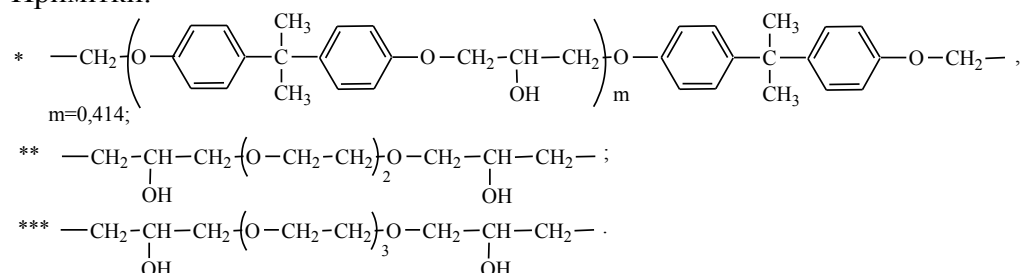
Таблиця 5.6 – Ступінь дисоціації полімерних іонних рідин іоненового

$$\left[\begin{array}{c} \text{X}^- \\ | \\ \text{N}^+ \text{---R}' \text{---} \text{N}^+ \text{---R}'' \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$$

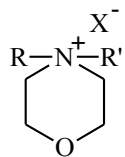
типу у воді загальної формули

Шифр сполуки	Катіон		Аніон X	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г	Концентрація (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), См·см ² ·М ⁻¹	Ступінь дисоціації (α)
	R'	R''					
C-7-6	*	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH	Cl	2,15	0,1	0,2001	0,297
					0,05		0,400
					0,025		0,341
					0,0125		0,591
					0,00625		0,935
C-8-6	**	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH	Cl	3,95	0,1	0,0380	0,079
					0,05		0,285
					0,025		0,525
					0,0125		0,762
					0,00625		0,982
C-9-6	***	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ OH	Cl	3,78	0,1	0,0685	0,251
					0,05		0,685
					0,025		0,887
					0,0125		0,959
					0,00625		0,974

Примітки:



Таблиця 5.7 – Ступінь дисоціації мономерних іонних рідин іоненового типу у воді загальної формули



Шифр сполуки	Катіон		Аніон X	Концентрація (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$	Ступінь дисоціації (α)
	R	R'				
1	2	3	4	5	6	7
C-4-5»	—CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	0,1	0,0225	0,331
				0,05		0,444
				0,025		0,633
				0,0125		0,642
				0,00625		0,972
C-1-5	—CH ₃	—CH ₂ — 	Cl	0,1	0,0435	0,364
				0,05		0,390
				0,025		0,699
				0,0125		0,741
				0,00625		0,835
C-2-1	—CH ₂ — 	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	0,1	0,0054	0,217
				0,05		0,336
				0,025		0,453
				0,0125		0,585
				0,00625		0,933
C-3-1»	—CH ₂ — 	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	Br	0,1	0,0025	0,429
				0,05		0,497
				0,025		0,598
				0,0125		0,673
				0,00625		0,871
C-2-2	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	0,1	0,0250	0,357
				0,05		0,485
				0,025		0,681
				0,0125		0,839
				0,00625		0,967
C-2-4»	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	0,1	0,0808	0,615
				0,05		0,650
				0,025		0,781
				0,0125		0,829
				0,00625		0,956
C-4-3»	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	0,1	0,0186	0,274
				0,05		0,544
				0,025		0,869
				0,0125		0,875
				0,00625		0,958

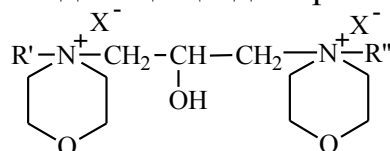
Продовження табл. 5.7

1	2	3	4	5	6	7
C-2-3	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl	0,1	0,0190	0,333
				0,05		0,540
				0,025		0,610
				0,0125		0,769
				0,00625		0,992
C-1-3	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_2-$ 	Cl	0,1	0,0130	0,467
				0,05		0,477
				0,025		0,623
				0,0125		0,769
				0,00625		0,919
C-4-4»	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH=CH_2$	Br	0,1	0,0428	0,308
				0,05		0,479
				0,025		0,579
				0,0125		0,774
				0,00625		0,962
C-2-4	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl	0,1	0,0227	0,394
				0,05		0,561
				0,025		0,700
				0,0125		0,682
				0,00625		0,969
C-1-4	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-$ 	Cl	0,1	0,0450	0,624
				0,05		0,773
				0,025		0,844
				0,0125		0,927
				0,00625		0,944
C-2-1*	$-CH_2-$ 	$-CH_2-CH_2-OH$	I	0,1	0,0960	0,226
				0,05		0,350
				0,025		0,563
				0,0125		0,867
				0,00625		0,933
C-3-1*	$-CH_2-$ 	$-(CH_2)_3-CH_3$	I	0,1	0,0660	0,297
				0,05		0,485
				0,025		0,558
				0,0125		0,604
				0,00625		0,921
C-2-2*	$-CH_2-CH_2-OH$	$-CH_2-CH_2-OH$	I	0,1	0,0478	0,791
				0,05		0,669
				0,025		0,721
				0,0125		0,769
				0,00625		0,853
C-4-4*	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH=CH_2$	I	0,1	0,0342	0,131
				0,05		0,292
				0,025		0,538
				0,0125		0,865
				0,00625		0,936

1	2	3	4	5	6	7
C-2-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	0,1	0,0409	0,229
				0,05		0,333
				0,025		0,538
				0,0125		0,782
				0,00625		0,899
C-1-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	I	0,1	0,0308	0,251
				0,05		0,324
				0,025		0,467
				0,0125		0,830
				0,00625		0,934
C-2-1**	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	0,1	1,4856	0,708
				0,05		0,876
				0,025		0,903
				0,0125		0,905
				0,00625		0,905
C-2-2**	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	0,1	8,4910	0,100
				0,05		0,189
				0,025		0,344
				0,0125		0,504
				0,00625		0,892
C-2-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	0,1	20,1723	0,064
				0,05		0,128
				0,025		0,239
				0,0125		0,456
				0,00625		0,901
C-1-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	BF_4	0,1	0,1934	0,139
				0,05		0,289
				0,025		0,476
				0,0125		0,801
				0,00625		0,913

Аналіз концентраційної залежності ступеня дисоціації ППР (табл. 5.6) 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 МІР (табл. 5.7) і ДІР (табл. 5.8) дисоціація у водних розчинах також зростає зі зменшенням їх концентрації внаслідок руйнування асоціатів. Крім того, заміна аніону хлору на бром або йод практично не впливає на величину ступені дисоціації МІР. Значення молярної іонної провідності, ступеня дисоціації вказують, що ІРМ є сильними електролітами.

Таблиця 5.8 – Ступінь дисоціації димерних іонних рідин іоненового типу



у воді загальної формули

Шифр сполуки	Катіон		Аніон X	Концентрація (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{М}^{-1}$	Ступінь дисоціації (α)
	R'	R''				
C-20-1**			H_2PO_4	0,1	10,5036	0,122
				0,05		0,200
				0,025		0,397
				0,0125		0,651
				0,00625		0,949
C-20-2**	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	0,1	0,3087	0,263
				0,05		0,369
				0,025		0,796
				0,0125		0,834
				0,00625		0,955
C-20-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H_2PO_4	0,1	0,0155	0,331
				0,05		0,529
				0,025		0,539
				0,0125		0,637
				0,00625		0,833
C-20-3**	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	H_2PO_4	0,1	0,1774	0,333
				0,05		0,476
				0,025		0,663
				0,0125		0,950
				0,00625		0,962
C-20-1- 2**		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	0,1	0,0223	0,173
				0,05		0,352
				0,025		0,337
				0,0125		0,578
				0,00625		0,811
C-20-4- 3**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	H_2PO_4	0,1	0,1095	0,685
				0,05		0,823
				0,025		0,849
				0,0125		0,929
				0,00625		0,939
C-20-1***			BF_4	0,1	0,1227	0,569
				0,05		0,702
				0,025		0,892
				0,0125		0,907
				0,00625		0,943
C-20-2***	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	0,1	0,0869	0,634
				0,05		0,777
				0,025		0,859
				0,0125		0,916
				0,00625		0,995

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.

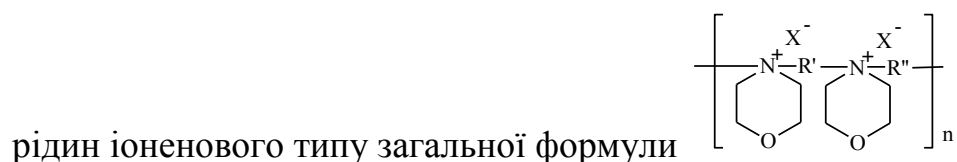
5.3.2 Іонна провідність органічних розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

У табл. 5.9 наведено результати вивчення граничної іонної провідності, ступеня дисоціації розчинів ПІР у ДМФА (при температурі 20⁰С); у табл. 5.10 – МІРХ, МІРБ в ацетонітрилі (при температурі 25⁰С) та МІРТ, МІРЙ в ацетоні (при температурі 15⁰С); у табл. 5.11 – для розчинів ДІРТ та ДІРФ в етанолі (при температурі 15⁰С).

Вибір ацетонітрилу, ацетону, етанолу, ДМФА як розчинників обумовлено високою розчинністю у них досліджуваних ІРМ, а також широким застосуванням цих розчинників у електрохімії [330]. Зазвичай основними умовами вибору розчинника, крім високої розчинності обраної ІР, є висока електрохімічна стабільність розчинів цього розчинника з електролітами, широке електрохімічне вікно, наявність надійних фізико-хімічних властивостей у широкому інтервалі температур [331].

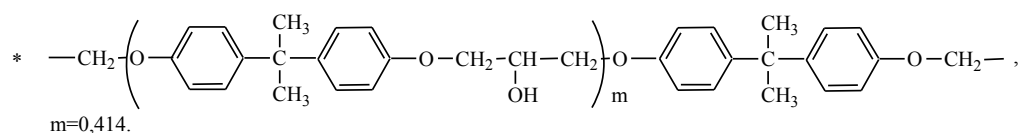
Якість ацетонітрилу, ацетону, етанолу і ДМФА контролювали за питомою іонною провідністю ($\sigma=(4-6)\cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹, $\sigma=3,042\cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹, $\sigma=1\cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ і $\sigma=0,1375\cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ відповідно) згідно літературним даним [328, 332].

Таблиця 5.9 – Ступінь дисоціації органічних розчинів полімерних іонних

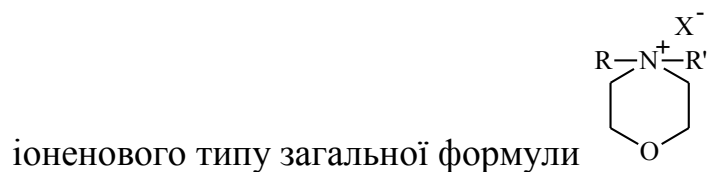


Шифр сполуки	Катіон		Аніон X	$\eta_{\text{пит}}/C$, дл/г	Концентрація (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$	Ступінь дисоціації (α)
	R'	R''					
С-7-6	*	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{OH}$	Cl	2,15	0,1	0,0122	0,311
					0,05		0,388
					0,025		0,578
					0,0125		0,731
					0,00625		0,938

Примітка.

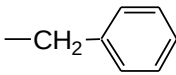
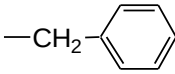
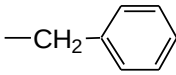


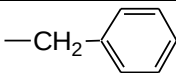
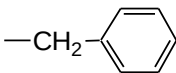
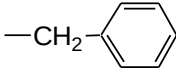
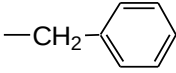
Таблиця 5.10 – Ступінь дисоціації органічних розчинів іонних рідин



Шифр сполуки	Катіон		Аніон X	Концентрація (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$	Ступінь дисоціації (α)
	R'	R				
1	2	3	4	5	6	7
С-4-5»	—CH_3	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	Br	0,1	0,0439	0,172
				0,05		0,217
				0,025		0,375
				0,0125		0,562
				0,00625		0,889
С-1-5	—CH_3	$\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	Cl	0,1	0,0162	0,354
				0,05		0,426
				0,025		0,507
				0,0125		0,812
				0,00625		0,915
С-2-1	$\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Cl	0,1	0,0035	0,188
				0,05		0,237
				0,025		0,443
				0,0125		0,525
				0,00625		0,796

Продовження табл. 5.10

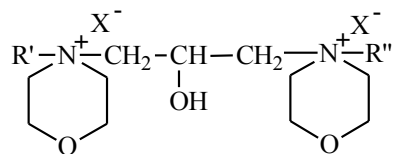
1	2	3	4	5	6	7
C-3-1»		$-(CH_2)_3-CH_3$	Br	0,1	0,0062	0,304
				0,05		0,511
				0,025		0,787
				0,0125		0,819
				0,00625		0,983
C-2-2	$-CH_2-CH_2-OH$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl	0,1	0,0071	0,393
				0,05		0,555
				0,025		0,615
				0,0125		0,784
				0,00625		0,847
C-2-4»	$-CH_2-CH_2-OH$	$-CH_2-CH=CH_2$	Br	0,1	0,0515	0,263
				0,05		0,359
				0,025		0,333
				0,0125		0,519
				0,00625		0,815
C-4-3»	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_2-CH=CH_2$	Br	0,1	0,0194	0,285
				0,05		0,643
				0,025		0,820
				0,0125		0,901
				0,00625		0,963
C-2-3	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl	0,1	0,0096	0,319
				0,05		0,564
				0,025		0,691
				0,0125		0,738
				0,00625		0,823
C-4-4»	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH=CH_2$	Br	0,1	0,0213	0,221
				0,05		0,438
				0,025		0,551
				0,0125		0,657
				0,00625		0,769
C-2-4	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH_2-OH$	Cl	0,1	0,0115	0,149
				0,05		0,246
				0,025		0,319
				0,0125		0,450
				0,00625		0,789
C-1-4	$-CH_2-CH=CH_2$		Cl	0,1	0,0127	0,335
				0,05		0,509
				0,025		0,773
				0,0125		0,885
				0,00625		0,988
C-2-1*		$-CH_2-CH_2-OH$	I	0,1	0,0303	0,503
				0,05		0,738
				0,025		0,748
				0,0125		0,858
				0,00625		0,945

1	2	3	4	5	6	7
C-3-1*		$-(CH_2)_3-CH_3$	I	0,1	0,0283	0,388
				0,05		0,678
				0,025		0,721
				0,0125		0,849
				0,00625		0,905
C-2-2*	$-CH_2-CH_2-OH$	$-CH_2-CH_2-OH$	I	0,1	0,0245	0,367
				0,05		0,462
				0,025		0,614
				0,0125		0,875
				0,00625		0,918
C-4-4*	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH=CH_2$	I	0,1	0,0225	0,444
				0,05		0,524
				0,025		0,693
				0,0125		0,818
				0,00625		0,937
C-2-4*	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH_2-OH$	I	0,1	0,0240	0,463
				0,05		0,676
				0,025		0,783
				0,0125		0,933
				0,00625		0,867
C-1-4*	$-CH_2-CH=CH_2$		I	0,1	0,0251	0,438
				0,05		0,437
				0,025		0,647
				0,0125		0,765
				0,00625		0,892
C-2-1**		$-CH_2-CH_2-OH$	BF ₄	0,1	0,0497	0,584
				0,05		0,553
				0,025		0,705
				0,0125		0,906
				0,00625		0,948
C-2-4**	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH_2-OH$	BF ₄	0,1	0,0693	0,566
				0,05		0,627
				0,025		0,853
				0,0125		0,926
				0,00625		0,989
C-1-4**	$-CH_2-CH=CH_2$		BF ₄	0,1	0,0838	0,346
				0,05		0,328
				0,025		0,418
				0,0125		0,737
				0,00625		0,962

Ступінь дисоціації ІРМ у розчині зростає зі зменшенням концентрації цих сполук у органічному розчиннику і має досить високе значення (табл. 5.9-5.11). Таким чином, ІРМ є сильними електролітами. Порівняльний аналіз ступеня дисоціації ІРМ у воді та органічному розчині показав, що ІРМ

значно менше дисоціюють в органічному розчині. Крім того, заміна аніону хлору та броду на тетрафторборат у МІР значно не впливає на величину ступеня дисоціації.

Таблиця 5.11 – Ступінь дисоціації органічних розчинів іонних рідин



іоненового типу загальної формули

Шифр сполуки	Катіон		Аніон X	Концентрація (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), $\text{Cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{M}^{-1}$	Ступінь дисоціації (α)
	R	R'				
C-20-2**	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	0,1	0,0278	0,325
				0,05		0,422
				0,025		0,610
				0,0125		0,906
				0,00625		0,960
C-20-4**	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	H_2PO_4	0,1	0,0265	0,620
				0,05		0,769
				0,025		0,816
				0,0125		0,922
				0,00625		0,956
C-20-3**	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	H_2PO_4	0,1	9,3208	0,102
				0,05		0,216
				0,025		0,404
				0,0125		0,874
				0,00625		0,909
C-20-1-2**	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H_2PO_4	0,1	18,4708	0,101
				0,05		0,528
				0,025		0,815
				0,0125		0,834
				0,00625		0,901
C-20-1***	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	BF_4	0,1	0,0355	0,461
				0,05		0,537
				0,025		0,624
				0,0125		0,777
				0,00625		0,946
C-20-2***	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BF_4	0,1	0,0114	0,120
				0,05		0,388
				0,025		0,749
				0,0125		0,935
				0,00625		0,947

Аналіз результатів дослідження концентраційної залежності молярної (рис. 5.28-5.34) і питомої (рис. 5.35-5.41) іонної провідності органічних розчинів МІРХ, МІРБ, МІРЙ, МІРТ, ДІРФ, ДІРТ, ПІР (С-7-6) показав, що загальний характер впливу різних факторів на іонну провідність розчинів МІРХ, МІРБ в ацетонітрилі; МІРЙ, МІРТ, ДІРТ в ацетоні; ДІРФ у етанолі; ПІР (С-7-6) у ДМФА аналогічний та співпадає з характером впливу на іонну провідність чистих і водних розчинів цих ІР.

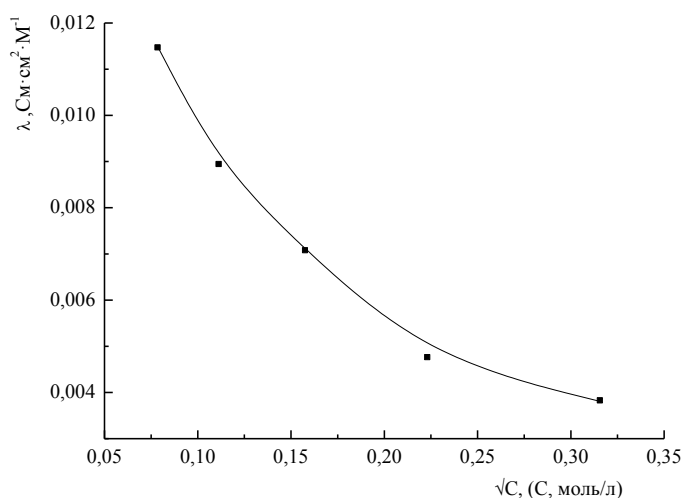


Рисунок 5.28 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) ПІР (С-7-6) у диметилформаміді

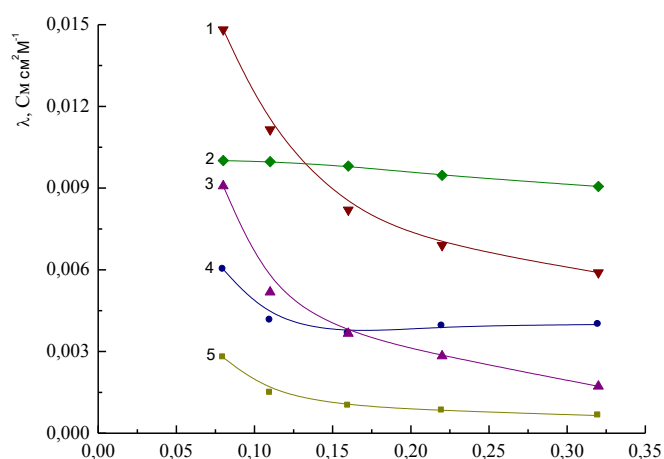


Рисунок 5.29 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРХ в ацетонітрилі: 1 – С-1-5; 2 – С-1-4; 3 – С-2-4; 4 – С-2-2; 5 – С-2-1

Встановлено, що МІРГ у органічному розчині мають високу іонну провідність $\sim 10^{-5}$ – 10^{-1} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$; МІРТ у ацетоні – $\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$; ДІРТ та ДІРФ у етанолі – $\sim 10^{-5}$ – 10^{-1} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$; ПІР у ДМФА – $\sim 10^{-3}$ – 10^{-5} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

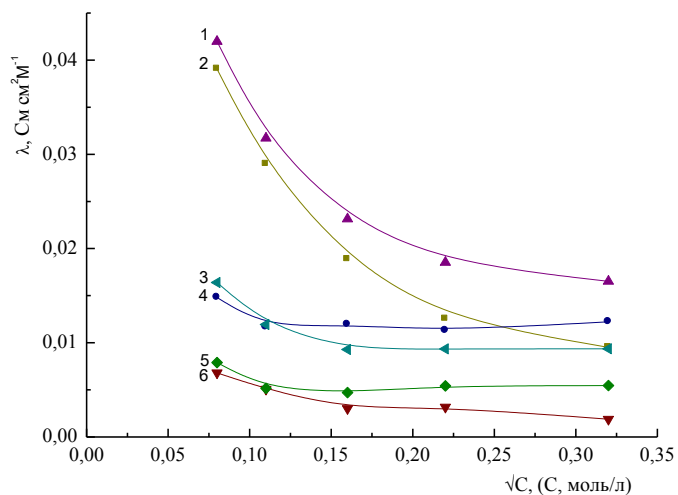


Рисунок 5.30 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРБ в ацетонітрилі: 1 – С-2-4»; 2 – С-4-5''; 3 – С-4-4»; 4 – С-4-3»; 5 – С-2-3; 6 – С-3-1»

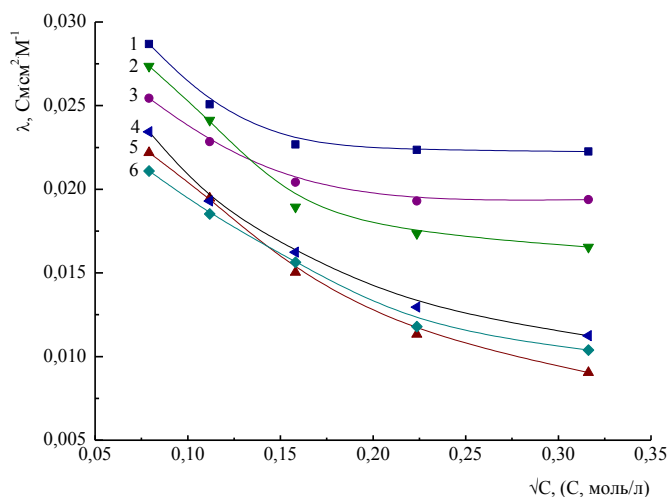


Рисунок 5.31 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРЙ в ацетоні: 1 – С-2-1*; 2 – С-2-4*; 3 – С-3-1*; 4 – С-1-4*; 5 – С-2-2*; 6 – С-4-4*

Дисоціація та іонна провідність ІРМ у неводних розчинниках визначається: по-перше, діелектричною проникністю розчинника згідно правила Каблукова-Томсона-Нернста: чим більша діелектрична проникність розчинника, тим вища ступінь дисоціації електроліту та іонна провідність його розчину; по-друге, в'язкістю розчинника, вплив якого на швидкість іону можливо оцінити за формулою Стокса.

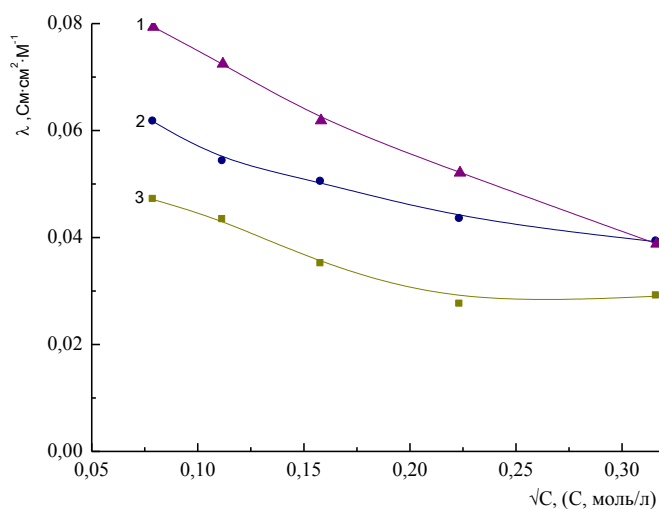


Рисунок 5.32 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної іонної провідності (λ) МІРТ в ацетоні: 1 – С-1-4**; 2 – С-2-4**, 3 – С-2-1**

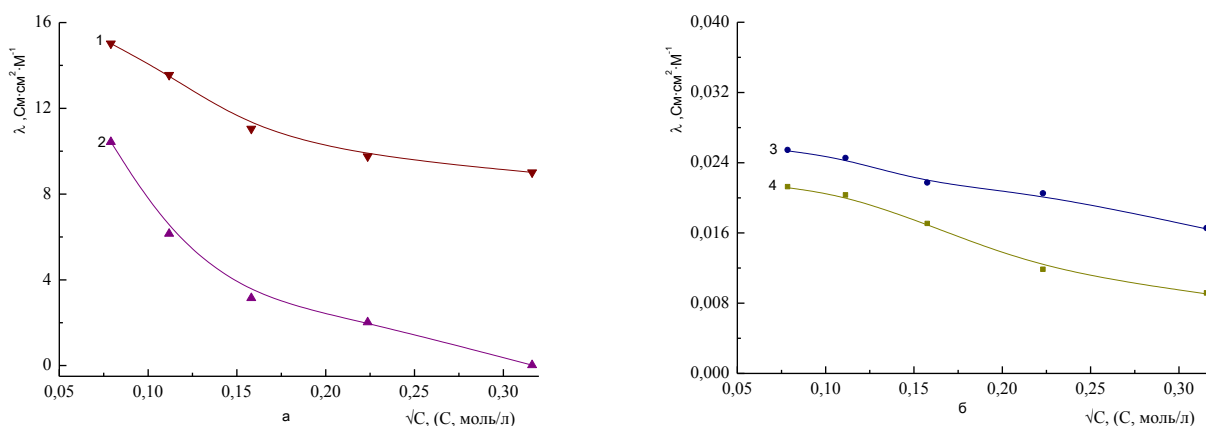


Рисунок 5.33 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної провідності (λ) ДІРФ у етанолі: 1а – С-20-1-2**; 2а – С-20-3**; 3б – С-20-2**; 4б – С-20-4**

У роботі також досліджено вплив будови нових МІР на концентраційну залежність іонної провідності їх органічних розчинів (рис. 5.28-5.31, 5.35-5.38).

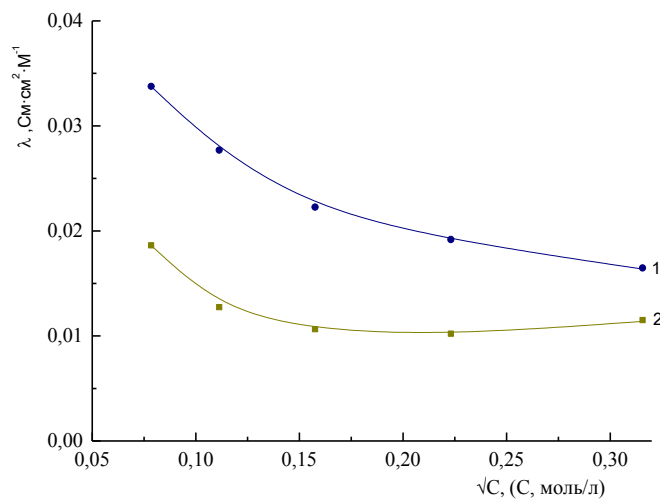


Рисунок 5.34 – Концентраційна ($\sqrt{C}$) залежність молярної провідності (λ) ДІРТ у етанолі: 1 – С-20-1***; 2 – С-20-2***

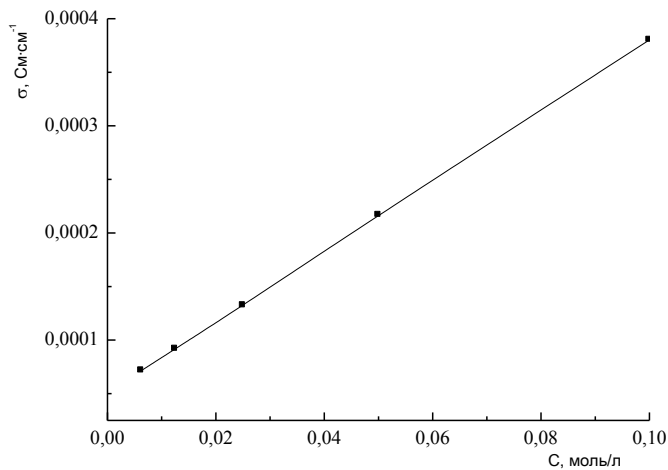


Рисунок 5.35 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) ПІР (С-7-6) у диметилформаміді

Вплив типу аніонної частини МІР на концентраційну залежність іонної провідності їх органічних розчинів. Аналіз рис. 5.29-5.32 показав, що тип аніону МІР змінює іонну провідність органічного розчину цих сполук: С-2-1 (з аніоном хлору) складає $0,0007 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, а для С-2-1* (з аніоном йоду) – $0,0152 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ та С-2-1** (з аніоном тетрафторборату) – $0,0290 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; іонна провідність С-2-2 (з аніоном хлору) складає $0,0028 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, а для С-2-2* (з аніоном йоду) – $0,0091 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; іонна провідність С-2-4 (з аніоном хлору) складає $0,0017 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, а для С-2-4» (з аніоном бромом) складає $0,0135 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, а для С-2-4* (з аніоном йоду) – $0,0111 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ та С-2-4** (з аніоном тетрафторборату) – $0,0392 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; іонна провідність С-1-4 (з аніоном хлору) складає $0,0106 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, а для С-1-4** (з аніоном йоду) – $0,0112 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ та С-1-4** (з аніоном тетрафторборату) – $0,0168 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$; іонна провідність С-3-1» (з аніоном бромом) складає $0,0019 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$, а для С-3-1** (з аніоном йоду) – $0,0109 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$.

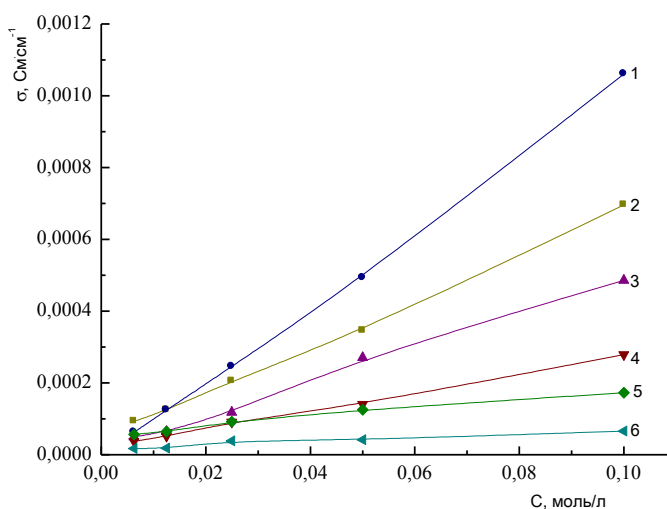


Рисунок 5.36 – Концентраційна (С) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРХ в ацетонітрилі: 1 – С-1-4; 2 – С-1-5; 3 – С-2-3; 4 – С-2-2; 5 – С-2-4; 6 – С-2-1

Таким чином, спостерігається збільшення іонної провідності органічного розчину МІР при заміні аніонів хлору, бромиду в МІР на аніон йоду, тетрафторборату, що відповідає аналогічній закономірності МІР у воді.

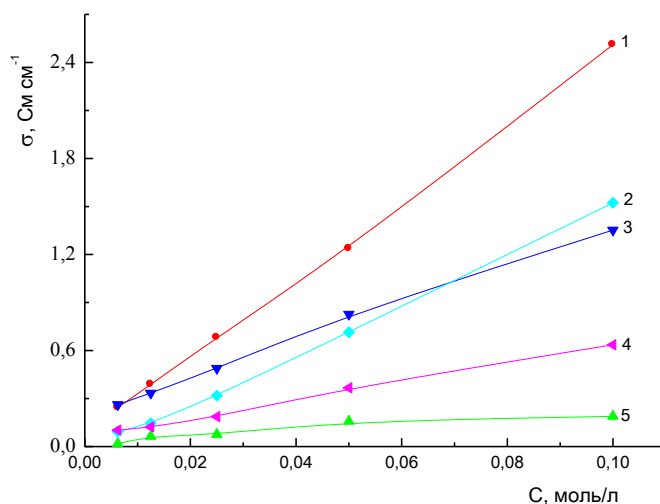


Рисунок 5.37 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРБ в ацетонітрилі: 1 – С-4-5»; 2 – С-4-3»; 3 – С-2-4»; 4 – С-4-4»; 5 – С-3-1»

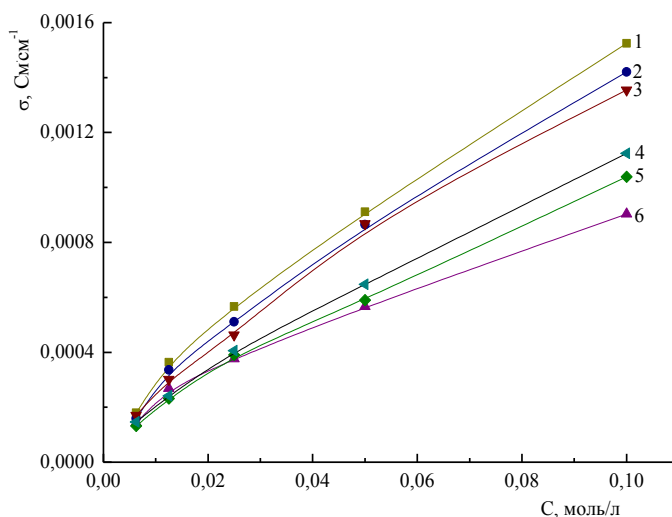


Рисунок 5.38 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) МІРЙ в ацетоні: 1 – С-2-1*; 2 – С-3-1*; 3 – С-2-4*; 4 – С-1-4*; 5 – С-4-4*; 6 – С-2-2*

Необхідно зазначити, що розглянуті МІР у воді мають більшу молярну іонну провідність, ніж у органічних розчинниках. Це обумовлено меншою діелектричною проникністю використовуваних органічних розчинників порівняно з діелектричною проникністю води.

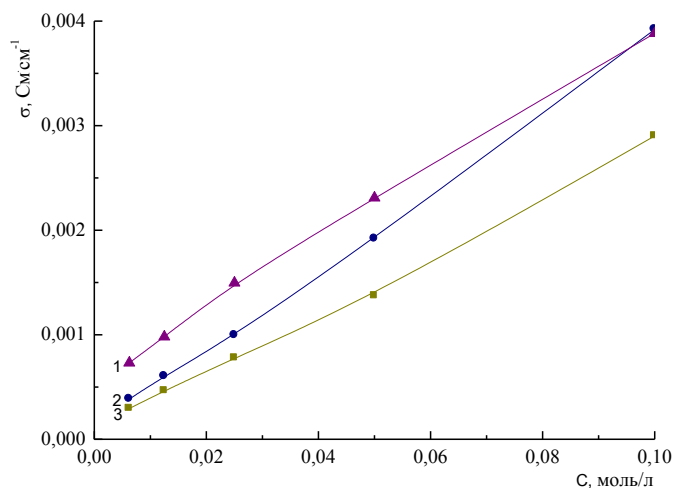


Рисунок 5.39 – Концентраційна (C) залежність питомої провідності (σ) МІРТ в ацетоні: 1 – С-1-4**; 2 – С-2-4**, 3 – С-2-1**

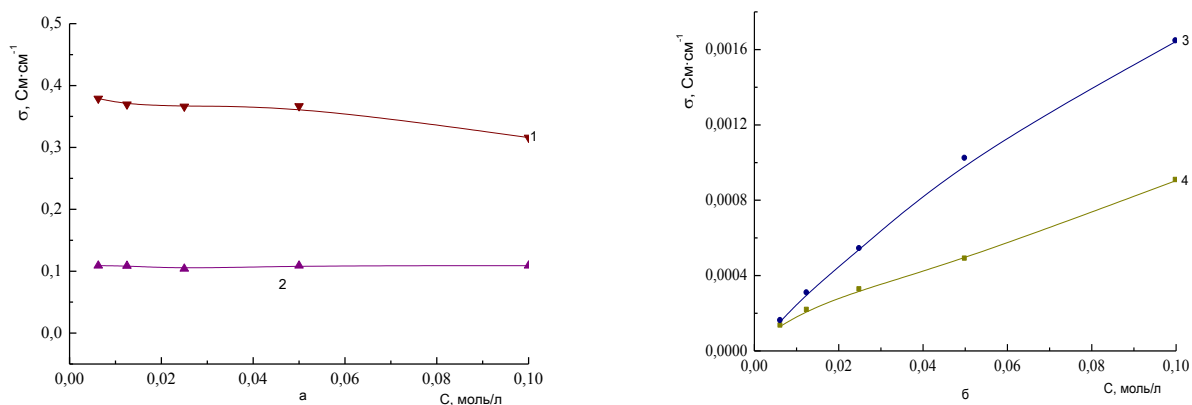


Рисунок 5.40 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) ДІРФ у етанолі: 1а – С-20-1-2**; 2а – С-20-3**; 3б – С-20-4**; 4б – С-20-2**

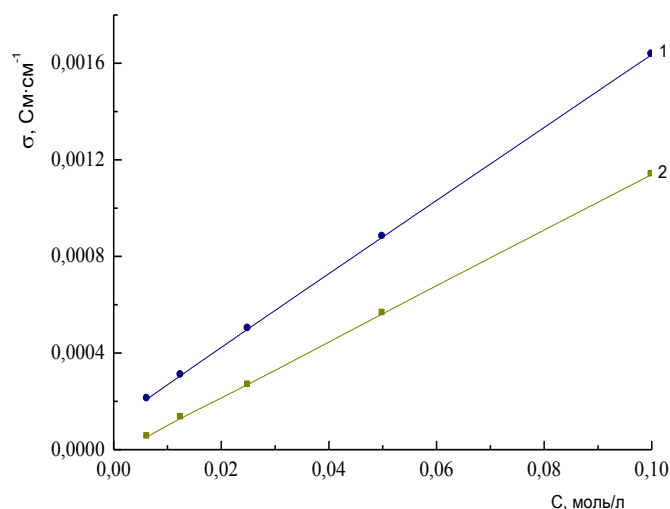
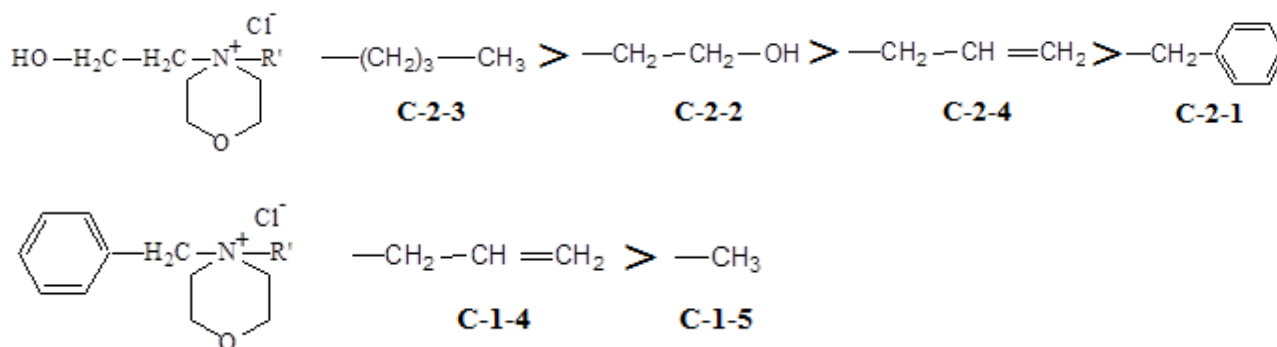


Рисунок 5.41 –Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) ДІРТ у етанолі: 1 – C-20-1***; 2 – C-20-2***

Вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену МІР на концентраційну залежність іонної провідності їх органічних розчинів. За результатами дослідження (рис. 5.29-5.32) встановлено вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену МІР на концентраційну залежність іонної провідності їх органічних розчинів (рис. 5.42), що добре корелює з іонною провідністю цих сполук (рис. 5.5) та їх водних розчинів (рис. 5.27). Так, іонна провідність МІРХ, МІРЙ, МІРТ лінійно зменшується в аналогічному ряду, однак для МІРБ, МІРЙ, ДІРФ спостерігається протилежна закономірність.



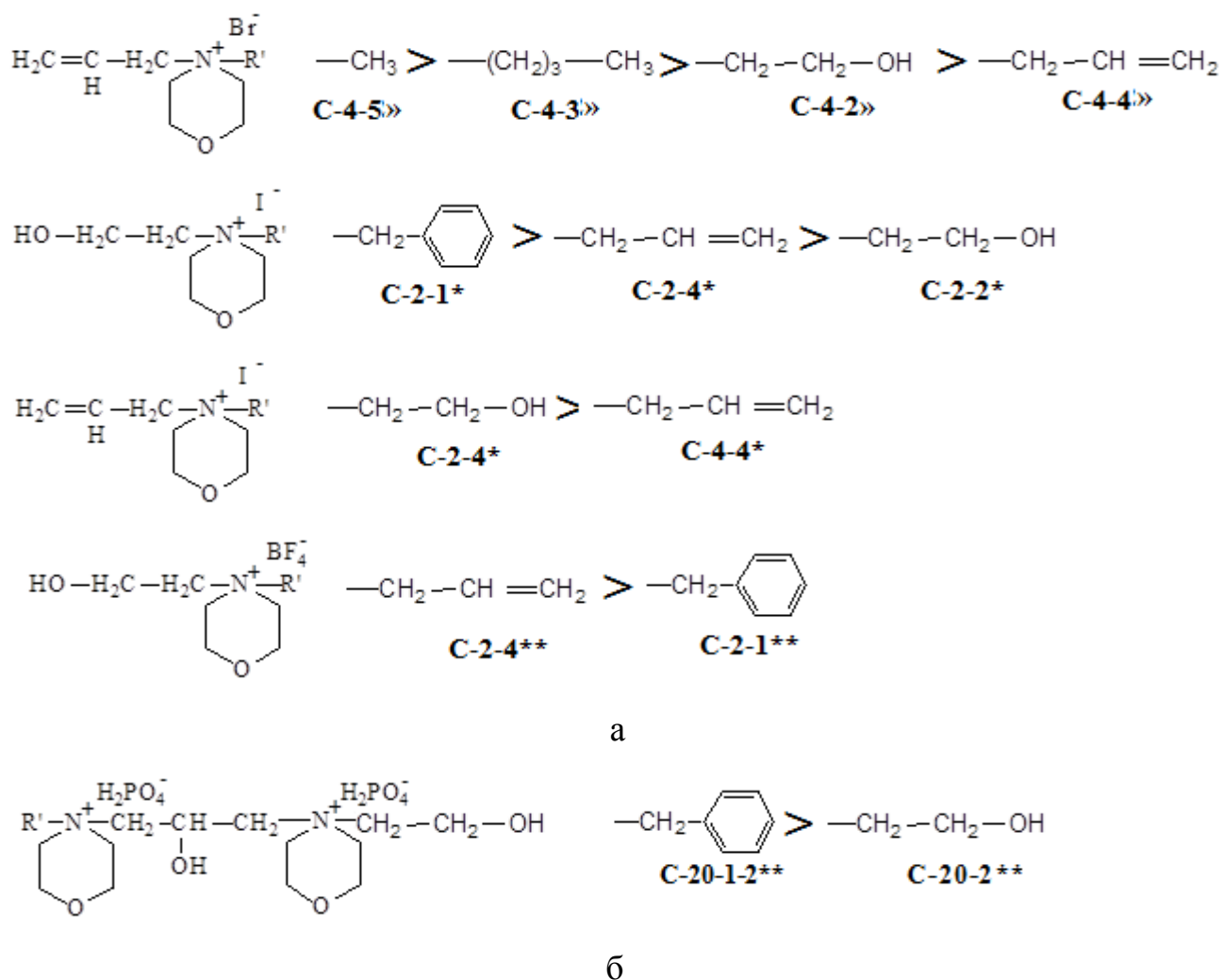


Рисунок 5.42 – Вплив замісників при четвертинному атомі Нітрогену іонних рідин іоненового типу (а – мономерних, б – димерних) на іонну провідність їх органічних речовин

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.

Збільшення іонної провідності водного та неводного розчинів ІРМ при заміні аніонів хлору, бромиду на йод, тетрафторборат, можливо пояснити, ймовірно, перевагою впливу взаємодії іонів та природи розчиненої речовини, діелектричної проникності розчинника над радіусом аніону.

Зі збільшенням розведення молярна іонна провідність зростає та в області великих розведень наближається до граничної величини (граничної іонної провідності), що відповідає іонній провідності нескінченно розведеного розчину, тобто характеризує повну дисоціацію електроліту та відсутність сил електростатичної взаємодії між іонами. Гранична рухливість іонів характеризує певний тип іону та залежить від природи розчинника та температури.

Зростання ступеня дисоціації зі зменшенням концентрації ІРМ у молекулярному розчиннику можливо пояснити переходом від специфічних локалізованих міжчасткових взаємодій до неспецифічних іон-дипольних або дисперсійних. При високих значеннях ступеня дисоціації, можливо, відбувається упорядковане перерозподілення аніонів ІР у будові іонних асоціатів, а також упорядкована орієнтація молекул розчинника поблизу іонів у випадку сольватації. При найменшій концентрації ІРМ у розчиннику відбувається дисоціація найменших іонних пар на вільні іони, що, можливо, супроводжується розривом слабких водневих зв'язків між позитивнозарядженим катіоном і електронегативним аніоном.

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

кисотно-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.

5.4 Висновки

1. 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. 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.

3. 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.

4. 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 ($-28 \div -135^{\circ}\text{C}$).

5. 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.

РОЗДІЛ 6

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ТА ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

У шостому розділі на підставі джерел [379-381, 384, 388, 392, 393, 396, 400-408, 412, 418, 421, 424, 429, 432, 435, 437, 439, 442, 444, 447, 449-451, 453-458, 461, 462] розглянуто можливі галузі практичного застосування синтезованих ІРМ: як компонента рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв, компонента для мембран паливних елементів на основі поліелектролітних комплексів, компонента плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату або триацетату целюлози, компонента рідких електролітів для сонячних батарей, як озононеруйнуючих миючих засобів для очищення деталей і вузлів тертя ракетно-космічної техніки у середовищі рідкого кисню, як екстрагентів фенолу або бісфенолу А, як коагулянтів водної суспензії бентоніту.

Усі синтезовані ІРМ можливо застосовувати як компонент рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв, компонент органічних сонячних елементів, компонент для мембран паливних елементів на основі ПЕК, чутливі елементи для рефрактометричного аналізу, компонент джерел струму, розчинники, каталітичні середовища.

Відомо [333] застосування ІРЧАС (бензилтриметиламоній хлорид, бензилтриетиламоній хлорид, бензилдиметиламоній хлорид) як компонента рідких електролітів для різних електрохімічних пристроїв. Основним недоліком цих ЧАС є високі значення температури плавлення. У [324] синтезовано полімерні ІР, отримані радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних пірролідінію, імідазолію з іонною провідністю ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-10} См·см⁻¹) при кімнатній температурі, що мають високе значення температури

склування ($T_g = -8 \div 80^\circ\text{C}$). Однак, актуальним є спрямований синтез ПІР та ІР іоненового типу, здатних працювати в діапазоні температур від -65°C до 65°C , з високою іонною провідністю за рахунок будови їх катіонної та аніонної частини. Вперше синтезовані ІРМ термічно стабільні сполуки, що мають температуру склування у діапазоні від -28°C до -135°C та високу іонну провідність $\sim 10^{-1} \div 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Тобто, в усіх випадках спостерігається значно більша (ефективніша), порівняно з раніше відомими полімерами [324], іонна провідність, на чотири-п'ять порядків вища при значно меншій температурі склування.

Завдяки цьому ІРМ можливо рекомендувати як модельні будови низькотемпературних ІР та застосовувати як компонент рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (у літєвих джерелах струму, конденсаторах, органічних сонячних елементах тощо).

Уперше досліджено можливість застосування ІРМ як компонентів полімерних електролітів перспективних електрохімічних пристроїв на основі плівкових ПЕК у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук під керівництвом д.т.н. Червакова О.В. к.х.н. Герасименко К.О. і у групі НДЛ ХДС д.х.н., професора Шембель О.М. [334]. Вивчено можливість використання ІРМ як реагенти для синтезу плівкових поліелектролітних комплексів (ПЕК) на основі просторово зшитих сульфокислотних похідних поліаміду (ПА) і полівінілового спирту (ПВС). Синтезовано ПЕК на основі зшитих сульфокислотних полімерів (ПА або ПВС) й МІР. Досліджено ІРМ як компоненти плівкових ПЕК на основі зшитих сульфокислотних полімерів. Показано, що плівкові ПЕК на основі зшитих сульфокислотних полімерів й ІРМ характеризуються хорошою здатністю набухати у воді та ІРМ. Встановлено, що синтезовані плівкові полімерні матеріали мають високу межу міцності при розтягу (17-24 МПа), іонну провідність ($2,9 \cdot 10^{-3} - 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) та високе світлопропускання ($\sim 80\%$). Синтезовані ІРМ є перспективними до застосування як ефективні реагенти для синтезу ПЕК на основі сульфокислотних полімерів,

як компонентів полімерних електролітів перспективних електрохімічних пристроїв на основі ПЕК (див. додаток А).

У рамках науково-технічного співробітництва з ДП «КБ Південний» (м. Дніпропетровськ) проведено порівняльний аналіз синтезованих МІР та їх закордонних аналогів. Показано можливість створення в Україні конкурентоспроможних на світовому ринку миючих озононеруючих засобів на основі ІРМ для заміни хладону-113, який застосовують при підготовці деталей і вузлів, що працюють у середовищі рідкого кисню. Отримано позитивні ефекти від застосування нових МІР як миючих озононеруючих засобів для очищення деталей і вузлів, що підтверджено актом випробувань (див. додаток В).

6.1 Застосування іонних рідин іоненового типу як компонентів рідких електролітів для органічних сонячних елементів

6.1.1 Мономерні іонні рідини іоненового типу як компоненти рідких електролітів для органічних сонячних елементів

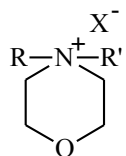
У сучасних технологіях актуальним є розробка альтернативних видів енергії за рахунок перетворення сонячного електромагнітного випромінювання на електричний струм – сонячні батареї, виробництво яких розвивається швидкими темпами в різних напрямках. Попередніми дослідженнями встановлено, що нові сонячні батареї з шаром інкапсулованих наночасток та ІР високої провідності мають високу ефективність конверсії.

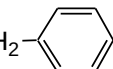
Виявлено, що термічно стабільні МІРГ (табл. 4.2 розділу 4, п. 5.1 розділу 5) розчинні у воді, органічних розчинниках (метилен хлориді, спиртах, апротонних розчинниках). Встановлено, що синтезовані ІР мають температуру плавлення в діапазоні від -109°C до -55°C та високу іонну провідність $\sim 10^{-2} \div 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Тобто, в усіх випадках спостерігається значно більша (ефективніша), порівняно з раніше відомими сполуками [324, 333] іонна

провідність, на два-вісім порядків вища при значно меншій температурі плавлення.

Задачею наступних досліджень є з'ясування можливості використання МІРГ як компонента для чутливих сонячних комірок, здатних працювати в діапазоні температур від 15⁰С до 50⁰С, з високою іонною провідністю за рахунок будови об'ємних органічних катіонів та неорганічних аніонів ІР. Предметом дослідження було обрано МІР (табл. 6.1). Термостабільні МІР здатні працювати в діапазоні температур від 15-50⁰С за рахунок будови їх катіонної та аніонної частини. Так, для МІРХ та МІРБ такий діапазон температур складає 20-30⁰С; для МІРЙ – 15-50⁰С (винятком є С-2-1* – робоча температура до 45⁰С).

Таблиця 6.1 – Електрохімічні властивості (при температурі 20⁰С) системи KI/I₂ за наявності іонних рідин іоненового типу загальної формули

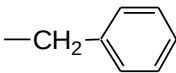
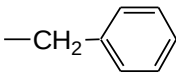
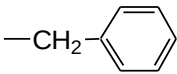


Шифр сполуки	Катіон		Аніон (X)	Концентрація ІР (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ_0), мСм·см ² ·М ⁻¹	Ступінь дисоціації (α)
	R'	R				
1	2	3	4	5	6	7
С-4-5»	—CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	Br	0,005	4,85	0,76
				0,010		0,46
				0,020		0,15
				0,040		0,06
				0,080		0,03
				0,100		0,02
С-1-5	—CH ₃	—CH ₂ — 	Cl	0,005	2,90	0,79
				0,010		0,52
				0,020		0,27
				0,040		0,12
				0,080		0,08
				0,100		0,06
С-2-1	—CH ₂ — 	—CH ₂ —CH ₂ —OH	Cl	0,005	3,00	0,77
				0,010		0,38
				0,020		0,18
				0,040		0,08
				0,080		0,04
				0,100		0,03

Продовження табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
C-3-1»	$-\text{CH}_2-$ 	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Br	0,005	2,75	0,70
				0,010		0,34
				0,020		0,14
				0,040		0,09
				0,080		0,04
				0,100		0,02
C-2-2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	0,005	4,50	0,64
				0,010		0,30
				0,020		0,17
				0,040		0,10
				0,080		0,05
				0,100		0,04
C-2-4»	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	0,005	3,90	0,74
				0,010		0,37
				0,020		0,22
				0,040		0,08
				0,080		0,04
				0,100		0,03
C-4-3»	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	0,005	4,75	0,72
				0,010		0,38
				0,020		0,16
				0,040		0,07
				0,080		0,03
				0,100		0,03
C-2-3	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	0,005	5,50	0,69
				0,010		0,33
				0,020		0,17
				0,040		0,09
				0,080		0,04
				0,100		0,03
C-4-4»	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	0,005	5,85	0,70
				0,010		0,36
				0,020		0,15
				0,040		0,07
				0,080		0,03
				0,100		0,02
C-2-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cl	0,005	4,00	0,74
				0,010		0,50
				0,020		0,28
				0,040		0,13
				0,080		0,07
				0,100		0,05
C-1-4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-$ 	Cl	0,005	6,00	0,71
				0,010		0,35
				0,020		0,16
				0,040		0,08
				0,080		0,03
				0,100		0,03

Продовж. табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7
C-2-1*		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	0,005	4,90	0,70
				0,010		0,36
				0,020		0,16
				0,040		0,08
				0,080		0,03
				0,100		0,02
C-3-1*		$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	I	0,005	6,50	0,72
				0,010		0,35
				0,020		0,14
				0,040		0,05
				0,080		0,02
				0,100		0,02
C-2-2*	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	0,005	6,00	0,75
				0,010		0,37
				0,020		0,20
				0,040		0,11
				0,080		0,05
				0,100		0,04
C-4-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	I	0,005	6,75	0,72
				0,010		0,34
				0,020		0,11
				0,040		0,04
				0,080		0,009
				0,100		0,006
C-2-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	0,005	7,75	0,69
				0,010		0,33
				0,020		0,18
				0,040		0,09
				0,080		0,04
				0,100		0,02
C-1-4*	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		I	0,005	5,15	0,68
				0,010		0,37
				0,020		0,16
				0,040		0,06
				0,080		0,03
				0,100		0,01

Модельною системою прототипу сонячних комірок було обрано систему KI/I_2 у співвідношенні 10/1 [289]. Компонентом для модельної системи – МІРГ у співвідношенні 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1 до системи KI/I_2 . З метою досягнення більш реальної системи чутливих сонячних комірок до системи KI/I_2 додавали МІРЙ.

Кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500 визначали іонну провідність модельної та реальної системи чутливих сонячних

комірок. Вивчення іонної провідності модельної та реальної системи чутливих сонячних комірок проводили в діапазоні температур 15-50⁰С. Молярну іонну провідність досліджуваної модельної та реальної системи чутливих сонячних комірок розраховували згідно з [16].

Досліджено питому та молярну іонну провідність системи KI/I₂ і системи KI/I₂ при наявності MIP у діапазоні температур 15-50⁰С (рис. 6.1-6.24).

На рис. 6.1-6.3 показано, що максимум питомої іонної провідності припадає для концентрацій компонент MIPБ та MIPX 0,005 моль/л та MIPЙ 0,01 моль/л у системі KI/I₂. При подальшому збільшенні концентрації IP у системі KI/I₂ відбувається зменшення питомої іонної провідності системи, пов'язане з утворенням асоційованого стану MIP у системі KI/I₂.

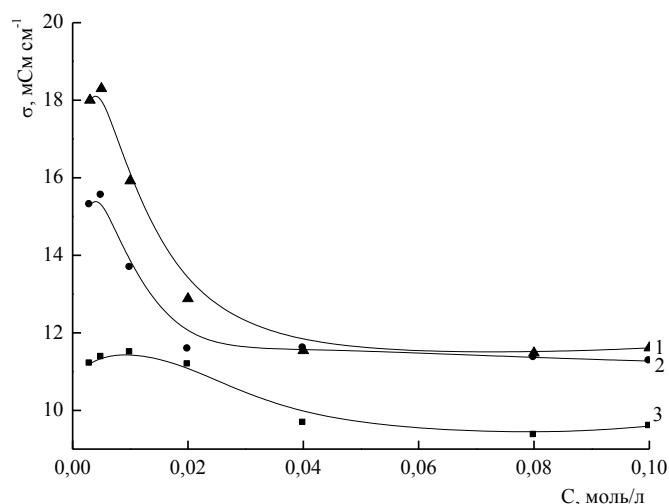


Рисунок 6.1 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I₂ за наявності C-2-1 при різних температурах, ⁰С: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20

Різне зростання іонної провідності зумовлено збільшенням кількості можливих носіїв заряду за рахунок утворення іонних пар або агрегатів. Досягнення максимальної іонної провідності системи KI/I₂ характеризується областю фазового розподілу: молекули електроліту викидають частину іонів у розчин під дією молекул розчинника, тобто IP дисоціює. Зменшення питомої

іонної провідності системи KI/I_2 при збільшенні концентрації добавки вище оптимальної пов'язане з утворенням асоційованого стану МІР у системі KI/I_2 .
Такий висновок ґрунтується на раніше наведених результатах [15].

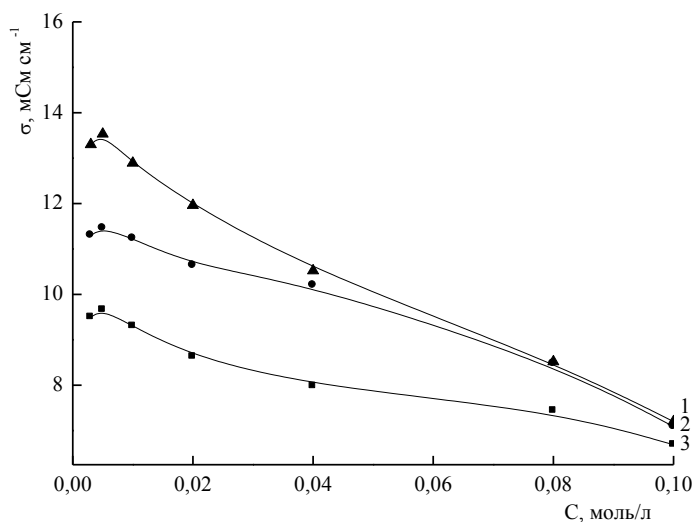


Рисунок 6.2 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності С-3-1» при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20

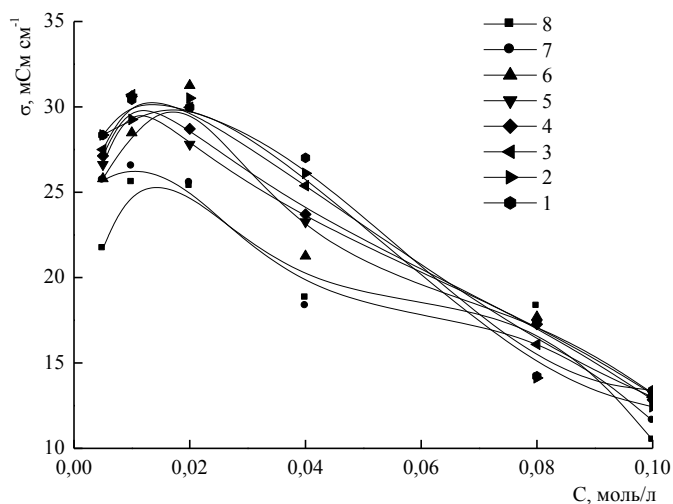


Рисунок 6.3 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності С-2-4* при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 50; 2 – 45; 3 – 40; 4 – 35; 5 – 30; 6 – 25; 7 – 20; 8 – 15

Криві концентраційної залежності молярної іонної провідності (рис. 6.4-6.6) системи KI/I_2 за наявності МІР мають гіперболоїдний характер. Однак характер кривих не збігається з екстремальним характером кривих концентраційної залежності питомої іонної провідності цих МІР (рис. 6.1-6.3), що зумовлено дисоціацією МІР у розчині.

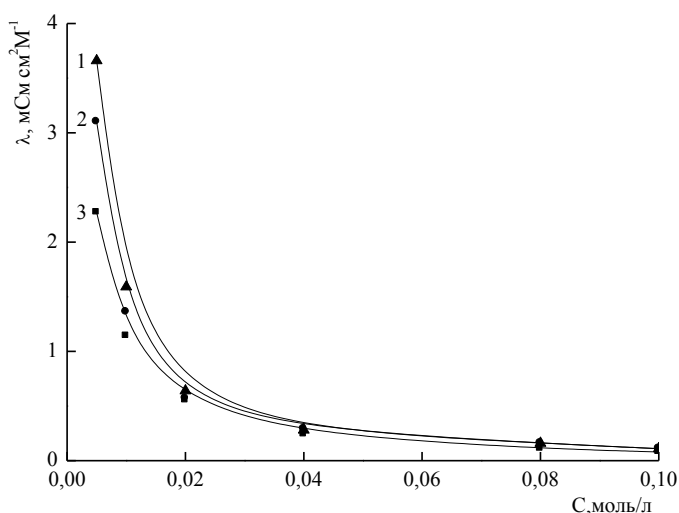


Рисунок 6.4 – Концентраційна (C) залежність молярної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності С-2-1 при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20

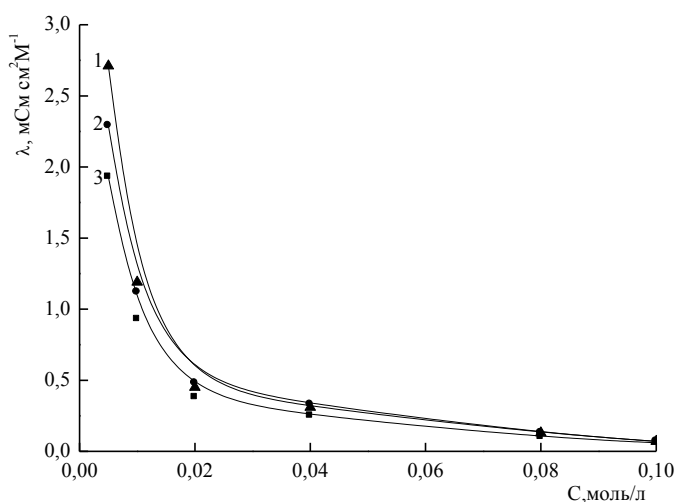


Рисунок 6.5 – Концентраційна (C) залежність молярної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності С-3-1» при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20

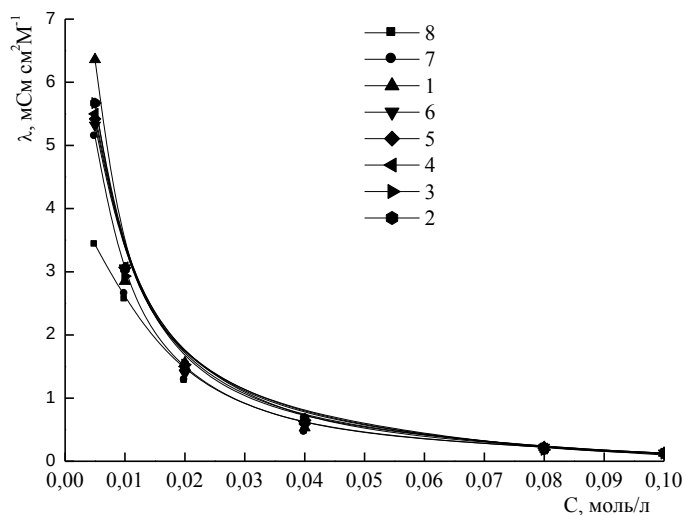


Рисунок 6.6 – Концентраційна (C) залежність молярної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності C-2-4* при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 45; 4 – 40; 5 – 35; 6 – 30; 7 – 20; 8 – 15

У діапазоні температур 20-30 $^{\circ}C$ (для МІРХ та МІРБ) та 15-50 $^{\circ}C$ (для МІРЙ) спостерігається зростання питомої іонної провідності модельної системи KI/I_2 при додаванні досліджуваних МІР у всьому інтервалі розглянутих концентрацій (рис. 6.7-6.9), що не відповідає нахилу кривих температурної залежності питомої іонної провідності МІР.

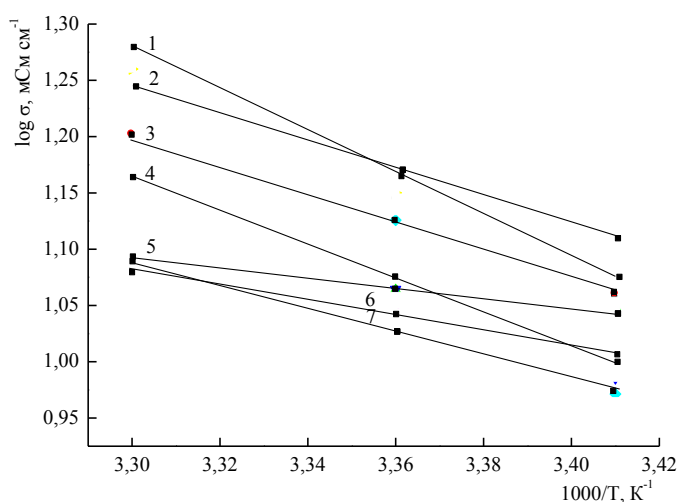


Рисунок 6.7 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 (2) при наявності C-2-1 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,1; 6 – 0,08; 7 – 0,04

Тобто, при введенні до модельної системи KI/I_2 МІР відбувається, ймовірно, зменшення рухливих носіїв заряду, що призводить до зниження в'язкого стану системи KI/I_2 . Найбільше зростання значень іонної провідності спостерігається при температурі 30°C (для МІРХ та МІРБ) та 50°C (для МІРЙ). Однак робоча температура експлуатації чутливих сонячних комірок складає 20°C .

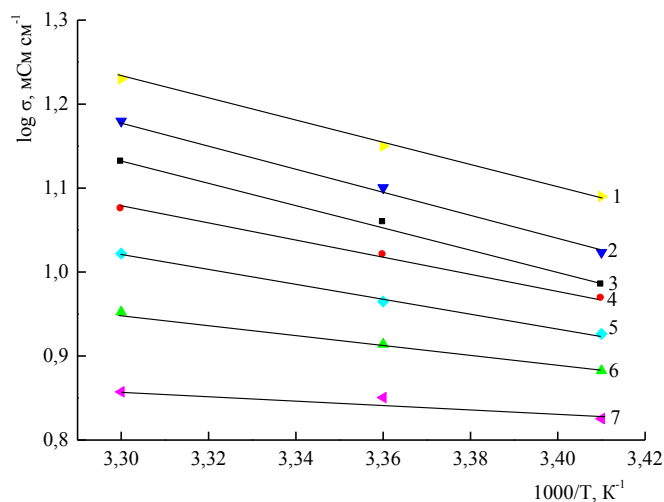


Рисунок 6.8 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 (1) при наявності С-3-1» різної концентрації, моль/л: 2 – 0,04; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,08; 6 – 0,02; 7 – 0,1

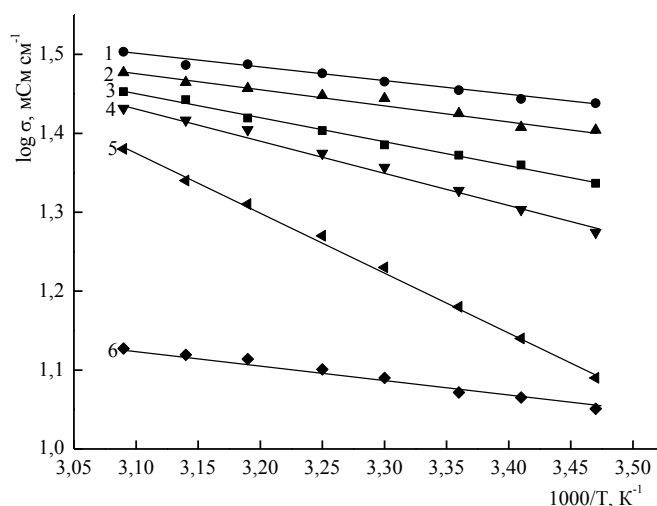


Рисунок 6.9 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 (5) при наявності С-2-4* різної концентрації, моль/л: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,005; 4 – 0,04; 6 – 0,1

Для всіх систем KI/I_2 за наявності МІР спостерігається зменшення молярної іонної провідності при зниженні температури (рис. 6.10-6.12). Тобто, температурна залежність молярної іонної провідності прототипу сонячної комірки відповідає рівнянню Арреніуса [15]. Крім того, значення питомої іонної провідності системи KI/I_2 за наявності МІР корелюють зі значеннями молярної іонної провідності цих систем.

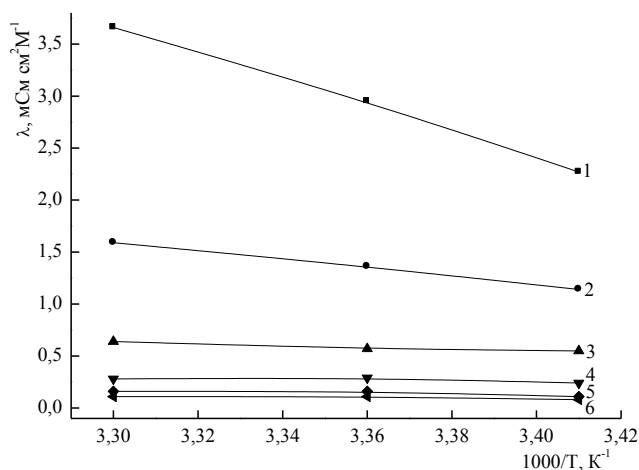


Рисунок 6.10 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) системи KI/I_2 при наявності С-2-1 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

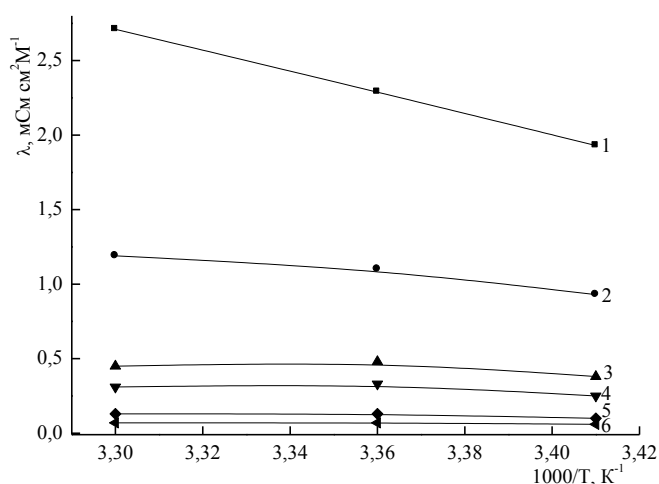


Рисунок 6.11 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 при наявності С-3-1» різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

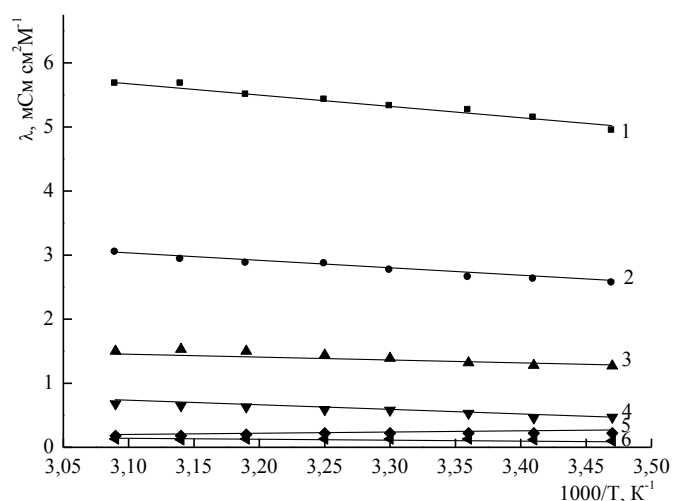


Рисунок 6.12 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) системи KI/I_2 у присутності С-2-4* різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

Граничну молярну іонну провідність (табл. 6.1) системи KI/I_2 за наявності МІР визначено методом графічної екстраполяції до нульової концентрації (рис. 6.13-6.15) [335].

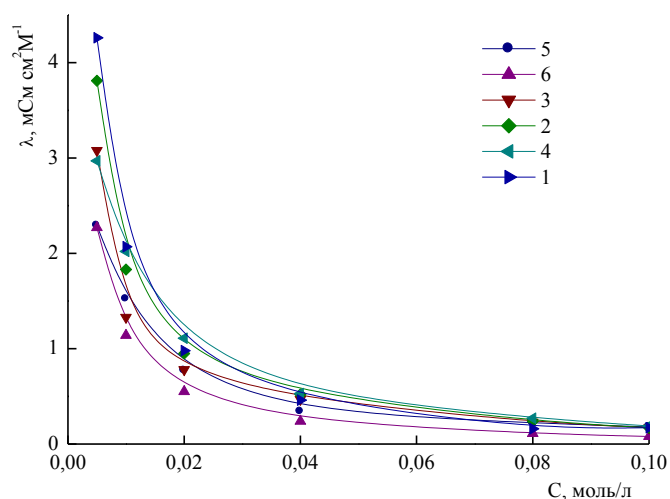


Рисунок 6.13 – Концентраційна (C) залежність молярної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності МІРХ при температурі 20°C : 1 – С-1-4; 2 – С-2-3; 3 – С-2-2; 4 – С-2-4; 5 – С-1-5; 6 – С-2-1

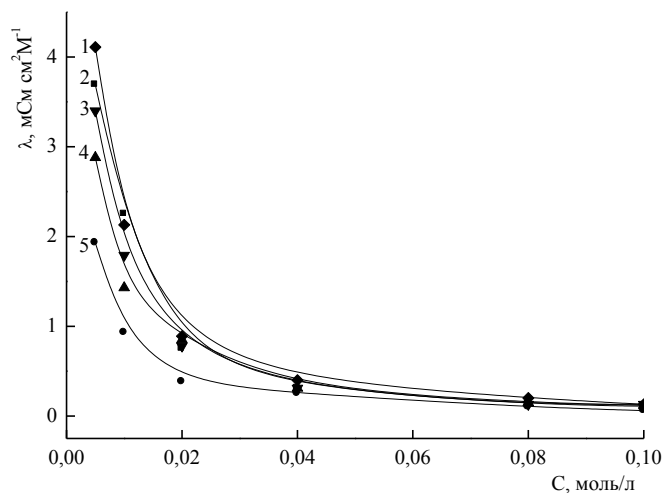


Рисунок 6.14 – Концентраційна (C) залежність молярної провідності (λ) системи KI/I_2 МІРБ при температурі 20°C : 1 – С-4-4»; 2 – С-4-5''; 3 – С-4-3»; 4 – С-2-4»; 5 – С-3-1»

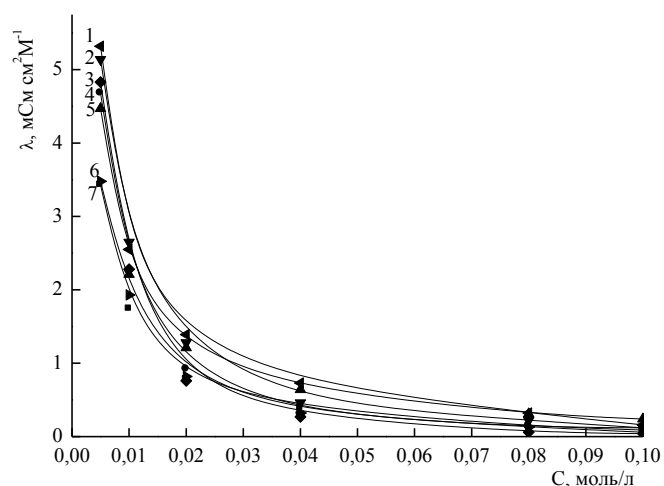


Рисунок 6.15 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності МІРІ при температурі 20°C : 1 – С-2-4*; 2 – С-2-4*; 3 – С-4-4*; 4 – С-3-1*; 5 – С-2-2*; 6 – С-1-4*; 7 – С-2-1*

До табл. 6.1 необхідно зазначити, що дисоціація у розчині зростає зі зменшенням концентрації МІР у системі прототипу сонячних комірок, тобто, збільшення концентрації МІР у системі KI/I_2 приводить до руйнування асоціатів. Крім того, заміна аніона хлору та бромиду на йод в МІР значно не впливає на ступінь дисоціації.

Найбільша іонна провідність системи KI/I_2 за наявності МІРХ та МІРБ складає $22,18 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ та $22,58 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$, а при наявності МІРЙ – $29,17 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$. З'ясовано (рис. 6.16-6.18), що оптимальний склад системи $KI/I_2/\text{МІРХ}$ та МІРБ становить 10/1/0,005, а системи $KI/I_2/\text{МІРЙ}$ становить 10/1/0,01.

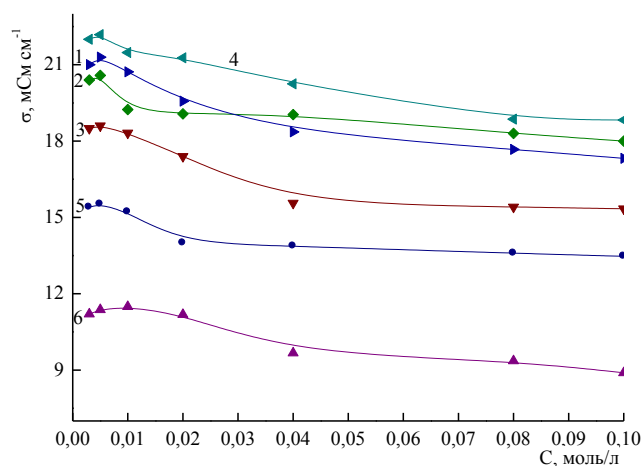


Рисунок 6.16 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності МІРХ при температурі 20°C : 1 – C-1-4; 2 – C-2-3; 3 – C-2-2; 4 – C-2-4; 5 – C-1-5; 6 – C-2-1

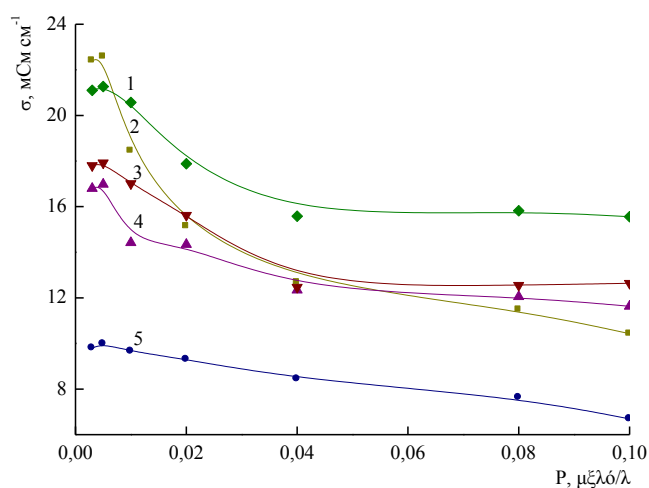


Рисунок 6.17 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності МІРБ при температурі 20°C : 1 – C-4-4»; 2 – C-4-5»; 3 – C-4-3»; 4 – C-2-4»; 5 – C-3-1»

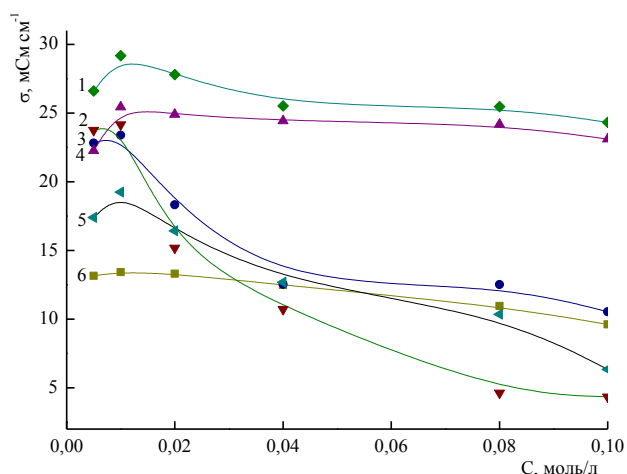


Рисунок 6.18 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності МІРІ при температурі 20°C : 1 – С-2-4*; 2 – С-4-4*; 3 – С-3-1*; 4 – С-2-2*; 5 – С-1-4*; 6 – С-2-1*

Порівняльний аналіз температурної залежності іонної провідності модельної системи KI/I_2 при оптимальній концентрації (0,01 моль/л) компонентів (рис. 6.19-6.24) показав, що більш значні зміни іонної провідності системи прототипу сонячної комірки спостерігаються при введенні МІР С-1-4, С-4-5», С-2-4*. Це пов'язано, ймовірно, високою іонною провідністю цих МІР, що обумовлено їх будовою, а саме наявністю алільних і гідроксильних груп у замісниках при четвертинному атомі Нітрогену ІР.

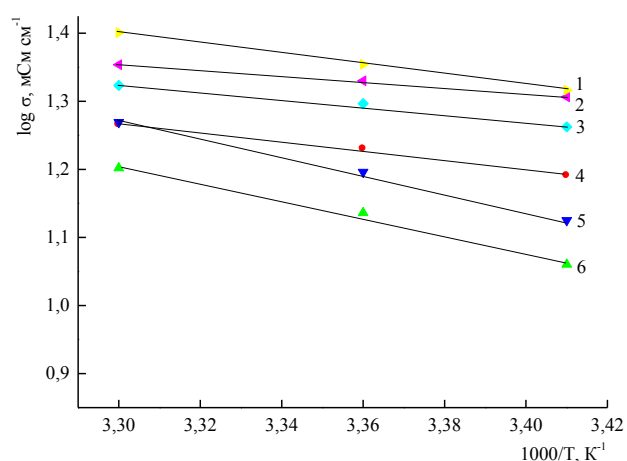


Рисунок 6.19 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 при наявності 0,01 моль/л МІРХ: 1 – С-1-4; 2 – С-2-4; 3 – С-2-3; 4 – С-1-5; 5 – С-2-2; 6 – С-2-1

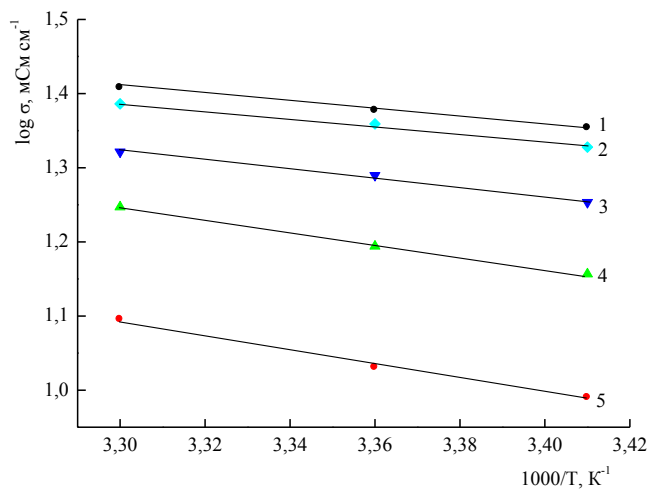


Рисунок 6.20 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 при наявності 0,01 моль/л МІРБ: 1 – С-4-5»; 2 – С-4-4»; 3 – С-4-3»; 4 – С-4-2»; 5 – С-3-1»

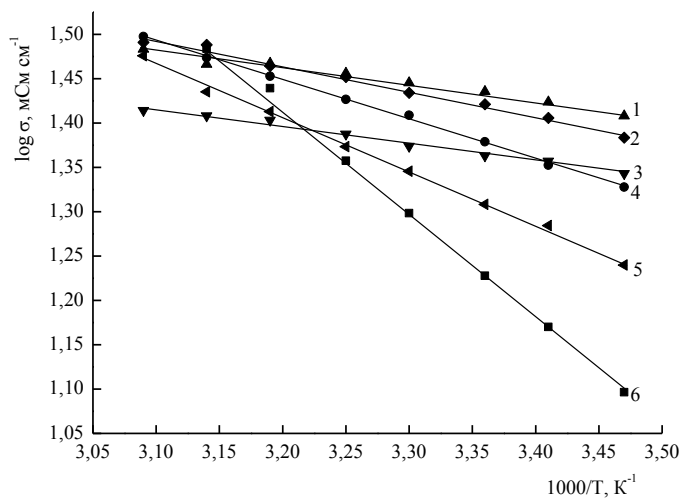


Рисунок 6.21 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 при наявності 0,01 моль/л МІРБ: 1 – С-2-4*; 2 – С-2-2*; 3 – С-4-4*; 4 – С-3-1*; 5 – С-1-4*; 6 – С-2-1*

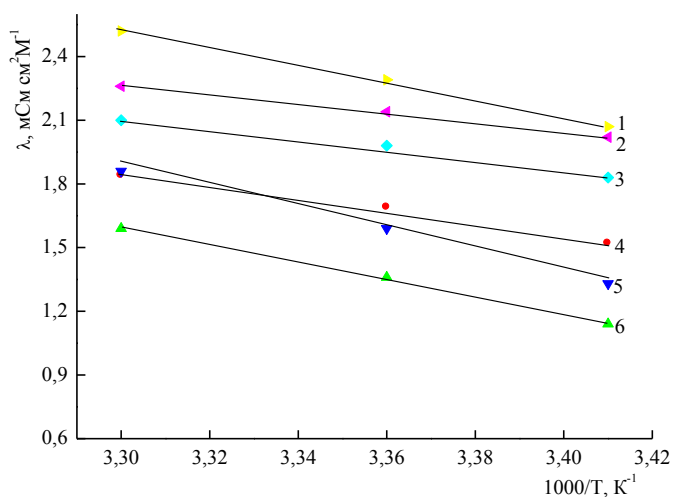


Рисунок 6.22 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) системи KI/I_2 при наявності 0,01 моль/л МІРХ: 1 – С-1-4; 2 – С-2-4; 3 – С-2-3; 4 – С-1-5; 5 – С-2-2; 6 – С-2-1

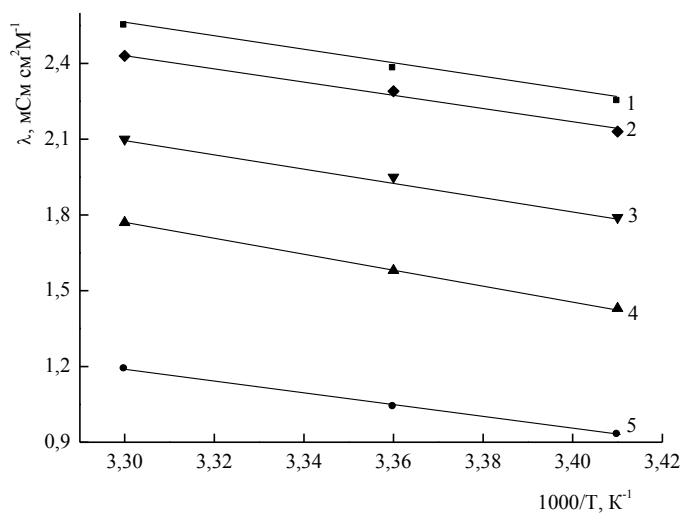


Рисунок 6.23 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) системи KI/I_2 при наявності 0,01 моль/л МІРБ: 1 – С-4-5»; 2 – С-4-4»; 3 – С-4-3»; 4 – С-2-4»; 5 – С-3-1»

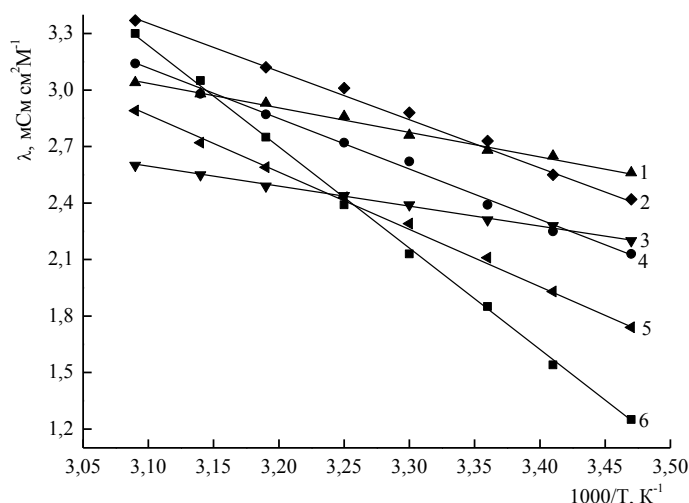


Рисунок 6.24 – Арреніусівські криві молярної провідності (λ) системи KI/I_2 при наявності 0,01 моль/л МІРЙ: 1 – С-2-4*; 2 – С-2-2*; 3 – С-4-4*; 4 – С-3-1*; 5 – С-1-4*; 6 – С-2-1*

Отже, МІР можливо використовувати як компоненти органічних сонячних елементів.

6.1.2 Димерні іонні рідини іоненового типу як компоненти рідких електролітів для органічних сонячних елементів

Низькотемпературні ІР (за рахунок виділення радикалів у катіонній та аніонній частині) і нові рідкі та пластицидні полімерні електроліти на їх основі можливо застосовувати для електрохімічних пристроїв нового класу, як наприклад літєві енергетичні джерела [336, 337], конденсатори [338], паливні елементи [339, 340] та чуттєві сонячні комірки [341-343].

Встановлено, що термічно стабільні ДІРГ (табл. 4.3 розділу 4, п. 5.1 розділу 5), розчинні у воді й органічних розчинниках, мають температуру плавлення у діапазоні від -89°C до -135°C та високу іонну провідність $\sim 10^{-1}-10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Тобто, в усіх випадках спостерігається значно більша (ефективніша), порівняно з раніше відомими сполуками [324, 333], іонна провідність, на три-дев'ять порядків вища при значно меншій температурі плавлення. ДІР здатні працювати в діапазоні температур від -135°C до 65°C з

високою іонною провідністю за рахунок будови їх об'ємних органічних катіонів та органічних або неорганічних аніонів.

Враховуючи усе зазначене, важливим є дослідження можливості застосування ДІР (табл. 6.2) як компонента для органічних сонячних елементів.

Модельною системою прототипу сонячних комірок було обрано систему KI/I_2 [289] (у співвідношенні 10/1) при наявності ДІРГ у різному співвідношенні: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1.

Дослідження іонної провідності модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок [16] проводили кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500 в діапазоні температур 15-30°C (рис. 6.25-6.44).

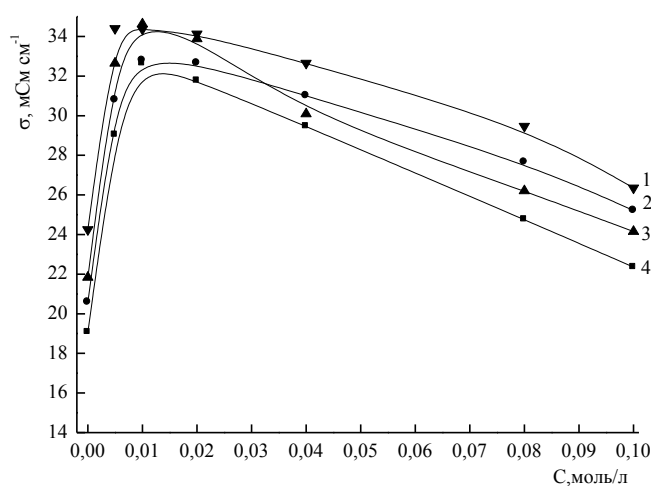


Рисунок 6.25 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності C-20-1, при різних температурах, °C: 1 – 30; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 15

Зростання іонної провідності ІР спостерігається при збільшенні кількості можливих носіїв заряду, що обумовлено утворенням іонних пар або агрегатів [15]. Максимум питомої провідності відбувається при концентрації ДІР у системі KI/I_2 0,01 моль/л (рис. 6.25-6.28), що характеризується областю фазового розподілу [15]. Подальше збільшення концентрації ІР у системі KI/I_2

дає зменшення питомої провідності системи, пов'язане з утворенням асоційованого стану ДІР у системі KI/I₂ [15].

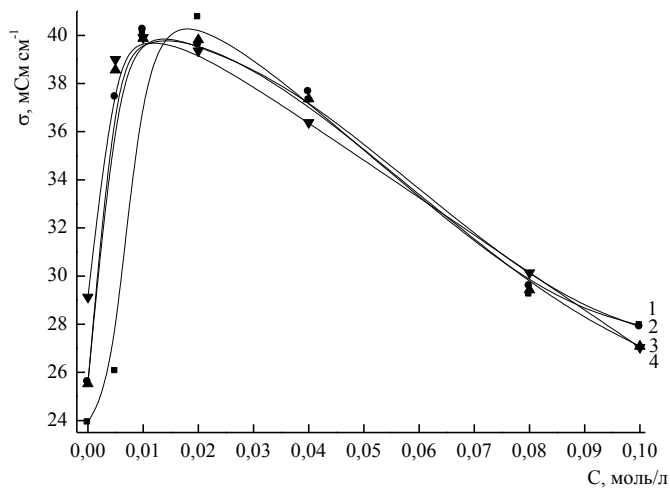


Рисунок 6.26 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I₂ за наявності C-20-3, при різних температурах, °C: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30

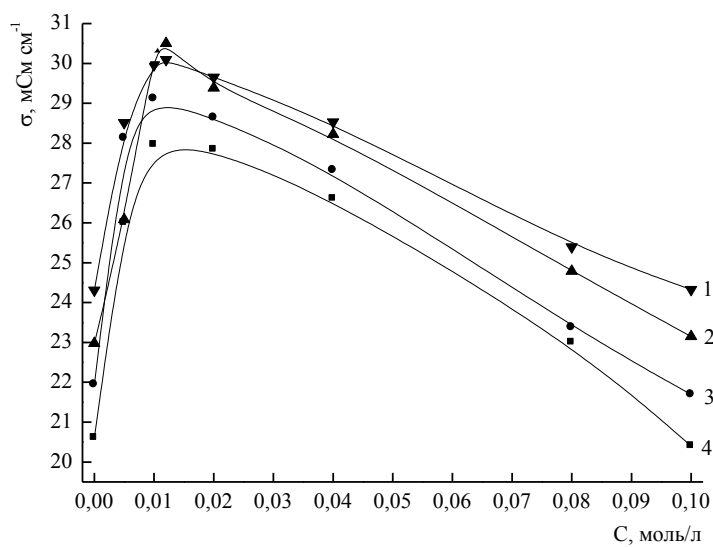


Рисунок 6.27 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I₂ за наявності C-20-1*, при різних температурах, °C: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15

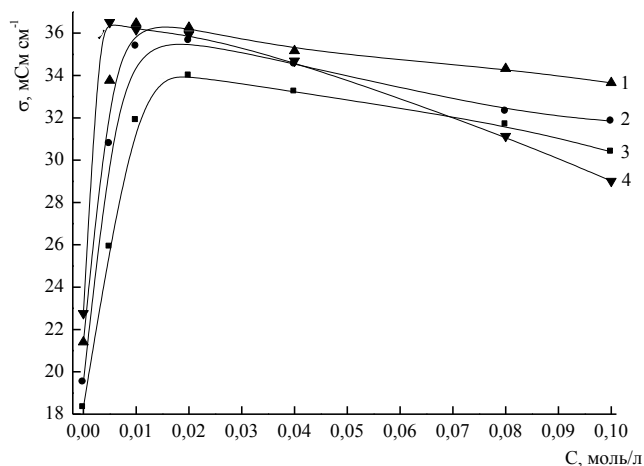


Рисунок 6.28 – Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності C-20-3*, при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 25; 2 – 20; 3 – 15; 4 – 30

Гіперболоїдний характер кривих концентраційної залежності молярної іонної провідності (рис. 6.29-6.32) системи KI/I_2 при введенні ДІР не збігається з екстремальним характером кривих концентраційної залежності їх питомої провідності (рис. 6.25-6.28). Таке явище можливо пояснити асоціацією ДІР у розчині.

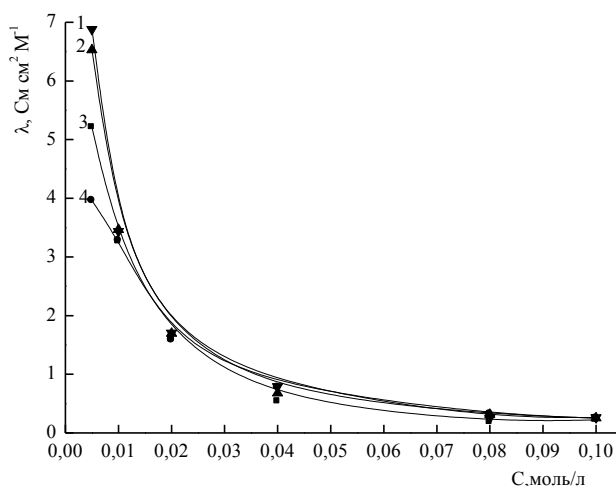


Рисунок 6.29 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності C-20-1 при різних температурах, $^{\circ}C$: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 15; 4 – 20

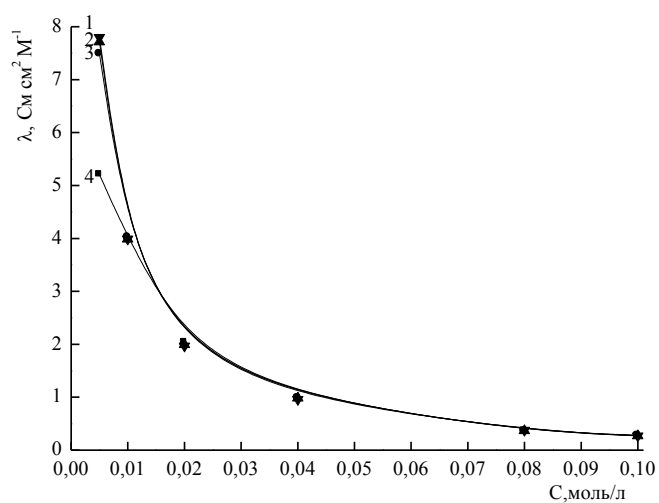


Рисунок 6.30 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) системи KI/I₂ за наявності C-20-3 при різних температурах, °C: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15

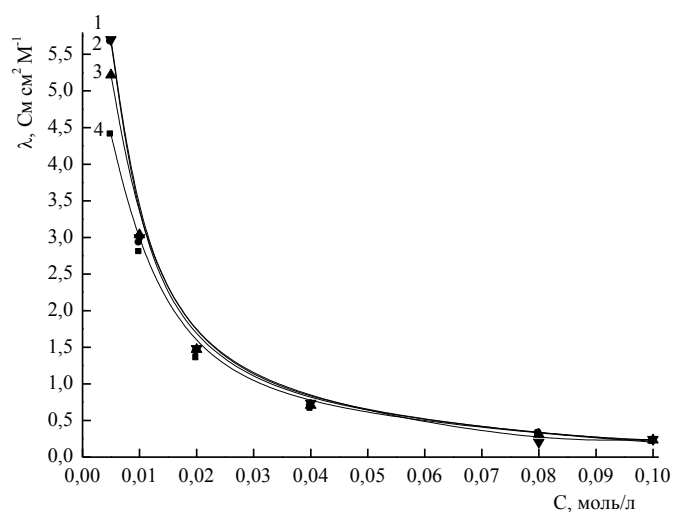


Рисунок 6.31 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) системи KI/I₂ за наявності C-20-1* при різних температурах, °C: 1 – 30; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 15

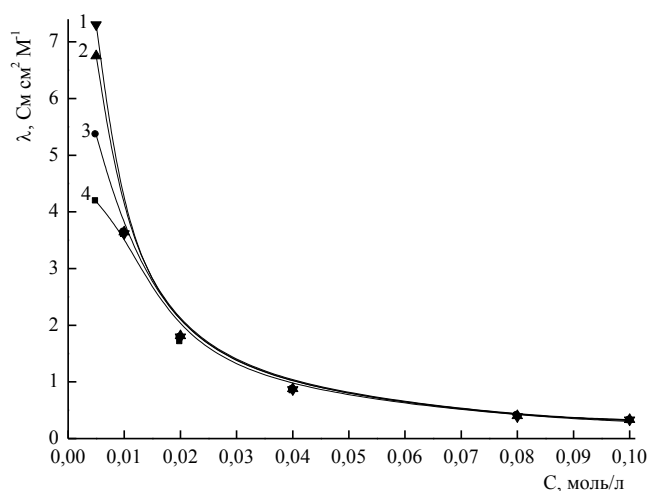


Рисунок 6.32 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) системи KI/I₂ за наявності C-20-3* при різних температурах, °C: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15

У діапазоні температур 15-30°C спостерігається зростання питомої провідності модельної системи KI/I₂ при додаванні досліджуваних ДІР у всьому інтервалі розглянутих концентрацій (рис. 6.33-6.36), що не відповідає нахилу кривих температурної залежності питомої іонної провідності ДІР.

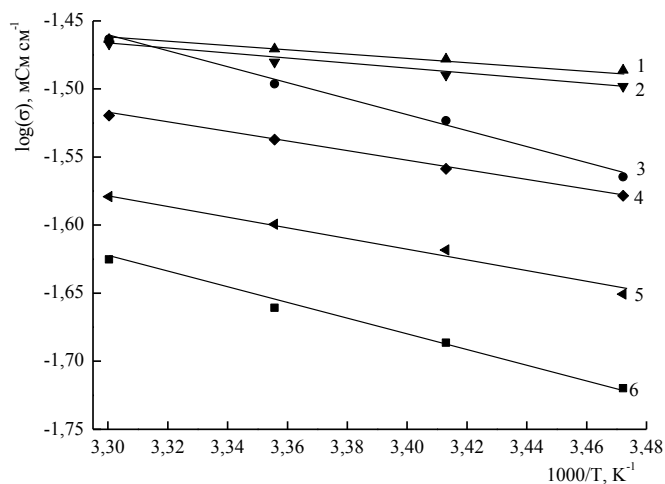


Рисунок 6.33 – Температурна (1000/T) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I₂ (7) за наявності C-20-1 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,005; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

Це обумовлено зменшенням рухливих носіїв заряду за рахунок зниження в'язкого стану системи KI/I₂. Робоча температура експлуатації чутливих сонячних комірок складає 25⁰С.

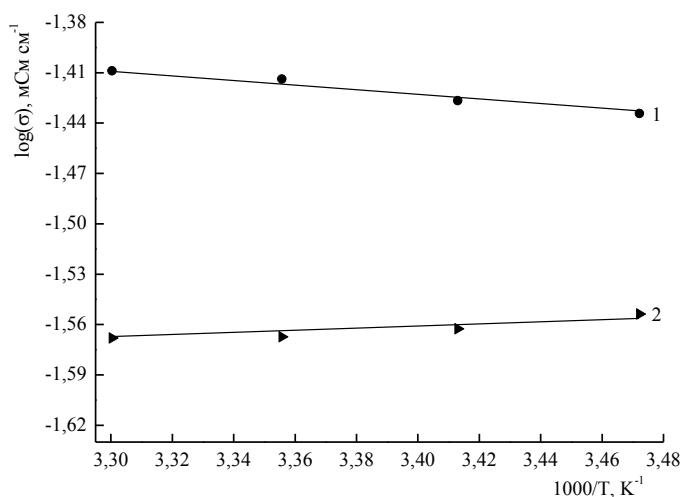


Рисунок 6.34 – Температурна (1000/T) залежність питомої іонної провідності (logσ) системи KI/I₂ (7) за наявності С-20-3 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,08; 2 – 0,1

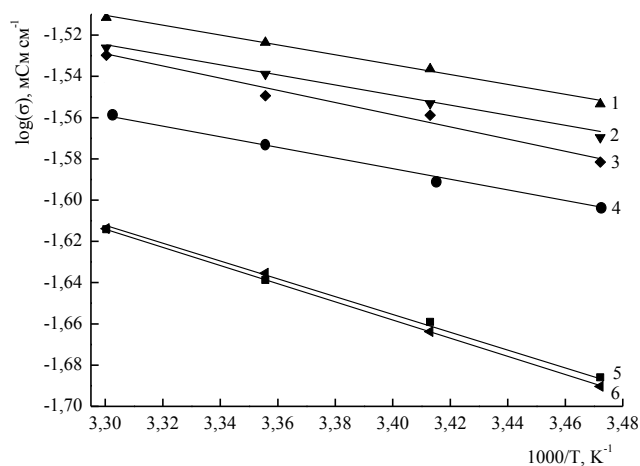


Рисунок 6.35 – Температурна (1000/T) залежність питомої іонної провідності (logσ) системи KI/I₂ (6) за наявності С-20-1* різної концентрації, моль/л: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,04; 4 – 0,005; 5 – 0,1

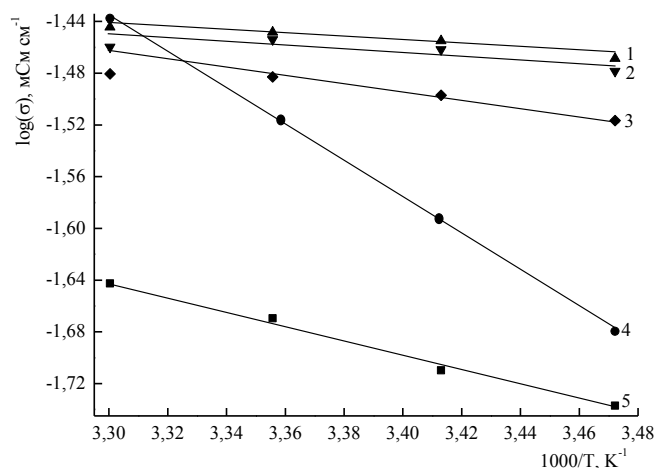


Рисунок 6.36 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 (7) за наявності С-20-3* різної концентрації, моль/л: 1 – 0,02; 2 – 0,04; 3 – 0,08; 4 – 0,1; 5 – 0,005

Температурна залежність молярної іонної провідності системи KI/I_2 за наявності ДІР (прототипу сонячної комірки) відповідає рівнянню Арреніуса [344]: спостерігається зменшення молярної іонної провідності при зниженні температури (рис. 6.37-6.40). А питома іонна провідність системи KI/I_2 у присутності ДІР корелює з молярною іонною провідністю цих систем.

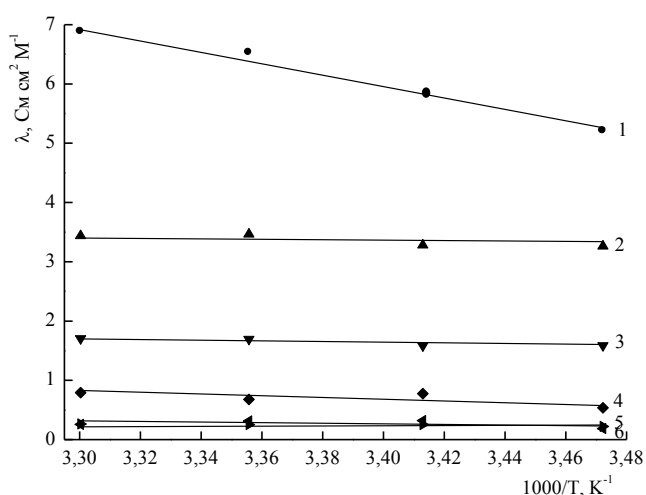


Рисунок 6.37 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності С-20-1 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,1; 6 – 0,08

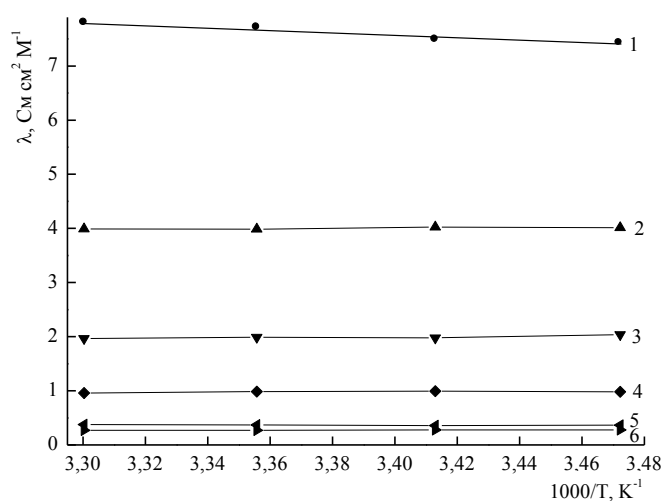


Рисунок 6.38 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності С-20-3 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

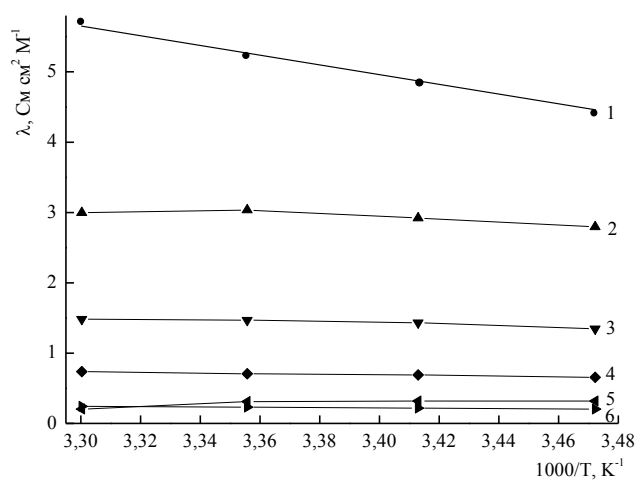


Рисунок 6.39 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності С-20-1* різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

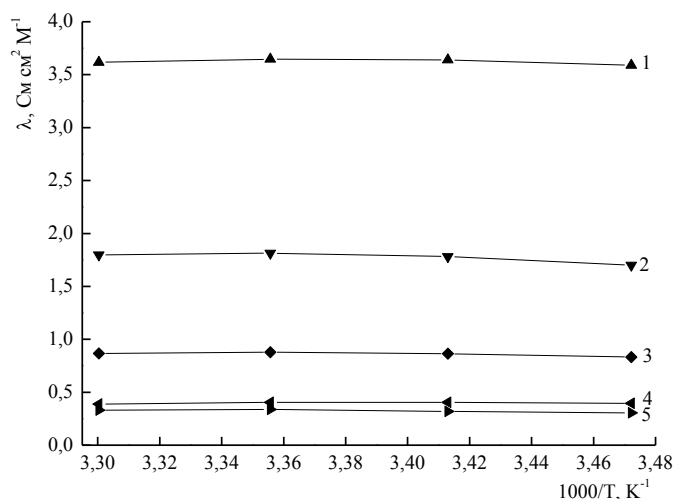


Рисунок 6.40 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності С-20-3* різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,02; 3 – 0,04; 4 – 0,08; 5 – 0,1

Методом графічної (рис. 6.41) екстраполяції до нульової концентрації визначено граничну молярну провідність (табл. 6.2) системи KI/I_2 за наявності ДІР [344].

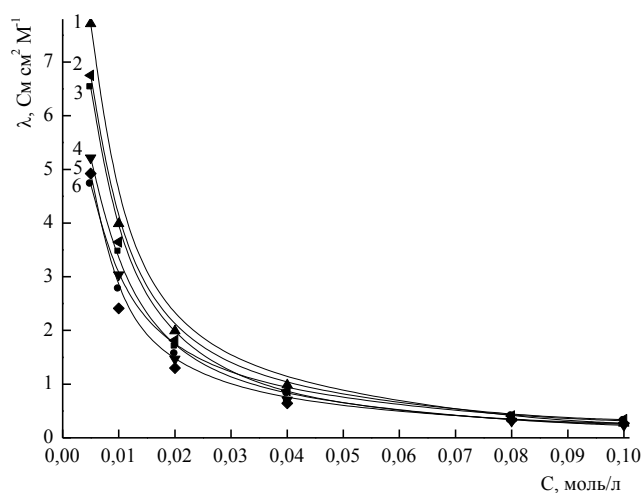
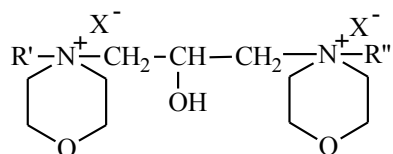


Рисунок 6.41 – Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності ДІР при температурі 25°C : 1 – С-20-3; 2 – С-20-3*; 3 – С-20-1; 4 – С-20-1*; 5 – С-20-2*; 6 – С-20-2

Таблиця 6.2 – Електрохімічні властивості (при температурі 25⁰С) системи KI/I₂ за наявності іонних рідин іоненового типу загальної формули



Шифр сполуки	Катіон	Аніон (X)	Концентрація IP (C), моль/л	Гранична молярна іонна провідність (λ ₀), См·см ² ·М ⁻¹	Ступінь дисоціації (α)
	R'=R''				
C-20-1		Cl	0,005	7,70	0,85
			0,010		0,45
			0,020		0,22
			0,040		0,09
			0,080		0,04
			0,100		0,03
C-20-2		Cl	0,005	5,35	0,88
			0,010		0,52
			0,020		0,29
			0,040		0,15
			0,080		0,07
			0,100		0,06
C-20-3		Br	0,005	8,70	0,89
			0,010		0,46
			0,020		0,23
			0,040		0,11
			0,080		0,04
			0,100		0,03
C-20-1*		I	0,005	6,00	0,87
			0,010		0,51
			0,020		0,24
			0,040		0,12
			0,080		0,05
			0,100		0,04
C-20-2*		I	0,005	5,70	0,86
			0,010		0,42
			0,020		0,23
			0,040		0,11
			0,080		0,04
			0,100		0,05
C-20-3*		I	0,005	7,90	0,85
			0,010		0,46
			0,020		0,23
			0,040		0,11
			0,080		0,05
			0,100		0,04

У табл. 6.2 простежено концентраційну залежність ступеня дисоціації ДІР при температурі 25°C у системі KI/I_2 . Необхідно зазначити, що дисоціація у розчині зростає зі зменшенням концентрації ДІР у системі прототипу сонячних комірок. Тобто, збільшення концентрації ДІР у системі KI/I_2 призводить до руйнування асоціатів. Крім того, заміна аніона хлору та бромиду на йод у ДІР значно не впливає на ступінь дисоціації.

Найбільша іонна провідність системи KI/I_2 за наявності ДІРБ та ДІРХ складає $39,87 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$, а за наявності ДІРЙ – $36,46 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Тобто, ефективність досліджуваної системи $\text{KI/I}_2/\text{МІР}$ (п. 6.1.1 розділу 6) значно вища, ніж у системи $\text{KI/I}_2/\text{ДІР}$.

Встановлено (рис. 6.42), що оптимальний склад системи $\text{KI/I}_2/\text{ДІР}$ становить 10/1/0,1. Порівняльний аналіз температурної залежності питомої іонної провідності модельної системи KI/I_2 за наявності оптимальної концентрації (0,01 моль/л) компоненти (рис. 6.43-6.44) показав, що більш суттєві зміни іонної провідності системи прототипу сонячної комірки спостерігаються при введенні ДІР С-20-3, С-20-3*, С-20-1, С-20-1*.

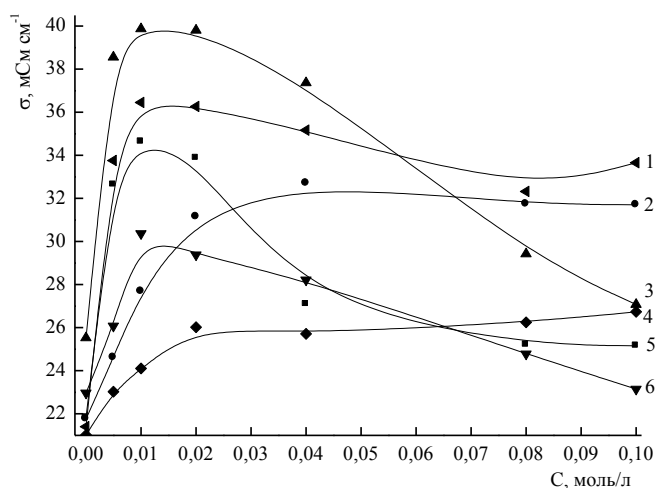


Рисунок 6.42 – Концентраційна (С) залежність питомої іонної провідності (σ) системи KI/I_2 за наявності ДІР при температурі 25°C : 1 – С-20-3*; 2 – С-20-2; 3 – С-20-3; 4 – С-20-2*; 5 – С-20-1; 6 – С-20-1*

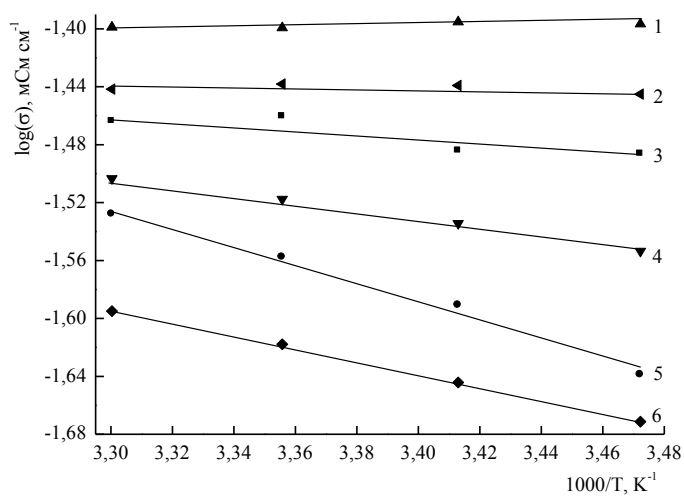


Рисунок 6.43 – Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) системи KI/I_2 за наявності 0,01 моль/л ДІР: 1 – С-20-3; 2 – С-20-3*; 3 – С-20-1; 4 – С-20-1*; 5 – С-20-2; 6 – С-20-2*

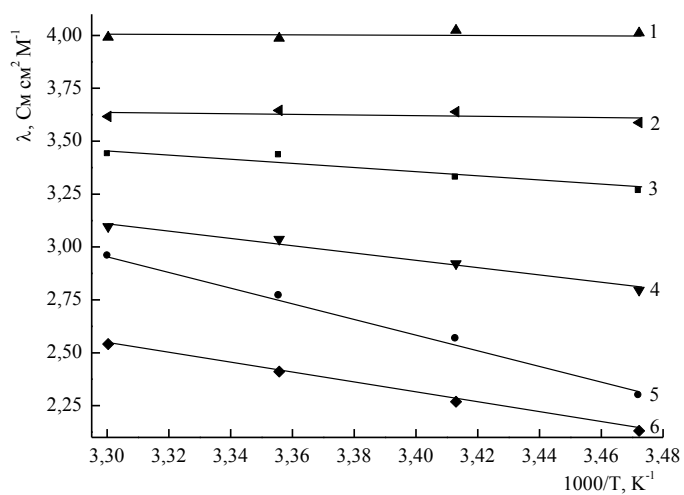


Рисунок 6.44 – Арреніусівські криві молярної іонної провідності (λ) системи KI/I_2 за наявності 0,01 моль/л ДІР: 1 – С-20-3; 2 – С-20-3*; 3 – С-20-1; 4 – С-20-1*; 5 – С-20-2; 6 – С-20-2*

Таким чином, ДІР можливо застосовувати як компоненти органічних сонячних елементів.

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

6.2.1 Іонні рідини іоненового типу як компоненти плівкових полімерних матеріалів на основі поліізоціанату

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до розвитку методів синтезу нових іоногенних полімерних матеріалів для застосування як іонообмінних так і полімерних електролітних мембран у різних технологіях і пристроях [345-361].

Серед цих матеріалів особливе місце посідають ПЕК. Вони є продуктами взаємодії іоногенних полімерів з протилежно зарядженими низькомолекулярними, олігомерними й високомолекулярними сполуками. Унікальні властивості ПЕК, зумовлені наявністю в будові протилежно заряджених фрагментів, визначають сфери їх застосування: у сорбційних і сепараційних процесах витягування вуглеводнів, при розподіленні водно-спиртових сумішей кількісного виділення полікатионів або позитивно заряджених білків з багатокомпонентних поліелектролітних сумішей, а також як полімерні електролітні мембрани для паливних й органічних сонячних електрохімічних пристроїв. Широкий діапазон сфер практичного застосування мембран висуває вимоги до властивостей цих матеріалів і стимулює розробку нових мембранних матеріалів для здійснення тих або інших процесів.

Серед значної кількості іонообмінних мембран вирізняють: катіонообмінні та аніонообмінні (за зарядом обмінюваних іонів при контакті з розчинами); гомогенні та гетерогенні (за способом отримання та будовою). Гомогенні мембрани отримують співполіконденсацією або співполімеризацією мономерів, що забезпечує однорідність полімерного матеріалу за об'ємом. До

складу гетерогенних мембран входять макрочастки (розміром 1-50 мкм) різних полімерних матеріалів. Необхідно також видокремити біполярні мембрани, що складаються з двох шарів мембранних матеріалів різного складу (катіонообмінні та аніонообмінні).

Отримання матеріалів цього класу зараз є успішним. Також актуальним є синтез нових плівкових матеріалів, конкурентоздатних за ціною, з унікальним комплексом експлуатаційних властивостей (високі показники міцності, іонної провідності, термічної стабільності та ін.). Шляхом добору катіонного або аніонного полімеру та протилежно заряджених сполук (низькомолекулярних, олігомерних або високомолекулярних) забезпечується оптимальне поєднання вказаних властивостей. Існує велика кількість мембран різного складу. Так, відомі мембрани на основі кислотно-основних, алкілсульфонованих і сульфонованих ароматичних конденсаційних полімерів та ін. Проте інформації про мембрани на основі ПЩ немає.

Раніше вченими ДВНЗ УДХТУ проводилися роботи розробки і дослідження ефективного застосування різних мономерів на основі діізоціанатів. Саме тому розробка і дослідження полімерних матеріалів на основі ПЩ є перспективним.

У наш час активно розвивається “зелена” хімія, а саме: застосування ІР – термостабільних, з високою іонною провідністю сполук, здатних працювати при кімнатній температурі. Вони необхідні при розробці композиційних матеріалів, що можуть використовуватися в струмопровідних полімерах, напівпроникних мембранах, провідних гелях. Унікальність ІР полягає у високій електрохімічній стійкості, порівняно високій електропровідності, майже повній відсутності тиску насичених парів. Вже зараз ІР мають значні переваги над іншими традиційними електролітами. Однією з найбільш важливих властивостей ІР є здатність пластифікувати різні полімери з покращеними фізичними та механічними характеристиками. За фізичними характеристиками полімери, пластифіковані ІР, мають аналогічні властивості з полімерами, пластифікованими традиційними пластифікаторами, однак при цьому перші є

більш термостабільними. Найбільш ефективною як потенційний матеріал для електрохімічних сенсорів є система «ІР–полімер». Авторами багатьох робіт показано, що іонна провідність композиційних систем знижується на один-два порядки порівняно з чистими ІР.

МІР (п. 5.1 розділу 5) є перспективними термостабільними з високою іонною провідністю в широкому діапазоні температур (значно ефективніша порівняно з раніше відомими сполуками [324, 333] іонна провідність, на два порядки вища при значно меншій температурі плавлення).

Тому доцільною є розробка методу отримання та оптимізація властивостей плівкових композиційних матеріалів на основі ПЦ та МІР в середовищі органічного розчинника; можливість застосування плівкової полімерної композиційної системи ПЦ–МІР як іонообмінної мембрани, електролітних матеріалів різного призначення.

Вивчено можливість створення полімерних композиційних матеріалів з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей (оптимальними властивостями статичної обмінної ємності, фізико-механічними характеристиками, хімічною й термічною стабільністю). Перспективним є спосіб отримання плівкових іоногенних полімерних матеріалів з розчину в органічному розчиннику плівкоутворювальної полімерної матриці.

Для отримання плівкових матеріалів з високими показниками статичної обмінної ємності та механічної міцності проведено оптимізацію методу отримання полімерної композиційної системи ПЦ–ДМФА–МІР за рахунок варіювання мольного співвідношення реагуючих компонентів та температурного режиму твердіння плівок на основі ПЦ.

Склад плівкової полімерної композиційної системи ПЦ–МІР визначали дослідним шляхом. Аналіз досліджуваної композиційної системи ПЦ–ДМФА–МІР, взятих у мольному співвідношенні 0,01:1:0,01, показав низькі експлуатаційні властивості отриманих плівок. Тому в подальших дослідженнях кількість ПЦ у полімерній системі збільшили до значення 0,1.

Аналіз умов отримання композиційної системи ПЦ–ДФА (взятих у мольному співвідношенні 0,1:1), модифікованої МР у співвідношенні 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1% від маси ПЦ, показав, що зміна складу полімерної системи дає зменшення температури сушіння (від 60⁰С до 35-45⁰С) та часу сушіння (з 6 до 4 годин). Отже, оптимальною температурою сушіння плівкових полімерних матеріалів ПЦ–ДФА–МР є температура до 60⁰С.

Спосіб отримання полімерної композиційної системи ПЦ–ДФА–МР полягає в послідовному здійсненні наступних операцій:

- приготування розчину реакційної суміші ПЦ–МР у ДФА;
- отримання тонкого шару плівкової полімерної композиційної системи з компонентів реакційної суміші на скляній поверхні;
- сушіння отриманої плівкової полімерної композиційної системи ПЦ–МР.

Таким чином, у подальших дослідженнях застосовували композиційну систему ПЦ–ДФА, взятую в мольному співвідношенні 0,1:1, модифіковану МР у співвідношенні 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1% від маси ПЦ. На основі такої композиції (після витримання при температурі 35-45⁰С протягом 4 годин) методом поливу на скляну основу з наступним видаленням розчинника отримували плівковий матеріал.

Необхідно зазначити, що процес отримання плівкової композиційної системи ПЦ–ДФА–МР при введенні МР С-3-1» в усьому діапазоні концентрацій та при концентрації МР С-2-4» 0,025% від маси ПЦ супроводжується швидким гелеутворенням реакційної маси, навіть при кімнатній температурі, що не дозволяє отримати плівкові матеріали на її основі. Це зумовлено, ймовірно, будовою вивчаємих МР, а саме: наявністю алкілароматичного фрагменту та алільної групи.

Вивчено вплив синтезованих МР на статичну обмінну ємність та фізико-механічні характеристики плівок на основі ПЦ (табл. 6.3, рис. 6.45-6.46).

Таблиця 6.3 – Фізико-механічні властивості плівкових матеріалів на основі поліізоціанату та іонних рідин іоненового типу

Шифр МІР	Співвідношення ПІЦ:МІР	Відносна твердість (X), од.	Межа міцності при розтягу (σ_p), МПа	Відносне подовження при розриві (L), %	Водопоглинання (W), % мас. при 20°C за 24 год.	Зміна геометричних розмірів (Δf), %	СОС, мг екв/г
–	–	3,5	1,3	2,0	3,5	8,0	1,87
C-3-1	0,1:0,01	2,6	2,0	3,0	10,0	11,0	2,83
	0,1:0,025	2,8	1,6	5,0	8,0	18,2	3,76
	0,1:0,05	3,8	2,3	2,0	19,0	17,9	4,22
	0,1:0,075	5,4	2,6	1,0	6,0	21,0	4,58
	0,1:0,1	5,2	2,8	1,0	7,0	27,0	5,31
C-3-1»	0,1:0,01	2,1	2,3	7,0	3,6	8,6	2,13
	0,1:0,025	1,5	1,8	11,0	4,8	17,3	2,80
	0,1:0,05	2,9	2,5	3,0	8,0	26,2	2,72
	0,1:0,075	3,4	1,4	4,0	13,9	28,3	3,61
	0,1:0,1	3,2	1,3	2,0	16,2	31,2	3,65
C-2-2	0,1:0,01	5,7	1,3	8,0	7,1	8,5	3,18
	0,1:0,025	5,9	1,6	5,0	6,0	12,3	4,43
	0,1:0,05	6,8	2,2	6,0	8,2	16,4	5,19
	0,1:0,075	6,3	1,8	3,0	7,3	16,8	4,33
	0,1:0,1	8,2	3,9	1,0	16,2	21,3	6,12
C-2-4»	0,1:0,01	3,3	1,9	13,0	7,2	10,8	3,91
	0,1:0,025	2,8	2,5	6,0	11,8	16,2	4,80
	0,1:0,05	3,7	1,3	11,0	16,5	21,7	5,20
	0,1:0,075	4,2	2,8	5,0	8,7	20,6	5,93
	0,1:0,1	4,9	1,6	3,0	5,9	20,8	6,90
C-4-3»	0,1:0,01	1,5	1,9	9,0	3,8	10,0	2,85
	0,1:0,025	1,1	2,3	4,0	4,6	16,6	3,51
	0,1:0,05	1,8	2,8	2,0	9,9	21,3	4,80
	0,1:0,075	1,3	1,8	3,0	11,3	25,8	5,67
	0,1:0,1	1,2	3,2	2,0	17,8	33,0	6,96
C-2-4	0,1:0,01	3,0	1,2	3,0	11,0	14,0	3,16
	0,1:0,025	3,6	1,0	2,0	4,0	21,7	3,28
	0,1:0,05	4,8	2,5	1,0	4,6	20,3	4,62
	0,1:0,075	5,4	2,0	1,0	2,0	17,0	5,13
	0,1:0,1	5,0	1,6	2,0	3,2	28,0	6,10
C-1-4	0,1:0,01	2,8	1,8	7,0	4,2	9,2	2,12
	0,1:0,025	2,4	2,3	5,0	7,3	9,8	2,60
	0,1:0,05	1,8	3,6	8,0	8,7	17,4	2,52
	0,1:0,075	2,7	1,7	4,0	6,5	19,5	3,73
	0,1:0,1	3,3	2,9	2,0	11,3	23,0	4,50

Авторами роботи [362] прозорість плівок на основі ПІЦ пояснюється наявністю у будові неупорядкованих аморфних областей поряд з

кристалічними областями, що задані закристалізованими первинними надмолекулярними утвореннями. Тобто, нерегулярна або розгалужена будова макромолекули перешкоджає компактній упаковці та кристалізації, однак значно не змінює комплекс властивостей (рис. 6.45).

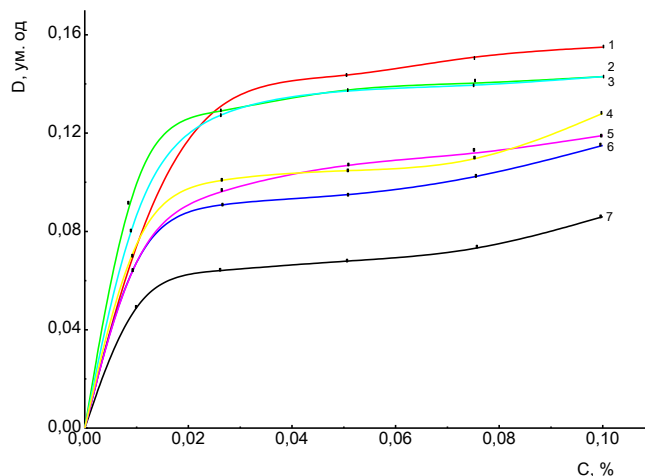


Рисунок 6.45 – Концентраційна (C) залежність оптичної густини (D) плівки поліізоціанату за наявності МІР при довжині хвилі 700 нм: 1 – С-2-1; 2 – С-4-3»; 3 – С-3-1»; 4 – С-1-4; 5 – С-2-4; 6 – С-2-4»; 7 – С-2-2

У діапазоні довжини хвилі 330-1000 нм світлопропускання плівкових матеріалів на основі ПЦ досягає 46-82%. При введенні деяких досліджуваних МІР (С-3-1», С-2-4», С-4-3», С-2-4, С-1-4) світлопропускання плівок ПЦ складає приблизно 70-82%, що відповідає світлопропусканню плівок на основі поліетилентерефталату. Найбільш прозорою (світлопропускання складає 82%) є плівка на основі ПЦ за наявності МІР С-4-3». З точки зору квантово-механічної теорії [363] це можливо пояснити наявністю в структурі полімерних плівок фрагментів, що утворюють систему з спряженими π -зв'язками. У таких матеріалах π -електрони мають високу рухливість у межах ланцюга та порівняно невелику енергію збудження. Частина енергії, що проходить через такі полімери, поглинається у вигляді фотоелектронів.

Контроль товщини здійснювали з використанням товщиноміру та фотометру. Оптична густина плівки зростає зі збільшенням її товщини. Ця залежність підтверджена дослідженням концентраційної залежності оптичної густини плівки ПЩ за наявності МІР при довжині хвилі 700 нм (рис. 6.45). У роботі [364] описані дослідження впливу товщини плівок на основі епоксидних композицій і поліметилметакрилату на їх щільність. Показано, що для високоенергетичних плівок ця залежність виражена найкраще, а масштабний фактор спостерігається для товщин більше 0,5 мкм.

Фізико-механічні властивості визначають можливість застосування плівкових полімерних матеріалів, тому дослідження цих показників має практичний інтерес (табл. 6.3).

Всі добавки дають підвищення міцності при розтягу плівок ПЩ у 1,9-3,0 рази в області малих концентрацій (0,05-0,1% від маси ПЩ) добавок МІР (табл. 6.3). Необхідно зазначити, що для всіх досліджуваних систем ПЩ–МІР можливо виділити чотири групи за характером змін концентраційної залежності міцності при розтягу плівок.

В області малих концентрацій добавок МІР С-2-4 (0,01-0,05% від маси ПЩ) спостерігається найбільше зростання міцності. Збільшення концентрації МІР С-2-4 призводить до зниження міцності плівок.

Для деяких досліджуваних систем ПЩ–МІР спостерігається протилежна картина концентраційної залежності міцності при розтягу плівок ПЩ. Так, для МІР С-2-4» та С-3-1» концентраційна залежність міцності при розтягу плівок ПЩ характеризується наявністю двох максимумів для концентрацій добавок 0,025 та 0,075% від маси ПЩ; 0,01 та 0,05% від маси ПЩ, відповідно.

Третя група змін концентраційної залежності міцності при розтягу плівок ПЩ при введенні МІР С-4-3» та С-1-4 характеризуються наявністю максимуму для концентрацій добавок 0,05% від маси ПЩ та мінімуму для концентрацій добавок 0,075% від маси ПЩ.

Однак для МІР С-2-2, С-2-1 спостерігається лінійне збільшення міцності при розтягу плівок ПЩ при збільшенні концентрації.

Найбільш ефективним модифікатором з точки зору підвищення міцності на розрив плівок ПЦ є С-4-3» та С-1-4 при оптимальній концентрації 0,05% від маси ПЦ.

Відносна твердість плівок ПЦ зменшується при додаванні досліджуваних МР (табл. 6.3). Максимальне зниження відносної твердості МР спостерігається для концентрації добавок 0,01-0,025% від маси ПЦ, а у діапазоні концентрації 0,025-0,1% від маси ПЦ, навпаки, спостерігається збільшення значень твердості. При концентрації 0,025% від маси ПЦ добавка С-4-3» зменшує твердість плівки у 2,4-3,5 рази.

Однак, для деяких досліджуваних систем ПЦ–МР спостерігається протилежна картина концентраційної залежності відносної твердості досліджуваних плівок: лінійне збільшення відносного подовження при розриві плівок (табл. 6.3) ПЦ у всьому діапазоні концентрацій МР С-2-2.

Зменшення твердості та збільшення міцності при розтягу плівок ПЦ при малих концентраціях добавок, можливо пояснити тим, що у системі ПЦ–МР відбувається структурування за рахунок утворення щільної системи між ізоціанатними групами ПЦ та атомами кисню радикалу молекули МР.

При збільшенні концентрації ЧАС вище оптимальної відбувається зниження показників цих фізико-механічних характеристик плівок ПЦ, що ймовірно, зумовлено відповідним зменшенням ван-дер-ваальсової взаємодії між ланцюгами полімерів внаслідок зміщення їх упорядкованості [365].

Водопоглинення плівки на основі ПЦ складає 3,5%. При цьому вода контактує з поверхнею плівки та дифундує через поверхню всередину полімерного композиційного матеріалу. Поглинання води змінює геометричні розміри полімерної плівки (табл. 6.3).

У роботі проведено дослідження водостійкості полімерних композиційних матеріалів (табл. 6.3). Встановлено, що полімерні композиції є міцними, еластичними плівочними матеріалами, нерозчинними у воді та органічних розчинниках, навіть при нагріванні.

Слід зазначити, що введення МІР у композиції ППЦ змінює водопоглинання плівок ППЦ за рахунок екстракції водою водорозчинної добавки ЧАС.

Важливо, що для всіх досліджуваних систем ППЦ–МІР спостерігається різний характер змін концентраційної залежності водопоглинення плівок ППЦ.

Так, для деяких досліджених зразків (С-2-1, С-2-4», С-2-4, С-1-4) при додаванні невеликої кількості МІР до композиції ППЦ (0,01-0,05% від маси ТАЦ) водопоглинання збільшується. При подальшому збільшенні концентрації МІР у плівках ППЦ водопоглинання зменшується.

Однак для МІР С-3-1», С-2-2, С-4-3» спостерігається лінійне збільшення водопоглинання плівок ППЦ при збільшенні концентрації в усьому досліджуваному діапазоні.

Встановлено, що водопоглинання плівки на основі ППЦ за наявності МІР підвищується на 13-78 % мас. Найбільше водопоглинання плівки на основі ППЦ спостерігається за наявності МІР (С-2-1) при оптимальній концентрації 0,05% від маси ППЦ.

Зазначимо, що плівки на основі ППЦ за наявності МІР мають найбільше водопоглинання й більшою мірою змінюють свої геометричні розміри при набряканні у воді, ніж вихідна композиція на основі ППЦ (табл. 6.3). Таке явище можливо пояснити наявністю четвертинних амонієвих груп МІР.

Зі збільшенням кількості МІР у системі ППЦ-ДМФА-МІР спостерігається збільшення статичної об'ємної ємності (відношення кількості четвертинних амонієвих груп МІР до маси зразка) плівок на основі ППЦ, що пов'язано, ймовірно, зі збільшенням маси плівок ППЦ у результаті введення МІР (табл. 6.3), а також зі збільшенням абсолютної концентрації четвертинних амонієвих груп МІР за рахунок взаємодії функціональних груп МІР досліджуваної системи з ОН-групами титранту NaOH. Встановлено також наявність у системі ППЦ-ДМФА-МІР слабо дисоціаційних кислотних груп, можливо, NCO-груп ППЦ. Це важливо, тому що провідність плівок на основі

ППЦ залежить не тільки від впливу вмісту води, але й від концентрації рухомих протонів (іонів).

Досліджено еквівалентну іонну провідність плівкової полімерної системи ППЦ-ДМФА-МІР у діапазоні концентрацій МІР 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1% від маси ППЦ при кімнатній температурі (рис. 6.46). Введення МІР у плівкових полімерних матеріалів на основі ППЦ збільшує іонну провідність.

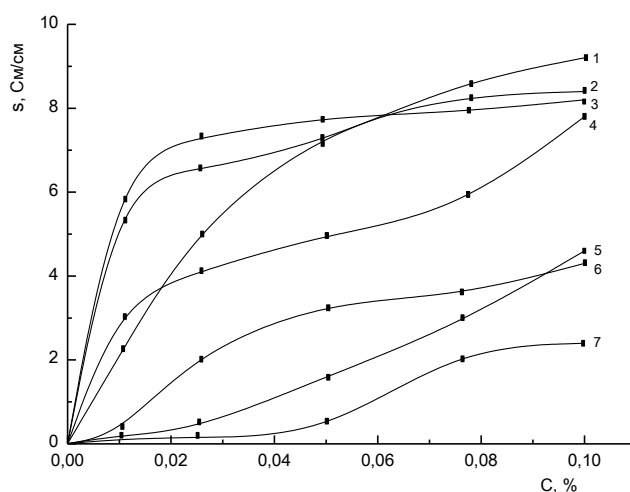


Рисунок 6.46 – Концентраційна (C) залежність іонної провідності (σ) плівок полізоціанату за наявності МІР: 1 – С-4-3»; 2 – С-2-2; 3 – С-2-4»; 4 – С-3-1»; 5 – С-1-4; 6 – С-2-4; 7 – С-2-1

Найбільше її значення спостерігається при введенні у полімерні матеріали на основі ППЦ невеликими кількостями ІРМ (до 0,1% від маси ППЦ). При цьому іонна провідність полімерної системи ППЦ-ДМФА-МІР збільшується у ~9 разів порівняно з іонною провідністю полімерного матеріалу на основі ППЦ. Встановлено, що еквівалентна іонна провідність плівкових матеріалів на основі ППЦ за наявності МІР при кімнатній температурі складає $10^{-5} - 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Показано, що найкращою плівковою полімерною системою є композиція ППЦ-МІР С-4-3»-ДМФА у співвідношенні 0,1/1/0,1. Композиції на основі ППЦ

за наявності МІР можливо розглядати як модельні полімерні композиційні системи для електрохімічних сенсорів.

6.2.2 Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу як компонента плівкових полімерних матеріалів на основі триацетату целюлози

Однією з найбільш актуальних проблем сучасності є створення полімерних матеріалів і виробів з них, що відповідають сучасним вимогам до відтворення характеристик, надійності та гарантованого терміну експлуатації. Найбільш ефективним й економічно вигідним способом отримання таких полімерів є регулювання властивостей відомих традиційних полімерних матеріалів модифікацією. Здійснювати спрямоване регулювання будови й властивостей полімерних композитних матеріалів доцільно шляхом додавання малих добавок органічного й неорганічного походження. При цьому механізм дії таких модифікаторів у кожному конкретному випадку різний. Звідси виникає нагальна необхідність дослідження впливу нових добавок на характеристики композиційних систем.

Плівкові матеріали являють одну з найбільш перспективних галузей полімерної хімії. Особливий інтерес становить отримання плівкових матеріалів для їх застосування як полімерних електролітів і мембран у пристроях різного призначення. Одним з ефективних методів є отримання плівкових іоногенних полімерних матеріалів з розчину в органічному розчиннику плівкоутворюючої полімерної матриці.

Особливої актуальності на сучасному етапі розвитку світових технологій набуває отримання нових матеріалів на основі біогенних полімерів. ТАЦ є найбільш ефективним полімерним матеріалом для одержання плівок.

ІР ефективні при розробці композиційних матеріалів, що можуть використовувати у струмопровідних полімерах, напівпроникних мембранах, оптичних сенсорах, провідних гелях. У сучасних технологіях застосування ІР як розчинників є перспективним. Відомо застосування ІР як допоміжного

компоненту (розчинника) при створенні целюлозних матеріалів для застосування в оптичних сенсорах. Це обумовлено високою розчинною здатністю ІР щодо целюлози й різних аналітичних реагентів, простотою висадження полімеру з розчину в ІР.

Тому практичний і науковий інтерес становить аналіз можливостей застосування плівкових полімерних композиційних систем ТАЦ–ІРМ як оптичних сенсорів, наприклад, для видавничо-поліграфічного обладнання.

Для технології виробництва полімерних матеріалів з розчинів важливим є вивчення нових ПІР як компоненти композиційних систем. У теперішній час особливу увагу приділяють зниженню в'язкості розчинів полімерів – це приводить до зниження праце- та енерговитрат при переробці у вироби.

У роботі вперше здійснено системне дослідження впливу нових ПІР на реологічні властивості композицій. Як модельну композиційну систему було обрано композицію на основі ТАЦ.

При введенні ПІР до композиції ТАЦ у діапазоні 0,01-0,1% від маси ТАЦ спостерігається істотне зменшення динамічної в'язкості у діапазоні температур 18-38⁰С (рис. 6.47-6.59). Різниця між динамічною в'язкістю у контрольній та модифікованих композиціях ТАЦ зростає з підвищенням температур.

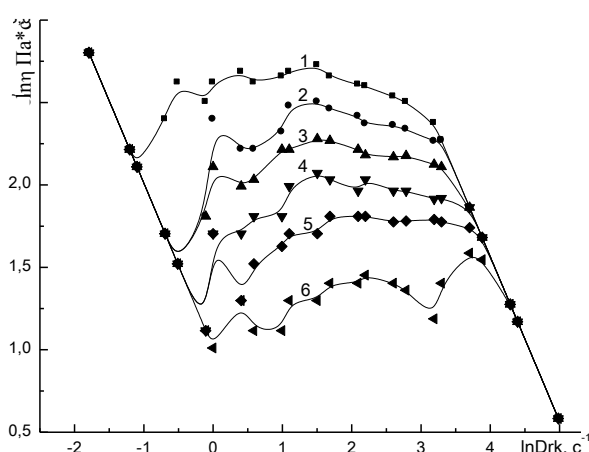


Рисунок 6.47 – Залежність в'язкості ($\ln \eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

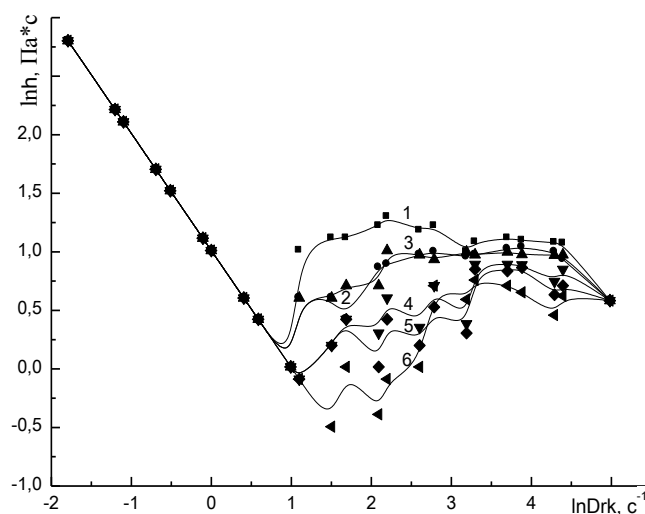


Рисунок 6.48 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-6-7 у кількості 0,01% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

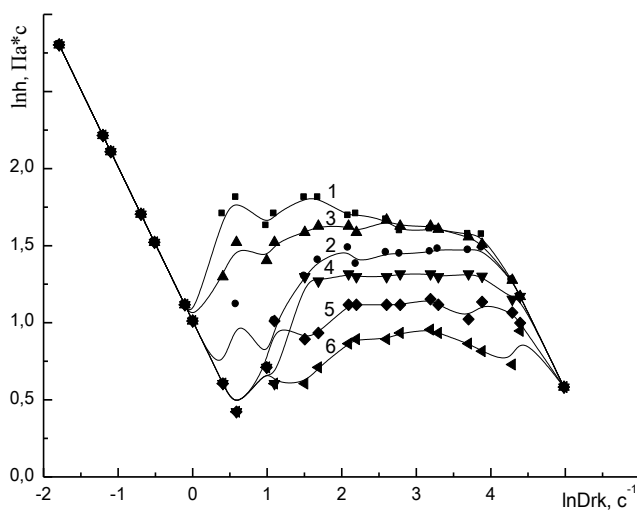


Рисунок 6.49 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-6-7 у кількості 0,025% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

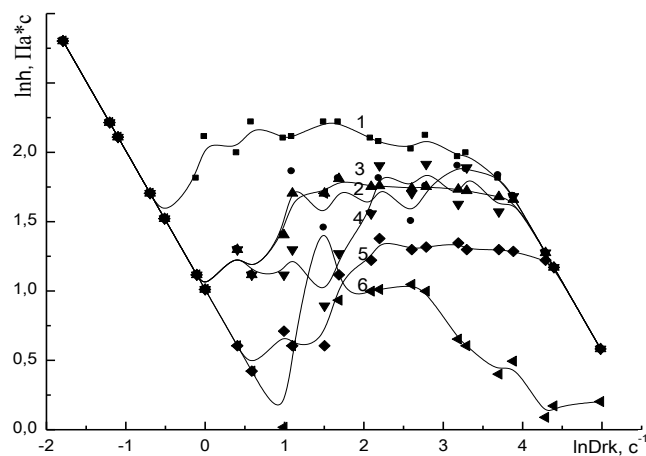


Рисунок 6.50 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-6-7 у кількості 0,05% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

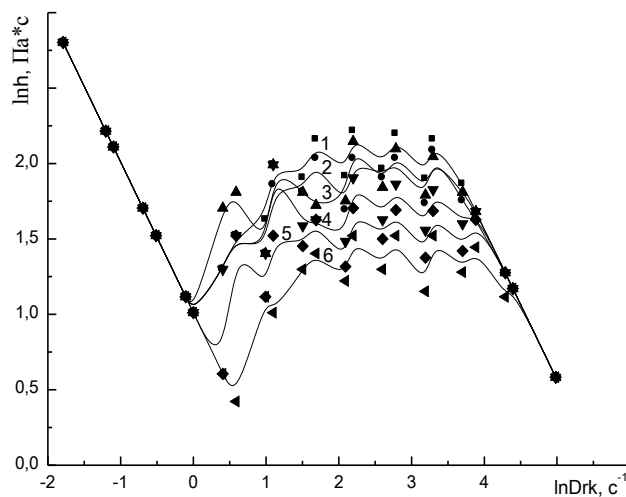


Рисунок 6.51 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-6-7 у кількості 0,075% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

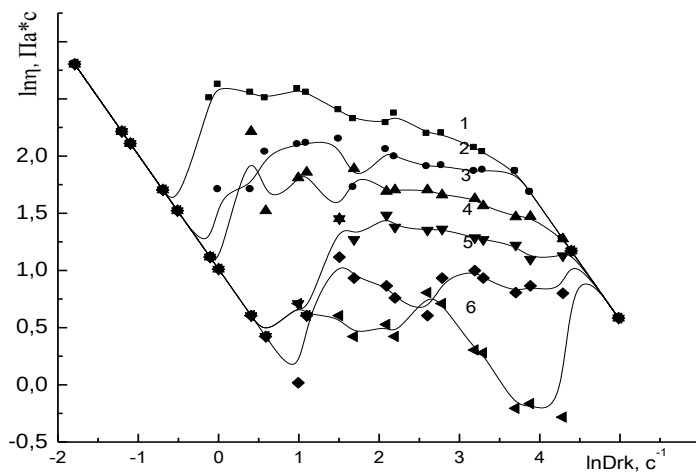


Рисунок 6.52 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-6-7 у кількості 0,01% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

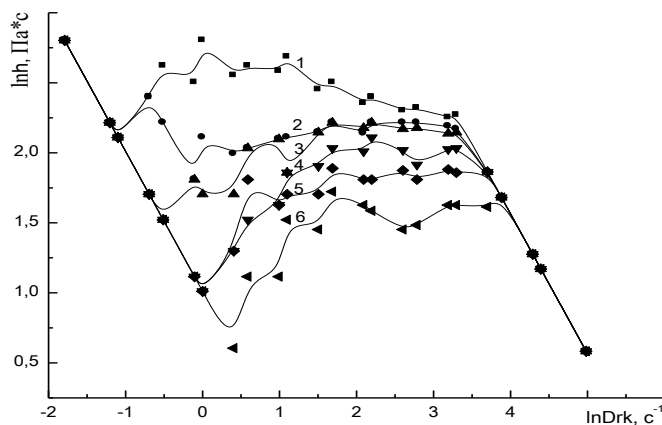


Рисунок 6.53 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-10-7 у кількості 0,01% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

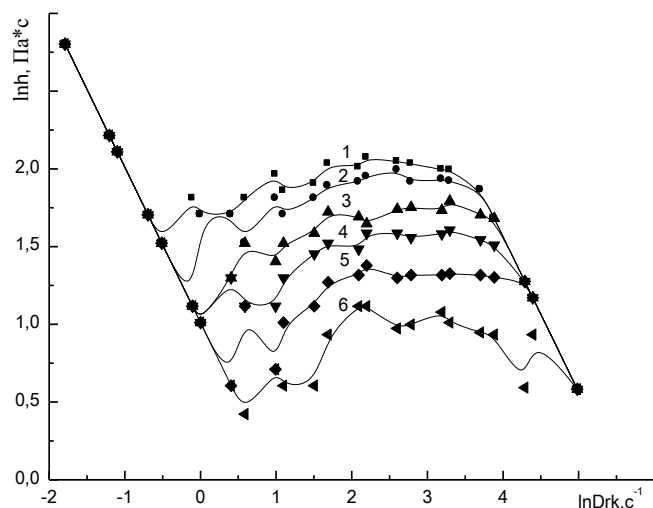


Рисунок 6.54 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-10-7 у кількості 0,025% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

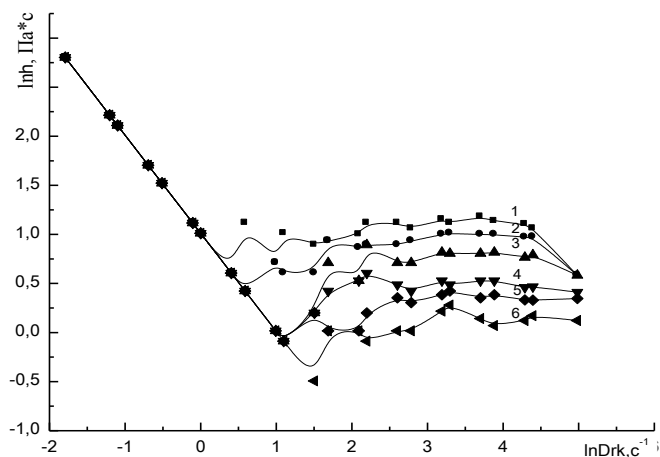


Рисунок 6.55 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-10-7 у кількості 0,05% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

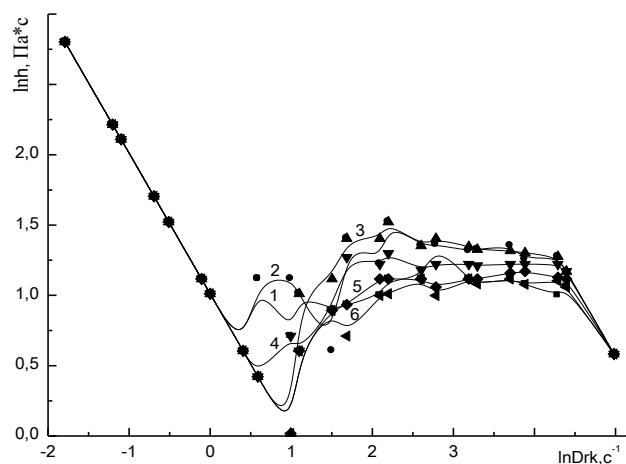


Рисунок 6.56 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-10-7 у кількості 0,075% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

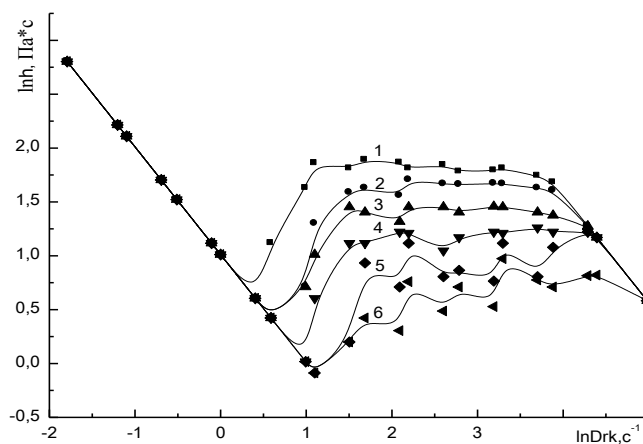


Рисунок 6.57 – Залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетат целюлози від швидкості зсуву ($\ln Drk$) за наявності добавки С-10-7 у кількості 0,1% від маси ТАЦ для температур: 1 – 18⁰С; 2 – 22⁰С; 3 – 26⁰С; 4 – 30⁰С; 5 – 34⁰С; 6 – 38⁰С

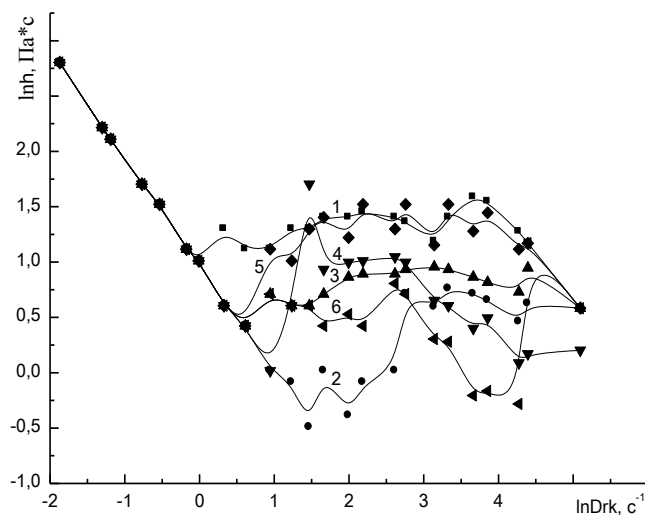


Рисунок 6.58 – Криві течії розчину триацетат целюлози (1) при температурі 38⁰С за наявності добавки С-6-7 у кількостях від маси ТАЦ, %: 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,05; 5 – 0,075; 6 – 0,1

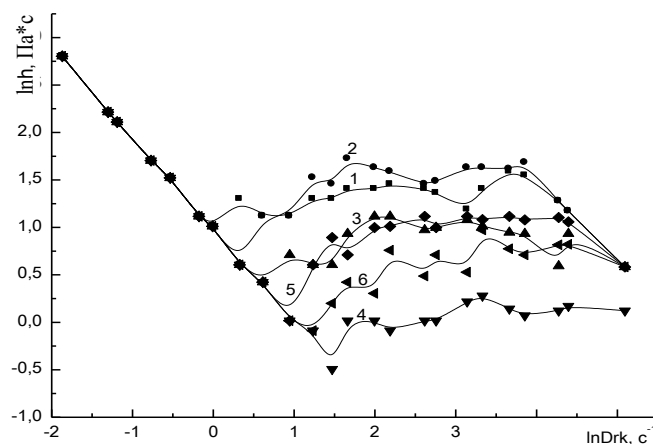


Рисунок 6.59 – Криві течії розчину триацетат целюлози (1) при температурі 38⁰С за наявності добавки С-10-7 у кількостях від маси ТАЦ, %: 2 – 0,01; 3 – 0,025; 4 – 0,05; 5 – 0,075; 6 – 0,1

Вплив досліджуваних ПР на криві течії розчинів ТАЦ можливо пояснити наступним чином. Так, при збільшенні температури від 18⁰С до 38⁰С відбувається зниження в'язкості розчину. Це свідчить про зменшення

гідродинамічного опору молекул, що пов'язане із зменшенням взаємодії (водневої, ван-дер-ваальсової) з навколишнім середовищем. Крім того, ймовірно, відбувається максимальне зниження фізичних і хімічних взаємодій між молекулами. Має пояснення й залежність в'язкості від швидкості зсуву розчину ТАЦ: при збільшенні швидкості зсуву до $1,5 \text{ c}^{-1}$ в'язкість розчину ТАЦ зменшується за рахунок утворення специфічної будови ПЧАС, а при подальшому збільшенні швидкості зсуву до $4-5 \text{ c}^{-1}$ значення в'язкості знову зростають. При цьому структура руйнується, оголюються функціональні групи ПЧАС, створюючи тертя при взаємодії між собою.

Необхідно зазначити, що при додаванні ППР у композиції ТАЦ у діапазоні 0,01-0,075% від маси ТАЦ спостерігається істотне зменшення динамічної в'язкості (рис. 6.60-6.61). При подальшому збільшенні концентрації модифікаторів у композиціях ТАЦ динамічна в'язкість розчину зростає, набуваючи постійного значення.

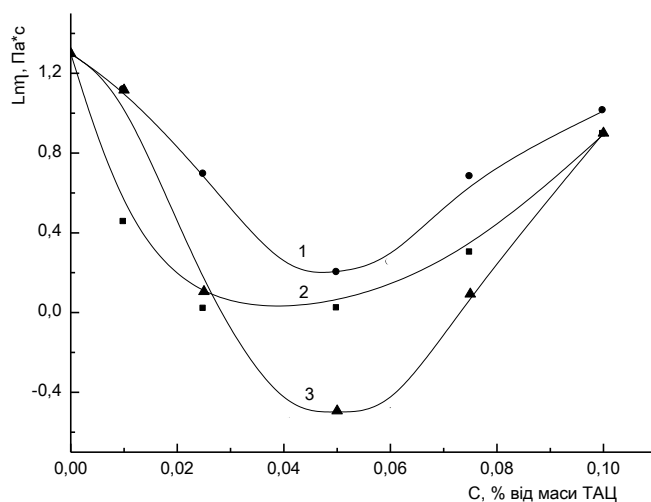


Рисунок 6.60 – Концентраційна (C) залежність в'язкості ($\ln \eta$) розчину триацетат целюлози за наявності добавки при температурі 38°C та швидкості зсуву $4,5 \text{ c}^{-1}$: 1 – C-7-6; 2 – C-10-7; 3 – C-6-7

Можна припустити, що зміна в'язкості зумовлена переходом систем з однофазного стану у двофазний і навпаки. Різке зменшення в'язкості пов'язане

з мікророзшаруванням системи на дві фази і появою надлишкового вільного об'єму, що локалізується на межі розділу фаз. Різномірні клубки макромолекул у розчині суміші полімерів починають контактувати. При цьому відбуваються структурні зміни системи, а саме: стиснення клубків молекул добавки під впливом оточуючих його макромолекул ТАЦ, тобто відбувається підготовка до утворення нової фази. При досягненні максимального ефекту зниження в'язкості розчину ТАЦ наявна область фазового розподілу: молекули добавок викидають частину молекул у розчин. Зростання в'язкості розчину ТАЦ при збільшенні концентрації добавки вище оптимальної пов'язане з розширенням клубків за рахунок подальшого розділення макромолекул й утворення стійких агрегатів між макромолекулами ТАЦ і добавками. Такий висновок ґрунтувався на раніше наведених результатах взаємодії поліметакрилової кислоти з неіоногеним ізооктилфенілоксиетилатом у роботі [366].

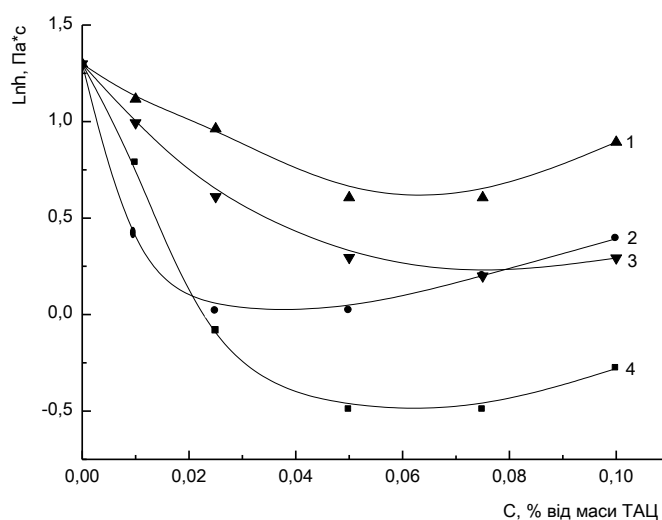


Рисунок 6.61 – Концентраційна (C) залежність в'язкості ($\ln\eta$) розчину триацетату целюлози за наявності добавки при температурі 38°C та швидкості зсуву $4,5\text{ с}^{-1}$: 1 – С-6-9; 2 – С-8-6; 3 – С-10-6; 4 – С-9-6

У технології полімерів ефект в'язкості при введенні малих добавок (але там концентрації добавок складають приблизно 1%, а в нашому випадку в 100

разів менше) з точки зору хімічної термодинаміки матеріалів такі системи розглядаються як ефект третього компоненту та пояснюються виникненням метастабільного стану при переході з сумісної системи розчину в несумісну. Ефективність добавки визначає радіус центра зародження нової фази, а радіус зародженого зв'язку – з молекулярної маси. Безсумнівно, ефект зниження в'язкості пов'язаний з утворенням колоїдної системи. Відомо, що в колоїдній системі саме цей ефект вище, ніж у розчину.

Динамічна в'язкість розчинів ТАЦ при використанні ППР може бути знижена у 2,1-3,6 рази. Більш суттєві зміни динамічної в'язкості спостерігаються при введенні С-6-7, а оптимальна концентрація складає 0,01% від маси ТАЦ.

Дослідження впливу вмісту добавок у розчинах ТАЦ на їх термодинамічні параметри (рис. 6.62-6.68) показали, що ентальпія розчинів синхронно змінюється разом із їх значеннями ентропії.

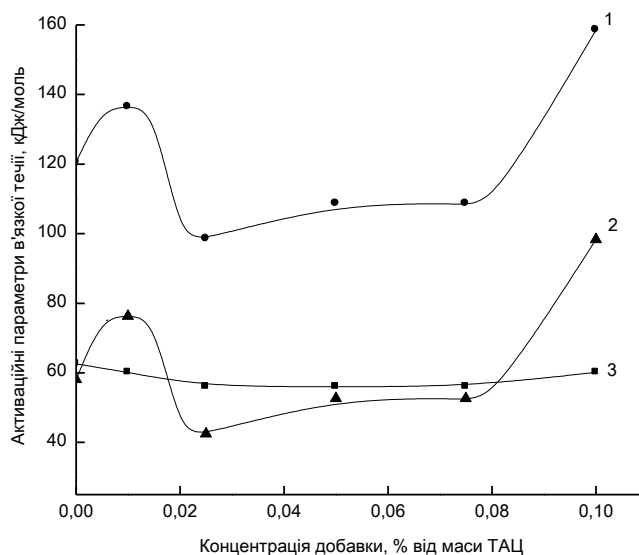


Рисунок 6.62 – Вплив концентрацій добавки ППР С-8-6 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 2 – ентропію, ΔS ; 3 – вільну енергію, ΔG

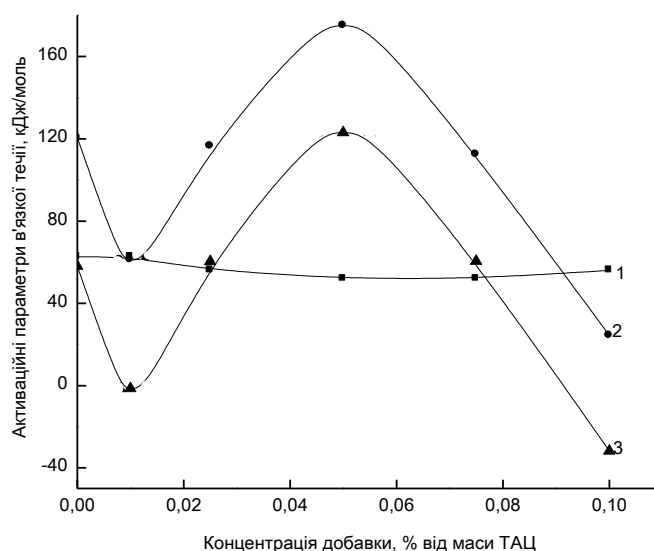


Рисунок 6.63 – Вплив концентрацій добавки ППР С-9-6 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – вільну енергію, ΔG ; 2 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 3 – ентропію, ΔS

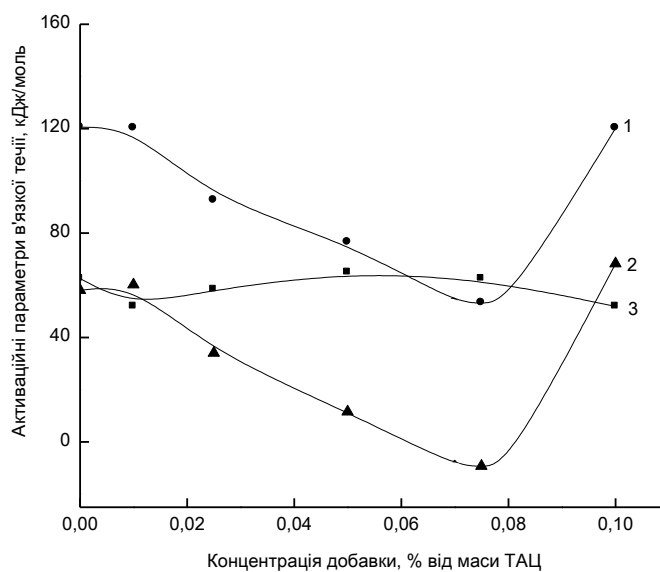


Рисунок 6.64 – Вплив концентрацій добавки ППР С-6-7 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 2 – ентропію, ΔS ; 3 – вільну енергію, ΔG

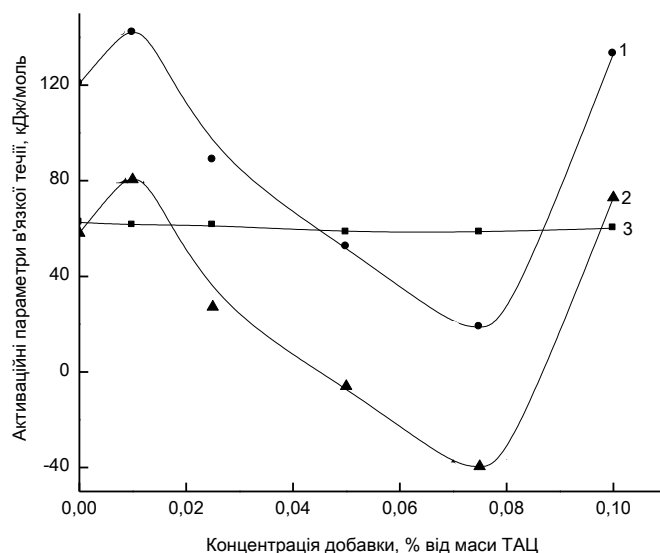


Рисунок 6.65 – Вплив концентрацій добавки ПІР С-6-9 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 2 – ентропію, ΔS ; 3 – вільну енергію, ΔG

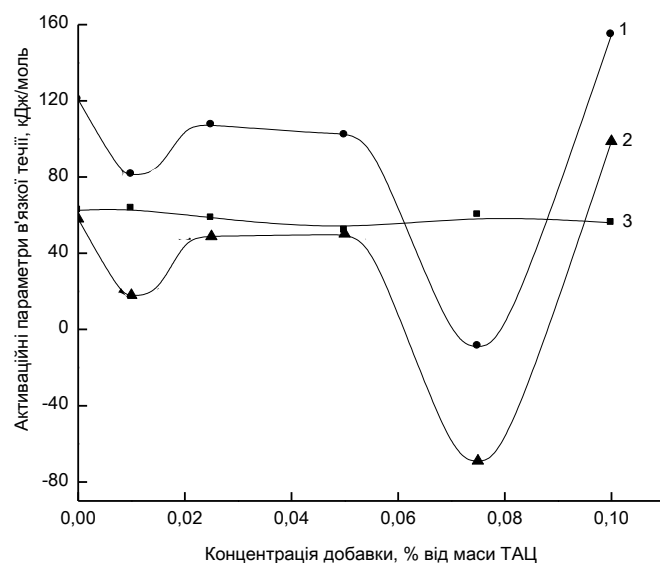


Рисунок 6.66 – Вплив концентрацій добавки ПІР С-10-7 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 2 – ентропію, ΔS ; 3 – вільну енергію, ΔG

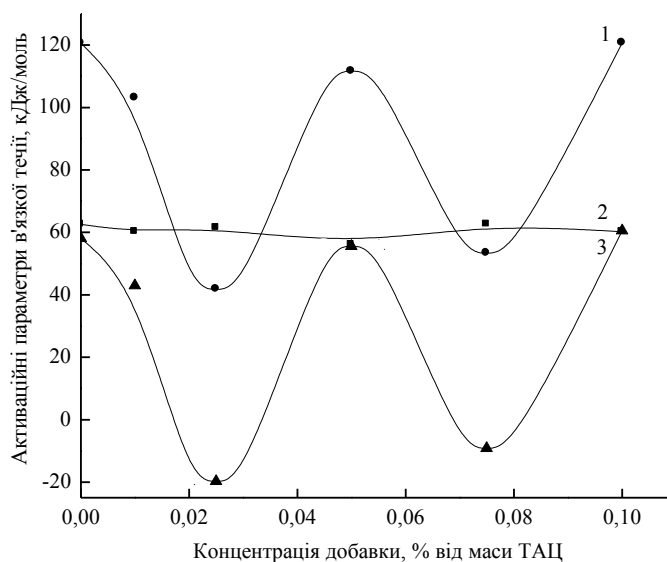


Рисунок 6.67 – Вплив концентрацій добавки ПІР С-7-6 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 2 – вільну енергію, ΔG ; 3 – ентропію, ΔS

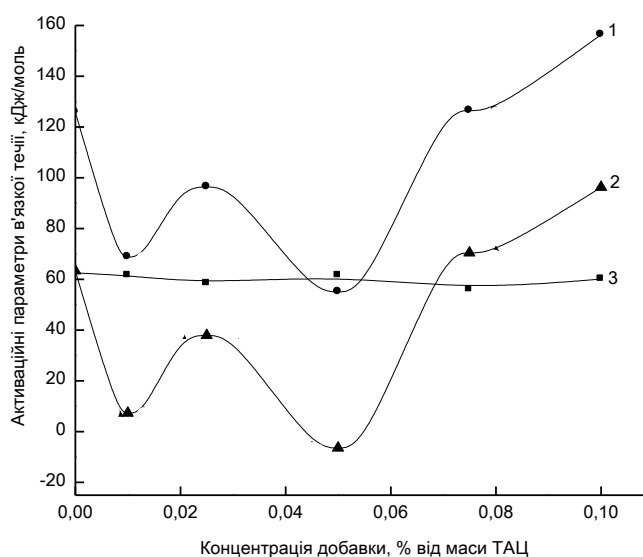


Рисунок 6.68 – Вплив концентрацій добавки ПІР С-10-6 на термодинамічні параметри в'язкої течії розчину триацетат целюлози: 1 – теплоту активації (ентальпію), ΔH ; 2 – ентропію, ΔS ; 3 – вільну енергію, ΔG

Слід зазначити, що зміни кривих залежностей енергії активації в'язкої течії цих розчинів від концентрації доданих ПІР відповідають рівнянню

Фогеля-Таммана-Фальгера. Позитивні значення ентальпії вказують на ендотермічний характер процесу в'язкої течії розчинів ТАЦ.

У роботі також проведено системне дослідження оптичних, фізико-механічних властивостей, статичної обмінної ємності та іонної еквівалентної провідності плівкових полімерних композиційних матеріалів на основі ТАЦ–ІРМ.

Встановлено, що модифікація композицій ТАЦ синтезованими сполуками не змінює оптичні властивості плівок. У діапазоні довжини хвилі 400–900 нм світлопропускання плівкових матеріалів на основі ТАЦ за наявності ІРМ досягає 80–90%, що відповідає світлопропусканню плівок на основі поліетилентерефталату, що мають промислове застосування.

Крім істотних змін реологічних властивостей, синтезовані ППР впливають на кінцеві фізико-механічні властивості композицій ТАЦ. Не менш ефективними є низькомолекулярні аналоги нових синтезованих ППР.

Всі добавки ППР й МІР підвищують межу міцності при розтягу плівок ТАЦ у 2,4–6,5 рази (рис. 6.69–6.70) й у 3,7–18,2 рази (рис. 6.71), відповідно.

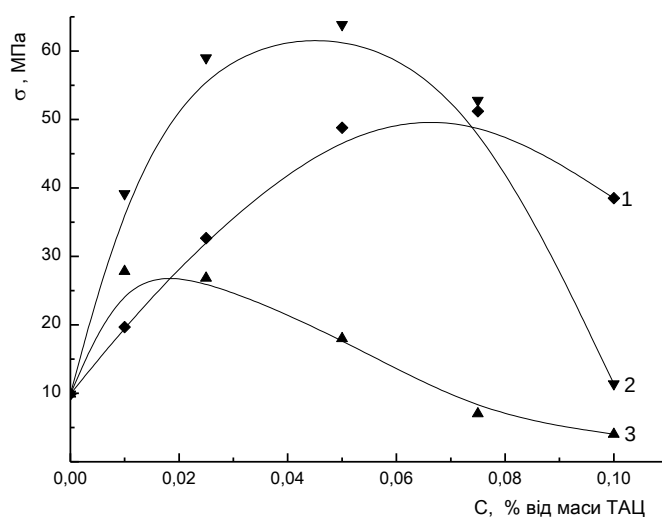


Рисунок 6.69 – Концентраційна (С) залежність межі міцності при розтягу (σ_p) плівок триацетат целюлози за наявності ППР: 1 – С-10-7, 2 – С-6-7; 3 – С-7-6

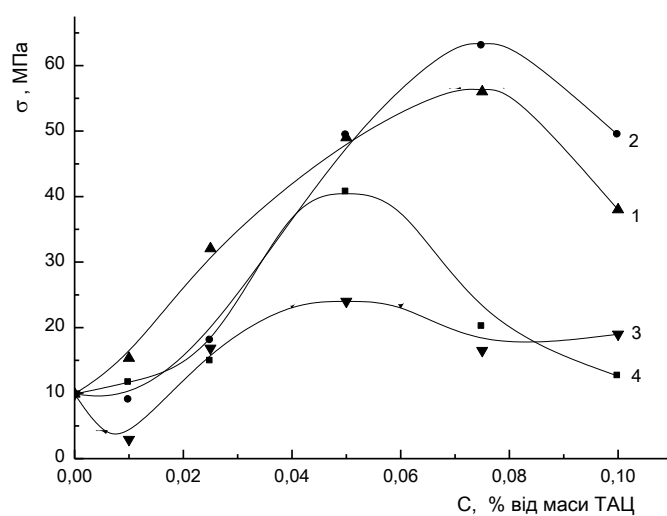


Рисунок 6.70 – Концентраційна (C) залежність межі міцності при розтягу (σ_p) плівок триацетат целюлози за наявності ПІР: 1 – С-6-9; 2 – С-10-6; 3 – С-8-6; 4 – С-9-6

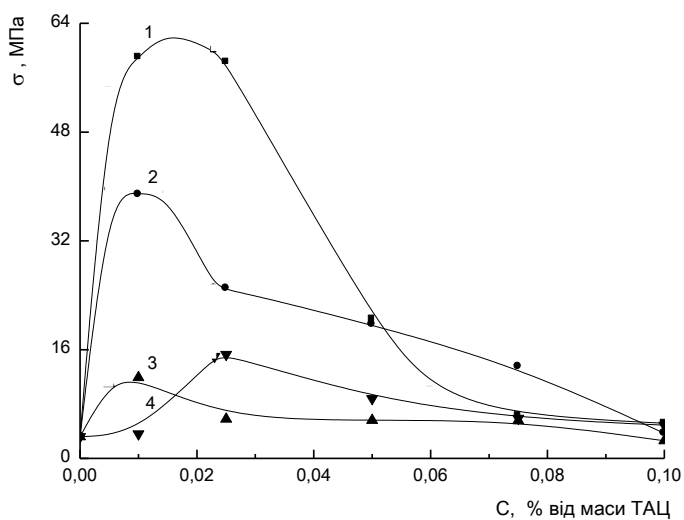


Рисунок 6.71 – Концентраційна (C) залежність межі міцності при розтягу (σ_p) плівок триацетат целюлози за наявності МІР: 1 – С-1-4; 2 – С-2-4»; 3 – С-4-3»; 4 – С-2-4

В області малих концентрацій добавок ПІР (0,01-0,075% від маси ТАЦ) і МІР (0,01% від маси ТАЦ) спостерігається найбільше зростання межі міцності при розтягу плівок ТАЦ. Збільшення концентрації ІРМ призводить до зниження межі міцності при розтягу плівок. Найбільш ефективним модифікатором з точки зору підвищення межі міцності при розтягу плівок ТАЦ є ПІР С-6-7 при оптимальній концентрації 0,05% від маси ТАЦ і МІР С-1-4 при оптимальній концентрації 0,01% від маси ТАЦ.

Твердість плівок ТАЦ збільшується при додаванні всіх досліджуваних ПІР (рис. 6.72-6.73), однак зменшується за наявності МІР (рис. 6.74). Для концентрації добавок ПІР 0,01-0,075% від маси ТАЦ спостерігається максимальне підвищення відносної твердості, а в діапазоні концентрацій 0,075-0,1% від маси ТАЦ – зменшення значень твердості. Для МІР все відбувається навпаки: для концентрації добавок 0,01–0,025% від маси ТАЦ відбувається максимальне зниження твердості системи ТАЦ-МІР, а при подальшому збільшенні концентрації МІР від маси ТАЦ твердість досліджуваної полімерної плівки зростає.

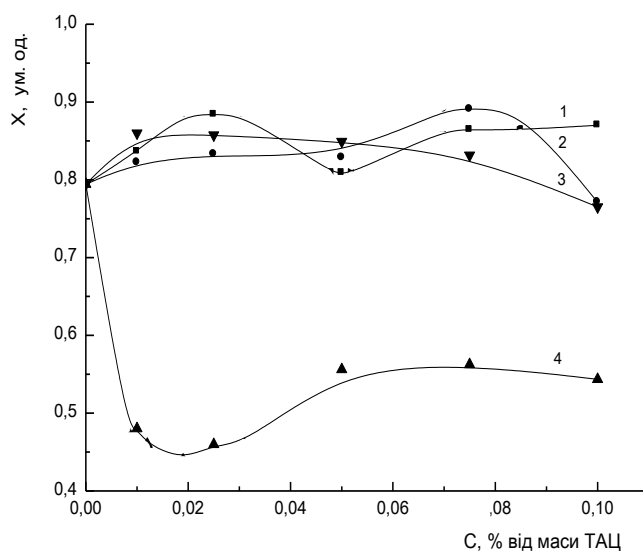


Рисунок 6.72 – Концентраційна (C) залежність відносної твердості (X) плівок триацетат целюлози за наявності добавки ПІР: 1 – С-8-6; 2 – С-10-6; 3 – С-6-9; 4 – С-9-6

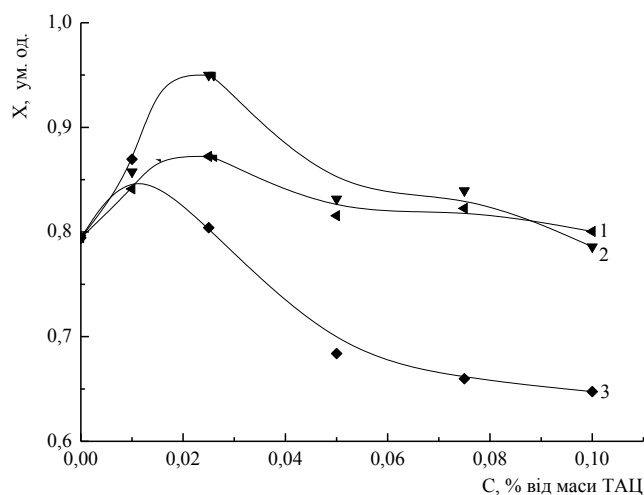


Рисунок 6.73 – Концентраційна (C) залежність відносної твердості (X) плівок триацетат целюлози за наявності добавки ПІР: 1 – С-7-6; 2 – С-10-7; 3 – С-6-7

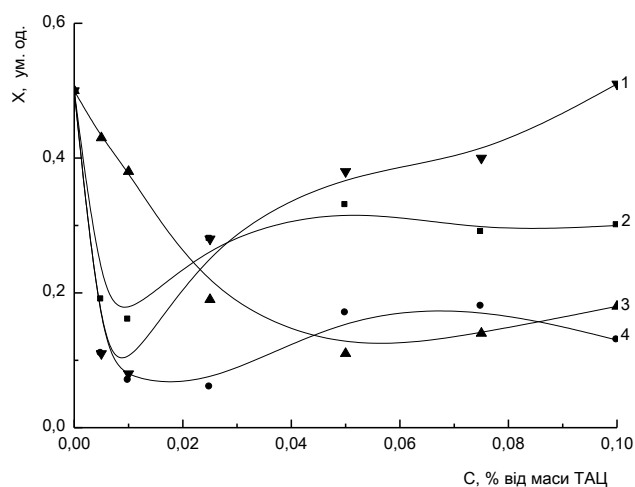


Рисунок 6.74 – Концентраційна (C) залежність відносної твердості (X) плівок триацетат целюлози за наявності добавки МІР: 1 – С-2-4; 2 – С-1-4; 3 – С-4-3»; 4 – С-2-4»

При концентрації 0,01% від маси ТАЦ добавка ПІР С-6-7 підвищує твердість плівки у 1,1 рази, а добавка ПІР С-10-7 – у 1,2 рази. Найбільше зменшення твердості плівкової полімерної системи ТАЦ–МІР у 2,8–12,5 рази спостерігається при концентрації добавки МІР С-2-4» 0,05% від маси ТАЦ. При

концентрації 0,01% від маси ТАЦ добавка МІР С-1-4 зменшує твердість плівки у 1,1–2,9 раз.

Збільшення твердості та міцності під час розтягування плівок ТАЦ при малих концентраціях добавок можливо пояснити тим, що у системі ТАЦ–ІРМ відбувається структурування за рахунок утворення водневих зв'язків між наявними в ній -ОН групами ТАЦ й атомами кисню морфолінового циклу. При збільшенні концентрації ІРМ вище за оптимальну відбувається зменшення цих фізико-механічних характеристик плівок ТАЦ. Можливо, через відповідні зменшення ван-дер-ваальсівської взаємодії між ланцюгами полімерів внаслідок зміщення їх упорядкованості [367].

При зменшенні межі міцності при розтягу й твердості плівок відносно подовження при розриві закономірно зростає (рис. 6.75-6.77). Найбільшу еластичність плівкам ТАЦ надає введення ПІР С-6-7 і МІР С-2-4.

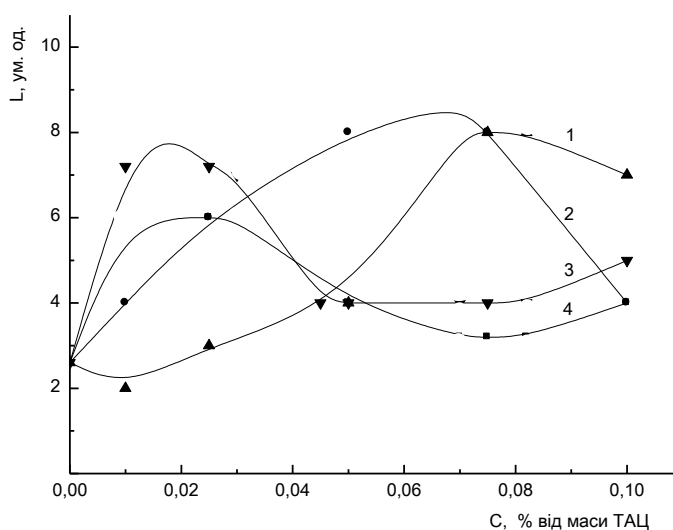


Рисунок 6.75 – Концентраційна (С) залежність відносного подовження при розриві (L) плівок триацетату целюлози за наявності добавок ПІР: 1 – С-9-6; 2 – С-10-6; 3 – С-6-9; 4 – С-8-6

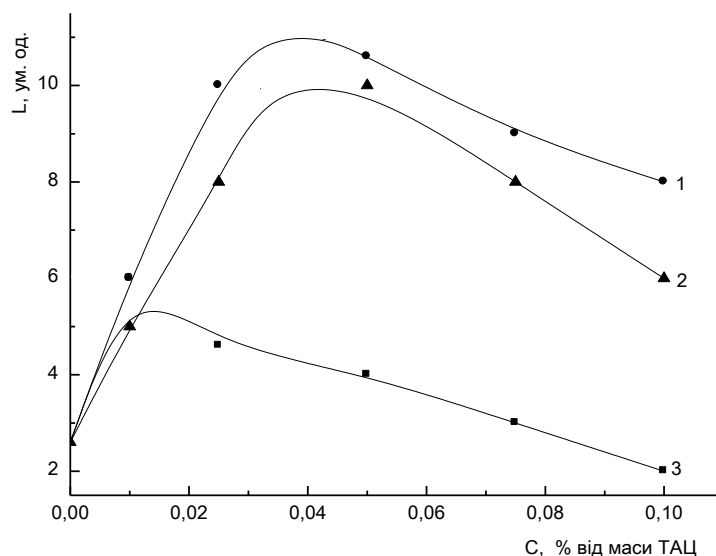


Рисунок 6.76 – Концентраційна (C) залежність відносного подовження при розриві (L) плівок триацетат целюлози за наявності добавок ПІР: 1 – С-6-7; 2 – С-7-6; 3 – С-10-7

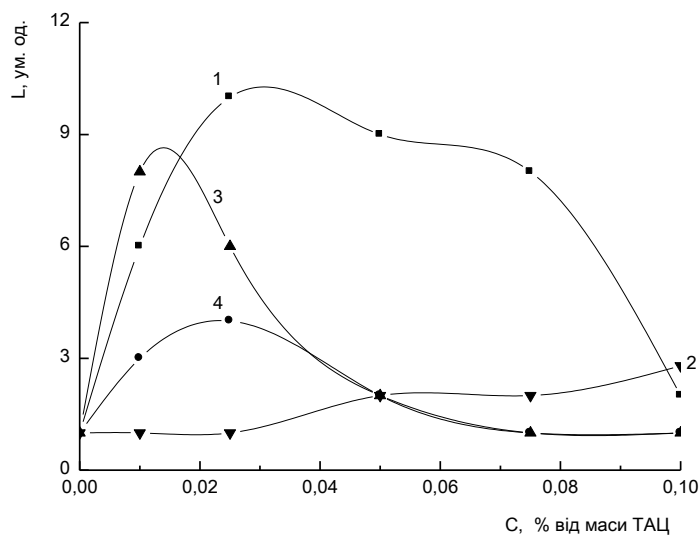


Рисунок 6.77 – Концентраційна (C) залежність відносного подовження при розриві (L) плівок триацетат целюлози за наявності добавок МІР: 1 – С-2-4; 2 – С-4-3»; 3 – С-1-4; 4 – С-2-4»

У роботі проведено порівняльний аналіз експлуатаційних властивостей плівкових полімерних композиційних систем ПЦ–МР–ДМФА (прототип) і досліджуваної композиції ТАЦ–МР–потрійна суміш. Виявлено, що найкращою полімерною композиційною системою є композиція ТАЦ–МР С-1-4–потрійна суміш у співвідношенні 1/0,01/10. У табл. 6.4 наведено експлуатаційні властивості найкращої плівкової полімерної композиції на основі ТАЦ при концентрації добавка МР С-1-4 0,01% від маси ТАЦ, а також найкращої плівкової полімерної композиції на основі ПЦ при концентрації добавка МР С-1-4 0,05% від маси ПЦ.

Таблиця 6.4 – Фізико-механічні властивості плівкових полімерних композиційних систем

Склад композиції	Відносна твердість (X), од.	Межа міцності при розтягу (σ_p), МПа	Водопоглинання (W), % мас. при 20 ⁰ C за 24 год.	Зміна геометричних розмірів (Δf), %	Статична об'ємна ємність (СОЄ), мг·екв/г
ТАЦ	0,50	3,30	16,55	21,00	1,86
ТАЦ–С-2-4»	0,13	25,03	35,50	16,64	0,15
ТАЦ–С-4-3»	0,18	6,03	14,28	7,01	0,07
ТАЦ–С-4-4»	–	–	21,30	5,48	0,03
ТАЦ–С-2-4	0,28	4,83	34,93	19,01	0,04
ТАЦ–С-1-4	0,30	59,46	61,90	7,27	0,56
ПЦ–С-1-4	2,90	–	8,70	26,20	4,80

Встановлено (п. 6.2.1 розділу 6), що досліджувані добавки МР підвищують межу міцності при розтягу і зменшують твердість плівкових полімерних композиційних систем ПЦ–МР–ДМФА у 1,9-3,0 рази й у 2,4-3,5 рази, відповідно. Найбільш ефективним модифікатором з точки зору підвищення межі міцності на розтягу плівок ПЦ є С-4-3» та С-1-4 при оптимальній концентрації 0,05% від маси ПЦ. *Тобто*, у всіх випадках досліджуваних плівкових полімерних композиційних систем ТАЦ–МР–потрійна суміш спостерігаються значно більші (ефективніші) у порівнянні із прототипом фізико-механічні властивості при значно меншій концентрації МР (0,01% від маси ТАЦ) за прототипом. Водопоглинення плівки на основі ТАЦ

складає 1,6%. При цьому спостерігається приблизно однакове підвищення (на 13-78 % мас.) водопоглинання плівкових композиційних систем як на основі ПЩ, так і на основі ТАЦ. Але плівкові полімерні композиційні матеріали на основі ТАЦ і МІР не змінюють своїх геометричних розмірів при набряканні у воді, що є перевагою цих систем порівняно з прототипом. Також показано протилежний характер залежності впливу МІР на статичну об'ємну ємність плівкових полімерних композицій: у випадку плівкової полімерної композиційної системи ПЩ–ДМФА додавання до вихідної композиції добавок призводить до збільшення цієї характеристики, а при дослідженні плівкових полімерних композиційних матеріалів на основі ТАЦ – до зменшення.

У роботі встановлено, що іонна провідність полімерної системи ТАЦ–ІРМ–потрійна суміш збільшується у ~14 разів порівняно з іонною провідністю полімерного матеріалу на основі ТАЦ (рис. 6.78).

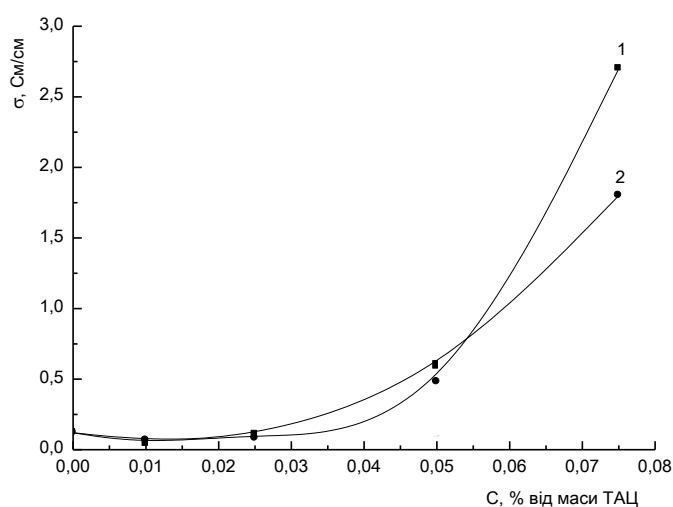


Рисунок 6.78 – Концентраційна (C) залежність іонної провідності (σ) плівок триацетат целюлози за наявності МІР: 1 – С-4-3»; 2 – С-4-4»

Дослідженнями впливу МІР на іонну провідність полімерної системи прототипу доведено збільшення цього параметру додаванням МІР аналогічної будови до полімерного матеріалу на основі ПЩ у ~9 разів (рис. 6.46). Встановлено, що іонна провідність плівкових матеріалів на основі ТАЦ за

наявності МІР при кімнатній температурі складає 10^{-11} – 10^{-12} См/см. При цьому іонна провідність плівкових полімерних композиційних матеріалів на основі ППЦ значно вища (10^{-5} – 10^{-6} См/см), ніж у плівкових полімерних композиційних матеріалів на основі ТАЦ.

Новий плівковий полімерний композиційний матеріал на основі ТАЦ і ІРМ можливо рекомендувати як компоненти оптичних сенсорів (тест-матеріалів кольорового визначення), наприклад для видавничо-поліграфічного обладнання.

6.3 Застосування іонних рідин іоненового типу як екстрагентів

6.3.1 Іонні рідини іоненового типу як екстрагенти фенолу

Одна з найважливіших проблем сучасності – охорона біосфери від біогенних органічних забрудників, у першу чергу від фенолу.

Феноли є одним з найбільш поширених забрудників, що потрапляють у поверхневі води зі стоками підприємств нафтопереробної, сланцепереробної, лісохімічної, коксохімічної, анілінобарвної промисловості, у результаті лісосплаву, а також зі стоками гідролісної промисловості (переробка нехарчової рослинної сировини целюлозно-паперової й частково текстильної промисловості).

У стічних водах промислових підприємств вміст фенолів може складати більше 5-10 г/л при різних поєднаннях. При цьому гранично допустима концентрація фенолів у питній воді та воді рибогосподарських водоймищ складає 1 мкг/л.

На флору й фауну водоймищ згубно впливають стічні води целюлозно-паперової промисловості. Окислення деревної маси супроводжується поглинанням значної кількості кисню, що призводить до загибелі ікри, мальків і дорослих риб. Волокна та інші нерозчинні речовини забруднюють воду, погіршуючи її фізико-хімічні властивості. З гнилої деревини й кори

виділяються у воду різні дубильні речовини. Смола та інші екстрактні продукти розкладаються, поглинаючи багато кисню, що викликає загибель риби, особливо памолоді та ікри. Крім того, молеві сплави сильно забруднюють річки, а затонуле дерево нерідко повністю забиває їх дно, позбавляючи риб нерестовищ і кормових місць.

Біохімічне очищення промислових стічних вод не дає потрібного ефекту, тому в останні роки активно застосовуються фізико-хімічні методи. Широкого поширення набули коагуляція, флотація, а також ефективний і доволі простий реагентний спосіб очищення, що практично не має обмежень за обсягом стічних вод.

Розмаїття систем з фенолами ускладнює добір оптимальних способів їх знешкодження та утилізації. Це пов'язано з особливими умовами застосування технології повного очищення води. Крім того, багато ефективних способів глибокого очищення фенолвмісних вод вимагають великих економічних і ресурсних витрат, використання дефіцитних реагентів з їх подальшою регенерацією, утилізацією або похованням відходів.

Таким чином, пошук нових ефективних способів очищення промислових стічних вод є актуальним.

Перспективним є застосування ІР як екстрагентів [368-370] (порівняно з іншими процесами розділення рідких сумішей). Це зумовлено властивостями ІР: низька робоча температура (процес, як правило, проводиться при кімнатній температурі); велика швидкість масообміну між двома контактуючими фазами (через значну площу їх контакту при емульгуванні органічної фази у водному розчині); висока селективність екстрагентів, що дозволяє розділити важкороздільні елементи; легкість поділу двох фаз (незмішувані рідини з різною густиною); можливість добування металів з сильно розведених розчинів; можливість регенерації використаних реагентів; можливість повної механізації та автоматизації процесу.

Тому проведено системне дослідження можливості застосування МІР як екстрагентів фенолів зі стічних промислових вод: встановлення екстракційної

дії МІР; вивчення кінетики екстракції фенолу із води при додаванні МІР; виявлення впливу будови МІР на швидкість та повноту вилучення фенолу різної концентрації з модельної системи.

Модельною системою було обрано систему водного розчину фенол–МІР для очищення побутових вод фізико-хімічним методом при концентрації фенолу у воді 1, 4, 10 г/л. Властивості досліджуваних МІР наведено у табл. 4.2.

При додаванні однакової кількості МІР до 0,1% та 0,4% феноловмісного водного розчину відбувається вилучення фенолу з водного розчину, що супроводжується зменшенням каламутності феноловмісного водного розчину, забарвленням отриманого прозорого розчину у жовтий колір та утворенням другої рідкої фази вилученої сполуки (фенолу). Додавання такої ж кількості МІР до 1% феноловмісного водного розчину дає майже аналогічний візуальний ефект. Відмінність виявляється у менш яскравому забарвленні розчину й утворенні другої рідкої фази вилученої сполуки, що, ймовірно, можливо пояснити більшою концентрацією фенолу в досліджуваній системі. Дослідження світлопропускання модельних систем, забруднених фенолом стічних промислових вод на підтвердження візуальних спостережень доводить, що феноловмісний водний розчин – МІР має науковий та практичний інтерес.

На першій стадії дослідження було здійснено вибір робочої довжини хвилі систем водного розчину фенол–МІР. З'ясовано, що спектральний діапазон, де спостерігаються максимальні значення світлопропускання систем водного розчину фенол–МІР: у видимій області в діапазоні 580-620 нм. Це свідчить про максимальну взаємодію досліджуваних систем з електромагнітним випромінюванням цього оптичного діапазону [371].

Необхідно зазначити, що поглинання світла відбувається за рахунок втрати частини енергії світової хвилі, що проходить через системи водний розчин фенолу–МІР. Енергія потоку світла втрачається за рахунок перетворення її на різні форми внутрішньої енергії або на енергію вторинного випромінювання [371].

На другій стадії дослідження модельної системи забруднення промислових стічних вод фенолом вивчено поведінку фенолу різної концентрації у воді (табл. 6.5).

Таблиця 6.5 – Світлопропускання модельної системи екстракції фенолу з водних розчинів МІР при робочій довжині хвилі ($\lambda=620$ нм)

Добавка+NaOH	Концентрація фенолу, г/л	Тривалість екстракції, год				
		1	12	24	48	60
без добавки	1	45,4	–	–	–	–
	4	56,5	–	–	–	–
	10	61,7	–	–	–	–
без добавки (без NaOH)	10	55,3	–	–	–	–
С-2-4	10	–	76,9	72,1	–	71,3
С-4-3»	1	71,3	72,6	75,4	–	79,3
	4	71,2	75,3	73,1	–	76,8
	10	81,9	77,0	77,0	–	78,2
С-2-4»	1	79,3	81,6	85,7	86,3	97,8
	4	77,0	88,0	79,4	80,9	87,1
	10	88,9	90,9	99,3	100,0	94,2
С-2-2	1	62,4	83,1	87,7	82,6	83,9
	4	81,1	85,7	95,7	96,7	96,3
	10	89,6	100,0	100,0	95,0	89,7
С-3-1»	1	79,2	76,0	52,9	56,5	30,2
	4	87,9	89,1	92,0	91,5	90,0
	10	90,3	91,3	91,0	95,7	89,4
С-2-1	1	84,2	85,1	86,5	82,6	78,1
	4	94,8	96,8	100,0	99,2	94,0
	10	100,0	99,4	99,6	99,9	100,0

Зазначимо, що вилучення феноловмісних розчинів за рахунок самоекстракції не відбувається. Це зумовлено явищем контракції у системі «фенол–вода»: утримання молекулярними силами води на поверхні часток фенолу призводить до підвищення густини фенолвмісного розчину [372].

Відомо [372], що рідинна екстракція – вилучення та розділення шляхом переведення одного або декількох компонентів розчину з однієї рідкої фази у контактуючу, але не змішувану з нею іншу рідку фазу, що містить вибіркового розчинник (екстрагент). Екстрагенти забезпечують перехід цільових компонентів з важкої фази, що являє собою водний розчин, у вилучувану (легку) фазу (найчастіше органічну рідину). До основних стадій рідинної

екстракції належать контакт і диспергування фаз; розділення або розшарування фаз на екстракт (вилучувана фаза) та рафінат (вичерпувана фаза); виділення цільових компонентів з екстракту та регенерація екстрагенту (реекстракція); промивання екстракту для зменшення вмісту та механічного видалення вихідного розчину.

У таблиці 6.5 наведено кінетику світлопропускання системи МІР –феноловмісного водного розчину різної концентрації при робочій довжині хвилі 620 нм.

На третій стадії дослідження проведено аналіз впливу будови МІР на швидкість та повноту вилучення фенолу різної концентрації з модельної системи водного розчину фенолу–МІР (табл. 6.5).

Після додавання невеликої кількості МІР великих значень набуває швидкість екстракції у 1% феноловмісного розчину. При цьому максимум світлопропускання (100%) спостерігається вже за 1 годину: відбувається повне вилучення фенолу з води. Після додавання МІР до 0,1% та 0,4% феноловмісного розчину за 1 годину максимум світлопропускання не досягається, а вже за 12 годин ця залежність чітко простежується. При цьому спостерігається залежність екстракційної здатності МІР від будови досліджуваних МІР.

Так, при додаванні до 1% феноловмісного розчину МІР, що містить у радикалі катіону гідроксильні групи та аніон хлору (С-2-1, С-2-2), а також МІР, що містить у радикалі катіону гідроксильну групи та аніон бромиду (С-2-4»), відбувається повне вилучення фенолу з води. При цьому максимум світлопропускання феноловмісного водного розчину спостерігається вже за 1 годину після додавання МІР, що містить у радикалі катіону гідроксильні групи, алкілароматичні фрагменти та аніон хлору (С-2-1). В інших досліджуваних нами МІР, що містять у радикалі катіону аліфатичні групи та аніон бромиду (С-3-1», С-4-3»), повне (100%) вилучення фенолу з води не відбувається. Однак, наявність МІР, що містять у радикалі катіону

алкілароматичні фрагменти та аніони хлору, бром (С-2-1, С-3-1»), у 0,4% феноловмісного розчину призводить до повного вилучення фенолу з води.

Встановлено, що додавання невеликої кількості МІР (С-4-3») при введенні у 0,1% феноловмісний водний розчин відбувається тиксотропне загустіння [373].

У табл. 6.5 наведено результати кінетики екстракції МІР феноловмісного водного розчину різної концентрації 1 г/л, 4 г/л, 10 г/л.

Встановлено, що максимальні значення світлопропускання (100%) відповідають різному часу вилучення. Найменший час вилучення фенолу з води складає 1 годину при додаванні МІР (С-2-1) до 10% феноловмісного водного розчину, ймовірно, за рахунок особливостей катіонної частини, що містить у радикалі алкілароматичний фрагмент, гідроксильні групи, та аніонної частині хлору. Наступною за ефективністю дії є МІР (С-2-2), що містить у радикалі катіонної частині гідроксильні групи та аніонної частині хлору. Час екстракції фенолу з води при вмісті цієї сполуки складає 12 годин. МІР (С-4-3») аліфатичної будови та аніоном бром менш ефективні в процесі екстракції фенолу з води. Тож, будова і розчинність МІР впливає на швидкість та повноту вилучення фенолу з води.

У табл. 6.5 також можливо простежити концентраційну залежність світлопропускання феноловмісного водного розчину за 1 годину після введення МІР.

У досліджуваних МІР (С-2-2, С-2-4»), що містять у радикалі катіону гідроксильні групи та аніоном хлору, бром, виявлено стабілізаційні властивості для 0,1% та 0,4% феноловмісних водних розчинів. Про це свідчить зменшення екстремуму світлопропускання при концентрації МІР вище оптимального. Так, при додаванні МІР (С-2-2, С-2-4») у 10% феноловмісній водній розчині спостерігається максимум світлопропускання – 100%, при додаванні МІР (С-2-2) у 1% феноловмісній водній розчині значення світлопропускання зменшується до 62%, а при введенні МІР (С-2-4») у 4% феноловмісній водній розчині значення світлопропускання зменшується до 77%.

Встановлено, що найбільший ефект стабілізації досягається при наявності МІР (С-3-1») у 0,1% феноловмісному водному розчині (при цьому світлопропускання складає 30%).

Для розуміння процесів екстракції фенолу з води МІР необхідно зазначити наступні фактори явища екстракції [372]. Емульсії, утворені при перемішуванні, термодинамічно нестабільні, бо внаслідок більшої міжфазової поверхні за рахунок коалесценції (злипання) краплин дисперсної фази з'являється вільна енергія. Коалісценція є енергетично вигідною (особливо у бінарних системах) для утворення двох шарів рідини.

Серед особливостей взаємодії МІР з фенолом слід зазначити те, що екстракція відбувається за рахунок аніонного обміну [374]. При цьому на екстракцію фенолу з води МІР, ймовірно, впливають параметри рівноваги процесів дисоціації в органічній фазі.

Таким чином, МІР можливо з успіхом застосовувати як екстрагент фенолу при очищенні стічних вод деревопереробної, паперо-целюлозної промисловостей.

6.3.2 Іонні рідини іоненового типу як екстрагенти бісфенолу А

Бісфенол – це хімічна речовина, представлена переважно у вигляді гранул білого кольору (1-2 мм). Вперше отримана російським хіміком Олександром Діанінім у 1891 р. У промисловості її отримують методом конденсації фенолу з ацетоном за наявності різних каталізаторів, зокрема, соляної кислоти [365].

Сьогодні бісфенол А широко застосовується в целюлозній та паперовій промисловості. Він використовується в створенні паперових виробів, з яких виробляють величезну кількість сучасних виробів. Бісфенол А та інші види бісфенолу широко застосовуються для виготовлення компакт-дисків, автомобільних деталей, різних покриттів, клеїв, матеріалів, що замінюють метал, скло і деревину. Бісфенол використовують у виробництві смол, пластмас, лакофарбових матеріалів тощо. Відомо застосування бісфенолу як антисептика в медицині й ветеринарії. Також бісфенол А відіграє особливу роль в очищенні промислових стічних вод методом екстракції [362].

Отже, сфера застосування цієї хімічної речовини надзвичайно широка. Щороку в світі виробляється майже 2,8 мільйона тонн бісфенолу А. При цьому доведено його небезпечність: він спричиняє негативні зміни в мозку та порушення дітородної функції, прискорює статеве старіння. Крім того, бісфенол призводить до ряду онкологічних захворювань, а також збільшує ризик розвитку синдрому Дауна у плода. Але найбільшу небезпеку становить здатність бісфенолу накопичуватися в організмі людини протягом усього часу використання і після нього.

Але при тому, що повністю виключити його попадання в організм практично неможливо, досі не існує загальноприйнятої норми мінімального допустимої кількості бісфенолу А, його не внесено до списку канцерогенних речовин. Хоча вже зараз громадськість віддає перевагу фірмам, що виробляють тару без цієї речовини. Разом із тим, виробники традиційної пластмаси всіма способами (у тому числі фінансуванням досліджень), намагаються знизити небезпеку бісфенолу [362].

У промислових процесах, наприклад, при отриманні фенолу з використанням кумолу, або при отриманні бісфенолу А конденсацією фенолу й ацетону утворюється бісфенолвмісний водний розчин у вигляді потоків стічних вод.

При отриманні бісфенолу А за допомогою кислих іонообмінних смол слід видаляти воду, утворену в реакції, щоб запобігти зниженню активності каталізатора. Спочатку це видалення відбувається шляхом дистиляційного відділення реакційної води від бісфенолу А, його ізомерів та фенолу, що використовується в надлишку як розчинник для процесу отримання бісфенолу А. Ця вода містить значну кількість фенолу (1-15 мас. %), а за певних умов – й ацетон (0-5 мас. %). У відокремленій воді, крім основних домішків, можуть міститися інші органічні компоненти: метанол і продукти самоконденсації ацетону (наприклад, мезитилоксид, сірковмісний співкаталізатор (тіол), а також продукти розщеплення або подальшого перетворення цих сполук). Однак фенол та додаткові органічні компоненти

можуть містити й інші водовмісні потоки, утворені в такому процесі (наприклад, вода для контактних кілець ущільнювачів або вакуумних установок). Тому через токсичність бісфенолу бісфенолвмісні стічні води очищують екстракцією органічним розчинником, що більш доцільно й з економічних міркувань (регенерація фенолу). При цьому використовують, наприклад, бензол, кумол, дізопропіловий ефір або метилізобутилкетон [365]. Спеціалістам відомі різні способи екстракції (коробчастий екстрактор, відстійно-змішувальна система, протитечійна екстракція та ін.). Для зниження залишкового вмісту екстрагента оброблену таким чином стічну воду на наступній стадії найчастіше додатково переробляють у відпарювальній колонії. Зробити це необхідно, бо залишки екстрагентів спричиняють значне забруднення стічної води органічними речовинами. Зменшення вмісту екстрагента в стічній воді допомагає економити на використанні пари, знижуючи таким чином витрати на електроенергію. Далі оброблена стічна вода підлягає біологічному очищенню на установці для очищення стічних вод [4].

Досліджені нами способи екстракції застосовують при очищенні стічних вод у процесі виробництва бісфенолу А. При способі отримання бісфенолу А можна, наприклад, ацетон і фенол піддавати перетворенню на сульфокіслих іонообмінних смолах в якості каталізаторів, при необхідності, в присутності тіолу в якості співкаталізатора, отриманий бісфенол А повністю або частково викристалізовується у вигляді аддукта бісфенол А – фенол, який фільтрують і потім фільтрат повністю або частково звільняють від води дистиляцією. Також можливо використовувати спосіб отримання бісфенолу А, при якому відділення реакційної води, на відміну від описаного вище способу, повністю або частково відбувається перед кристалізацією адукту бісфенол А – фенол. Крім того, цей спосіб придатний для екстракції стічних вод з процесу отримання бісфенолу А, при якому під час або до стадії кристалізації додають воду (при необхідності, в суміші з фенолом або з іншими органічними розчинниками).

Ще одна нагальна проблема – збільшення пластикового сміття на поверхні морів й у береговій смузі. У пробах води й піску, взятих у 200 точках,

що належать 20 країнам, співробітники Японського університету Nihon University виявили значні концентрації бісфенолу – від 0,01 до 50 мільйонних доль. Катсухіко Саїд і його колеги довели, що тверді пластики, всупереч традиційним уявленням, в океані розкладаються, і бісфенол з них може потрапити у воду та пісок. Тому на питання про джерело потрапляння бісфенолу в океан, вчені дали однозначну відповідь – сміття. Японські дослідники зазначають, що між Гаваями і Каліфорнією вже сформувався своєрідний потік сміття. А з японського узбережжя щорічно в море змивається понад 150 тисяч тонн сміття.

Отже, ефективні способи очищення промислових стічних вод перспективними екстрагентами – ІР – є актуальними. Дослідженням екстракційної дії ІРМ встановлено їх високу коагулюючу здатність, вплив на швидкість та повноту екстракції системи бісфеноловмісного водного розчину. Також виявлено залежність ефективності ІРМ та швидкості екстракції бісфенолу від концентрації та хімічної будови.

Метою подальшої роботи є системне дослідження можливості застосування ДІР як екстрагентів бісфенолів зі стічних промислових вод.

Модельною системою було вибрано систему водного розчину бісфенол–ДІР для очищення побутових вод фізико-хімічним методом при концентрації фенолу у воді 1, 4, 10 г/л. Властивості досліджуваних ДІР у табл. 4.3.

Додавання однакової кількості ДІР до 0,1% та 0,4% бісфеноловмісного водного розчину сприяє вилученню бісфенолу з водного розчину. При цьому відбувається збільшення каламутності бісфеноловмісного водного розчину, забарвлення отриманого прозорого розчину у жовтий колір, утворення другої рідкої фази вилученої сполуки (бісфенолу). Однак, додавання такої ж кількості ІРМ до 1% бісфеноловмісного водного розчину дає візуально аналогічні результати, але забарвлення розчину буде менш яскравим та утворенні другої рідкої фази вилученої сполуки, що можливо пояснити більшою кількістю бісфенолу в досліджуваній системі.

Для підтвердження візуальних спостережень проведено дослідження

світлопропускання модельних систем забруднених бісфенолом стічних промислових вод – «бісфеноловмісний водний розчин–ІРМ». По-перше здійснено вибір робочої довжини хвилі систем водного розчину бісфенол–ДІР. Спектральний діапазон спостереження максимальних значень світлопропускання: систем водного розчину бісфенол–ДІР у видимій області – в діапазоні 330-420 нм. Це можливо пояснити мінімальною взаємодією досліджуваних систем з електромагнітним випромінюванням цього оптичного діапазону [371].

Поглинання світла спричинено втратою частини енергії світової хвилі, що проходить через системи водний розчин бісфенолу–ДІР. Це відбувається за рахунок перетворення енергії світової хвилі на різні форми внутрішньої енергії або на енергію вторинного випромінювання [371].

По-друге вивчено поведінку бісфенолу А різної концентрації у воді при робочій довжині хвилі 350 нм (табл. 6.6).

Таблиця 6.6 – Світлопропускання модельної системи екстракції бісфенолу А з водних розчинів ДІР при робочій довжині хвилі ($\lambda=350$ нм)

Добавка+NaOH	Концентрація бісфенолу А, г/л	Тривалість екстракції, год				
		1	12	24	48	60
без добавки	1	59,3	–	–	–	–
	4	60,1	–	–	–	–
	10	68,8	–	–	–	–
С-20-1	1	79,8	80,9	82,8	89,6	90,9
	4	89,7	93,7	96,6	98,7	100,0
	10	100,0	98,7	100,0	100,0	100,0
С-20-4-3	1	100,0	89,3	80,0	79,7	69,7
	4	89,2	100,0	100,0	100,0	100,0
	10	79,3	100,0	89,8	80,0	72,9
С-20-2	1	100,0	90,2	85,0	82,7	79,8
	4	100,0	99,6	100,0	100,0	89,7
	10	79,6	89,8	99,7	100,0	100,0
С-20-4	1	77,8	89,8	100,0	99,8	79,8
	4	88,9	92,4	99,7	100,0	100,0
	10	100,0	98,0	99,9	100,0	97
С-20-1-2	1	69,1	74,8	79,9	85,9	91,9
	4	77,9	79,8	88,9	100,0	97,9
	10	85,5	89,9	92,9	97,9	100,0

Вилучення бісфеноловмісних розчинів за рахунок самоекстракції не відбувається, тобто, це можливо пояснити явищем контракції в системі «бісфенол–вода» [372].

По-третє проведено аналіз впливу будови ІРМ на швидкість та повноту вилучення бісфенолу різної концентрації з модельної системи водний розчин бісфенолу–ДІР (табл. 6.6).

Після додавання невеликої кількості ДІР швидкість екстракції в 0,1%, 0,4% та 1% бісфеноловмісному розчині значно зростає. При цьому максимум світлопропускання (100%) спостерігається вже за 1 годину, тобто відбувається повне вилучення бісфенолу з води. Спочатку за 1 годину після додавання ДІР до 0,1% та 0,4% феноловмісного розчину максимум світлопропускання спостерігається лише для ДІР (С-20-2, С-20-4-3), за 24 години ця залежність вже спостерігається й для ДІР (С-20-4), а вже за 48 та 60 годин ця залежність спостерігається і для всіх інших досліджуваних сполук. Тобто, всі ці явища супроводжуються залежністю екстракційної здатності ДІР від будови досліджуваних ІР.

Так, максимум світлопропускання феноловмісного водного розчину спостерігається вже за годину після додавання до 1% бісфеноловмісного розчину ДІР, що містить у радикалі катіона алкілароматичні фрагменти та аніон хлору (С-20-1), а також ДІР, що містить у радикалі катіона алільну групу та аніон бромиду (С-20-4), відбувається повне вилучення бісфенолу з води. Наші дослідження дали наступні результати: для ДІР, що містять у радикалі катіона алкілароматичні фрагменти, гідроксильні групи та аніон хлору (С-20-1-2), за 1 годину після додавання ІР до 1% бісфеноловмісного розчину не відбувається повне (100%) вилучення бісфенолу з води. Але за той же проміжок часу для ДІР, що містять у радикалі катіону гідроксильні групи та аніон хлору (С-20-2), у 0,4% феноловмісного розчину та ДІР, що містять у радикалі катіона алкілароматичний фрагмент, алільну групу та аніон бромиду (С-20-4-3), у 0,1% феноловмісного розчину відбувається повне вилучення бісфенолу з води.

Виявлено, що введення невеликої кількості ДІР до бісфеноловмісного водного розчину не спричиняє тиксотропного загустіння [373].

За даними табл. 6.6 встановлено кінетику екстракції ДІР бісфеноловмісного водного розчину різної концентрації 1 г/л, 4 г/л, 10 г/л.

Максимальні значення світлопропускання (100%) відповідають різному часу вилучення. Так, найменший час вилучення бісфенолу з води (1 годину) дає додавання до 1% феноловмісного водного розчину ДІР С-20-1 і С-20-4. Така ефективність, ймовірно, зумовлено особливістю катіонної частини, що містить у радикалі алкілароматичний фрагмент (С-20-1), алільну групу (С-20-4), ананіонної частини хлору (С-20-1) і бром (С-20-4), відповідно. Менш ефективною є ДІР (С-20-4-3), що містить у радикалі катіонної частині алільну групу, фрагмент аліфатичної будови і аніонної частині бром (екстракція фенолу з води відбувається за 12 годин). ДІР (С-20-1-2), що містить у радикалі алкілароматичний фрагмент, гідроксильну групу та аніон хлору, менш ефективна в процесі екстракції бісфенолу з води. Тобто, на швидкість та повноту вилучення бісфенолу з води впливає будова і розчинність ДІР.

У табл. 6.7 наведено фізико-хімічні властивості та концентраційну залежність світлопропускання бісфеноловмісного водного розчину за 1 годину після введення ДІР.

У досліджуваних ДІР, що містять у радикалі катіона алкілароматичний фрагмент й аніон хлору (С-20-1) та ДІР, що містять у радикалі катіона алільну групу та аніон бром (С-20-4) виявлено наявність стабілізаційних властивостей щодо 0,1% та 0,4% бісфеноловмісних водних розчинів. При цьому відбувається зменшення екстремуму світлопропускання при концентрації ІРМ вище оптимального: при додаванні у 1% бісфеноловмісні водні розчини ДІР (С-20-4, С-20-1) спостерігається максимум світлопропускання – 100%, при додаванні ДІР (С-20-4) у 0,1% феноловмісні водні розчини значення світлопропускання зменшується до 77,8%, а при введенні ДІР (С-20-1) у 0,4% бісфеноловмісні водні розчини значення світлопропускання зменшується до 89,7%.

Таблиця 6.7 – Фізико хімічні властивості модельної системи екстракції бісфенолу А ДІР при очищенні стічних вод при робочій довжині хвилі ($\lambda=350$ нм) протягом 1 години

Добавка+NaOH	Концентрація бісфенолу А, г/л	pH системи	Світлопропускання (S), %	Оптична густина (D)
С-20-1	1	12,97	79,8	1,999
	4	12,95	89,7	1,998
	10	12,78	100,0	2,000
С-20-4-3	1	11,95	100,0	2,000
	4	12,86	89,2	1,996
	10	11,99	79,3	1,996
С-20-2	1	12,95	100,0	2,000
	4	13,85	100,0	2,000
	10	12,75	79,6	1,998
С-20-4	1	13,66	77,8	1,999
	4	11,63	88,9	1,999
	10	12,71	100,0	2,000
С-20-1-2	1	12,75	69,1	1,996
	4	12,86	77,9	1,999
	10	12,94	85,5	1,993

Взаємодія ІРМ з бісфенолом А має декілька особливостей. Екстракція, можливо, відбувається за рахунок аніонного обміну (найбільший вплив параметрів рівноваги процесів дисоціації в органічній фазі) [374]. Тобто, аналогічно взаємодії ІРМ з фенолом у розчині. Процеси екстракції бісфенолу А з води ІРМ обумовлено наявністю вільної енергії внаслідок більшої міжфазової поверхні за рахунок коалесценції (злипання) краплин дисперсної фази [372]. Молекули бісфенолу А за рахунок орієнтації дипольними моментами атома кисню карбонільної групи на позитивно заряджені атоми морфолінієвого кільця, можливо, утворюють водневі зв'язки. Так, ЯМР дослідженнями [375] встановлено схильність до утворення водневих зв'язків між атомами водню імідазолієвого кільця з частками, що мають електронегативні атоми. Вченими у роботі [331] зроблено припущення про відсутність міжіонної асоціації у розчинах імідазолієвих похідних із пропіленкарбонатом, що обумовлено утворенням водневих зв'язків катіон–молекули розчинника.

Отже, ДІР можливо ефективно застосовувати як екстрагент бісфенолу А при очищенні стічних промислових вод лакофарбової, паперово-целюлозної

промисловостей і підприємств виробництва та переробки полімерних і композиційних матеріалів.

6.4 Застосування полімерних іонних рідин іоненового типу як коагулянтів бентонітової глини з водної суспензії

ПЕ широко використовуються як коагулянти [130, 204, 376]. У роботі [237] виявлено ефективність використання ПЧАСМ як прискорювачів процесу седиментації бентонітової глини з водної суспензії. Це доводить перспективність проведення наукових досліджень з вивчення механізму дії нових синтезованих ППР з різними функціональними групами на водневі суспензії глин, вплив їх будови і концентрації на швидкість та повноту осадження бентонітової глини.

На першій стадії дослідження проведено вибір робочої довжини хвилі (рис. 6.79). Встановлено, що для досліджуваних ППР в УФ області довжина хвилі складає для С-10-7 – 255 нм, для С-6-9 – 260 нм, для С-8-6 – 265 нм, для С-10-6 – 270 нм.

На другій стадії дослідження вивчено вплив будови та концентрації синтезованих ППР на швидкість та повноту осадження бентонітової глини.

Необхідно зазначити, що осадження суспензії бентонітової глини за рахунок самокоагуляції не відбувається, але вже після додавання невеликої кількості ППР швидкість седиментації набуває великих значень. А за 52-220 хв спостерігається максимум світлопропускання (100%), тобто відбувається повне осадження бентонітової глини. Протягом 7 хв після додавання ППР до суспензії глини їх коагуляційна й адсорбційна здатність не залежать від власної концентрації чи будови, а через 20 хв ця залежність вже спостерігається.

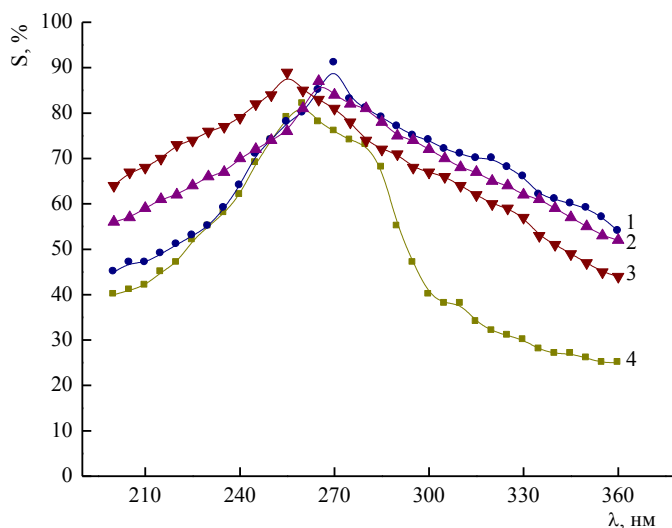


Рисунок 6.79 – Залежність світлопропускання (S) від довжини хвилі (λ) для ППР: 1 – С-10-6; 2 – С-8-6; 3 – С-10-7; 4 – С-6-9

Аналіз даних (рис. 6.80-6.83) показав наявність у досліджуваних ППР стабілізуючих властивостей щодо частинок бентонітової глини у зваженому стані. Про це свідчить зменшення екстремуму світлопропускання при концентрації ППР вище за оптимальний.

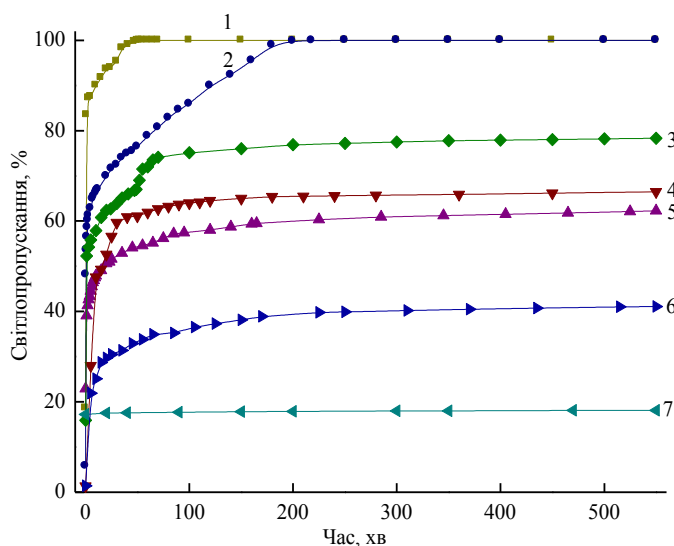


Рисунок 6.80 – Кінетика седиментації бентонітової глини (7) та при додаванні до суспензії С-8-6 у концентраціях, г/л: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 0,5; 4 – 5; 5 – 7, 6 – 9

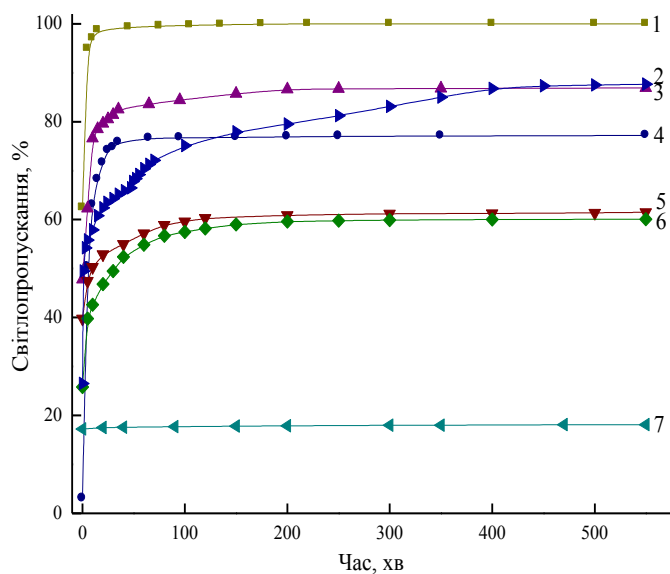


Рисунок 6.81 – Кінетика седиментації бентонітової глини (7) та при додаванні до суспензії С-10-7 у концентраціях, г/л: 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7, 6 – 9

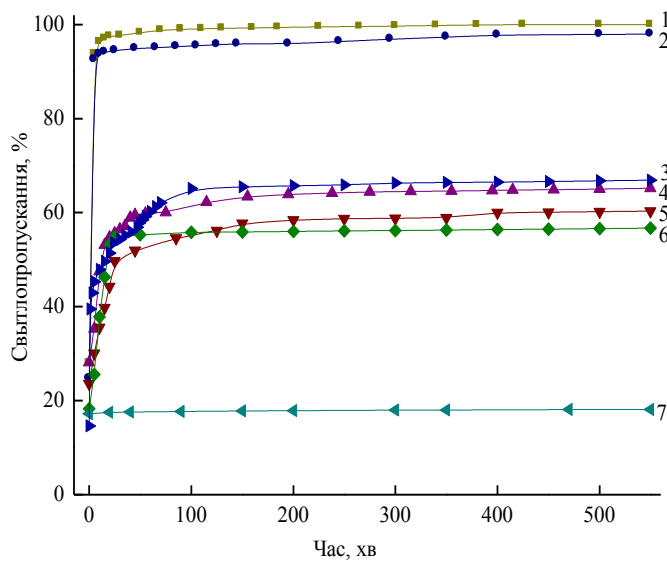


Рисунок 6.82 – Кінетика седиментації бентонітової глини (7) та при додаванні до суспензії С-6-9 у концентраціях, г/л: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 0,5; 4 – 5; 5 – 7, 6 – 9

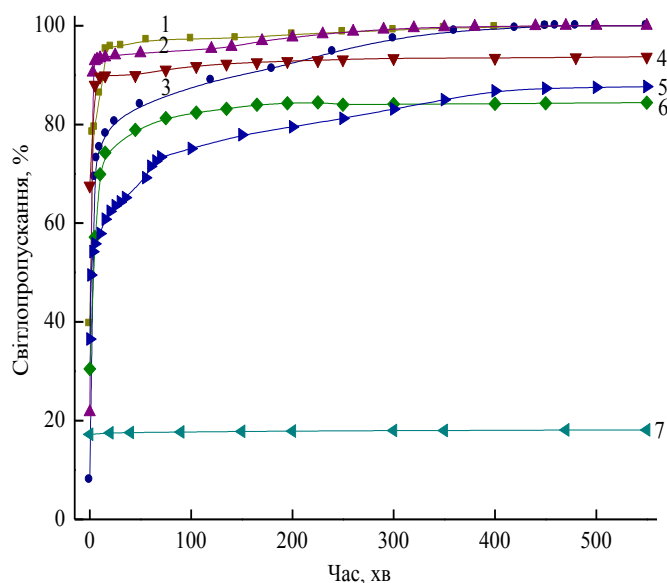


Рисунок 6.83 – Кінетика седиментації бентонітової глини (7) та при додаванні до суспензії С-10-6 у концентраціях, г/л: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 0,5; 6 – 9

Так, при концентрації ППР 1 г/л спостерігається максимум світлопропускання – 100%, при збільшенні концентрації ППР значення світлопропускання зменшується до 80% при концентрації 3 г/л (рис. 6.81) та 9 г/л (рис. 6.83) і до 60% при концентрації 5 г/л (рис. 6.82) та 7 г/л (рис. 6.81).

На рис. 6.84 наведено криві кінетики седиментації глини за наявності ППР при оптимальній концентрації 1 г/л. З цих результатів видно, що максимальні значення світлопропускання (100%) відповідають різному часу осадження. Найменший час осадження бентонітової глини складає 52 хв при додаванні С-10-7, що містить у ланцюзі макромолекули ароматичний фрагмент. Наступною за ефективністю дії є С-8-6 і С-9-6, що містять гідроксильні групи у ланцюзі макромолекули. Час коагуляції бентонітової глини при вмісті цієї сполуки складає 220 хв. Тобто, простежується залежність коагулюючої здатності ПЧАС від гнучкості макромолекули.

Встановлено, що ППР мають кращу коагулюючу здатність порівняно з поліакриламідом за рахунок іонного характеру взаємодії з поверхнею коагулюючих часток.

Відомо [377-378], що коагуляція – процес об'єднання колоїдних частинок у більш крупні, а суспензія складає собою колоїдну систему з рідким середовищем і твердою фазою.

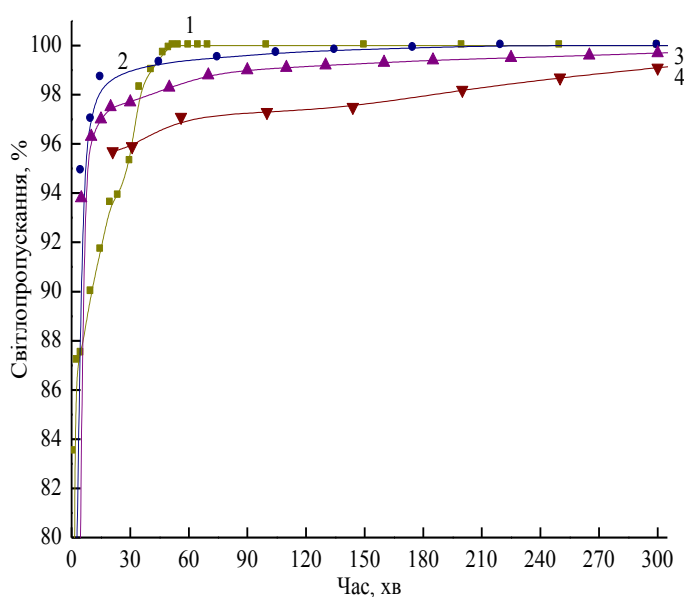


Рисунок 6.84 – Кінетика седиментації бентонітової глини за наявності ППР при концентрації 1 г/л: 1 – С-10-7; 2 – С-8-6; 3 – С-6-9; 4 – С-10-6

Для пояснення процесу коагуляції та стабілізації суспензії бентонітової глини необхідно зазначити дещо про особливості поведінки бентонітової глини: після набрякання бентонітова глина утворює стійку колоїдну систему; стійкість системи обумовлена наявністю великої кількості водневих зв'язків та фізичних взаємодій. Щодо особливостей взаємодії четвертинних амонієвих сполук: вони здатні утворювати водневі зв'язки та фізичні взаємодії з різними фрагментами в складних колоїдних системах.

Враховуючи викладене, можливо припустити, що додавання до колоїдної системи суспензії бентонітової глини досліджуваних ППР руйнує водневі та

фізичні зв'язки (залежно від концентрації ППР) й утворює мікрочастки. Оптимуму коагуляції відповідає руйнування найбільшої кількості водневих зв'язків. При цьому колоїдна стійкість системи порушується – глина випадає в осад. При збільшенні концентрації ППР ці зв'язки відновлюються за рахунок макромолекул, спостерігається пептизація осаду, коагулююча здатність ППР зменшується.

Таким чином, нові ППР можуть з успіхом застосовуватися у більшості процесів, основою яких є поверхневі явища, наприклад, при очищенні стічних вод.

6.5 Висновки

У даному розділі дисертаційної роботи 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.

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 алкілуючого 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 50-60⁰С 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chervakov, O.V. Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices [Text] / O.V. Chervakov, M.V. Burmistr, O.S. Sverdlikovs'ka, V.H. Shapka // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, № 1, С. 5–13.
2. Игнатьев, Н.В. Новые перспективные ионные жидкости [Текст] / Н.В. Игнатьев, У. Вельц-Бирман, Х. Вильнер // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 36–39.
3. Кустов, Л.М. Ионные жидкости-прорыв в новое измерение? [Текст] / Л.М. Кустов // Химия и жизнь. – 2007. – № 11. – С. 36–41.
4. Шведене, Н.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах [Текст] / Н.В. Шведене, Д.В. Чернышев, И.В. Плетнев // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LI. – № 2. – Р. 245–249.
5. Понкратов, Д.О. Полимерные ионные жидкости : дис. на соискание учен. степени д-р. хим. наук : *спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»* / Понкратов Денис Олегович; *ФГБУНИЭС*. – Москва, 2014. – 196 с.
6. Выгодский, Я.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях [Текст] / Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 40–50.
7. Кустов, Л.М. Ионные жидкости как каталитические среды [Текст] / Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В.А. Ксенофонов // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 13–35.
8. Bonhote, P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts [Text] / P. Bonhote, A.-P. Dias // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35. – P. 1168.

9. Smith, G.P. Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system as a function of HCl pressure and melt composition [Text] / G.P. Smith, A.S. Dworkin // Ibid. – 1989. – Vol. 111. – P. 5075.
10. Smith, G.P. Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55.0 m/o AlCl₃) [Text] / G.P. Smith, A.S. Dworkin, R.M. Pagni, S.P. Zingg // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111. – P. 525.
11. Campbell, J.L.E. Ionic liquids in synthesis [Text] / J.L.E. Campbell, K.E. Johnson [Text] // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117. – P. 7791.
12. Fuller, J. Properties of Ionic Liquids and their application [Text] / J. Fuller, R.T. Carlin // Ibid. – 1996. – Vol. 96. – № 7. – P. 372–380.
13. Anthony, J.L. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate [Text] / J.L. Anthony, E.L. Maginn, J.F. Brenneke // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 7315.
14. Hagiwara, R. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions [Text] / R. Hagiwara, Y. Ito // J. Fluorine Chemistry. – 2000. – Vol. 105. – P. 221–227.
15. Wasserscheid, P. Ionic liquids in synthesis [Text] / Wasserscheid P., Welton T. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2002. – P. 103–126.
16. Лебедева, О.К. Ионные жидкости в электрохимических процессах [Текст] / О.К. Лебедева, Д.Ю. Культин, Л.М. Кустов, С.Ф. Дунаев // Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 59–72.
17. Ito, Y. Non-conventional electrolytes for electrochemical applications [Text] / Y. Ito, T. Nohira // Electrochim. acta. – 2000. – Vol. 45. – P. 3611–2622.
18. Wilkes, J.S. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A new Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis [Text] / J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson // Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21. – P. 1263–1264.

19. Every, H. Ion diffusion in molten salt mixtures [Text] / H. Every, A.G. Dishop, M. Forsyth, D.R. MacFarlane // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, № 8–9. – P.1279–1284.
20. Ito, K. Ionic liquids [Text] / K. Ito, N. Nishina, H. Ibid. Ohno // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol.45. – P.1295-1298.
21. MacFarlane, D.R. High conductivity molten salts based on the imide ion [Text] / D.R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding [et. al.] // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, № 8 – P. 1271–1278.
22. Sun, J. Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion [Text] / J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 8858–8864.
23. Yoshizawa, M. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers [Text] / M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno // *J. Mater. Chemistry*. – 2001. – Vol. 4. – P. 1057–1062.
24. Seddon, K.R. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids [Text] / K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres // *Pure Appl. Chem*. – 2000. – Vol. 72. – P. 2275.
25. Schröder, U. Room temperature ionic liquids [Text] / U. Schröder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton [e.a.] // *New J Chem*. – 2000. – Vol. 24. – P. 1009–1015.
26. Evans, R.G. Oxidation of N,N,N',N'-tetraalkyl-para-phenylenediamines in a series of room temperature ionic liquids incorporating the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion [Text] / R.G. Evans, O.V. Klymenko, C. Hardacre, K.R. Seddon, R.G. Compton // *J. Electroanal. Chem.*. – 2003. – Vol. 556. – P. 179–188.
27. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии : *уч. пособие [для хим. спец. вузов]* / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1978. – С. 239.
28. Noda, A. Brønsted Acid–Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes [Text] / Noda A., Susan Md.A.B.H., Kudo K.e.a.,

S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – № 17. – P. 4024–4033.

29. Асланов, Л.А. Ионные жидкости в ряду растворителей : *монография* / Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – 272 с.

30. Freemantle, M. Designer liquids in polymer systems [Text] / M. Freemantle // Chemical & Engineering News. – 2004. – P. 26–29.

31. Endres, F. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry [Text] / Endres F., Zein El Abedin S. // Physical Chemistry & Chemical Physics. – 2006. – № 8. – P. 2101–2116.

32. Gonzalez, E.J. Physical Properties of Binary Mixtures of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride with Methanol, Ethanol, and 1-Propanol at T=(298.15, 313.15, and 328.15) K and P=0.1 MPa [Text] / E.J. Gonzalez, L. Alonso, A. Domynguez // Journal of Chemistry & Engineering Data. – 2006. – Vol. 51. – № 4. – P. 1446–1452.

33. IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2002.

34. Shvedene, N.V. Ionic liquids in synthesis [Text] / N.V. Shvedene, D.V. Chernyshov, M.G. Khrenova, A.A. Formanovsky, V.E. Baulin, I.V. Pletnev // Electroanalysis. – 2006. – Vol. 18. – № 13–14. – P. 1416–1421.

35. Чернышёв, Д.В. Новые перспективные ионные жидкости [Текст] / Д.В. Чернышёв, М.Г. Хренова, И.В. Плетнёв, В.Е. Баулин, Н.В. Шведене // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2007 – Т. 48. – № 1. – С. 56–59.

36. Safavi, A. Ionic Liquids Modify the Performance of Carbon Based Potentiometric Sensors [Text] / A. Safavi, N. Maleki, F. Honarasa, F. Tajabadi, F. Sedaghatpour // Electroanalysis – 2007. – Vol. 19. – № 5. – P. 582–586.

37. Liu, Y. A novel room temperature ionic liquid sol-gel matrix for amperometric biosensor application [Text] / Y. Liu, L. Shi, M. Wang, Z. Li, H. Liu, J. Li // Green Chem. – 2005. – № 7. – P. 655–658.

38. Zhao, Y. Electrochemistry in Room Temperature [Text] / Y. Zhao, Y. Gao [e.a.] // Ionic Liquids. – 2005. – Vol. 66. – P. 51–57.

39. Silvester, D.S. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications [Text] / D.S. Silvester, R.G.Z. Compton // Phys. Chem. Bd. – 2002. – № 10–11. – P. 1247–1274.

40. Cai, Q. Studies on a sulfur dioxide electrochemical sensor with ionic liquid as electrolyte [Text] / Q. Cai, Y.Z. Xian, H. Li, Y.M. Zhang, J. Tang, L.T. Jin // HuadongmShifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban. – 2001. – № 3. – P. 57–60.

41. Hoyano, W.R. Ionic liquid [Text] / W.R. Hoyano., T. Ohsaka // Chem. Lett – 2004. – Vol. 33. – pt. 1. – P. 6–7.

42. Lee, Y.G. Ionic liquid ethanol sensor. Biosens [Text] / Y.G. Lee, T.C. Chou // Bioelectron. – 2004. – Vol. 20. – № 1. – P. 33–40.

43. Seyama, M. Room-Temperature Ionic-Liquid-Incorporated Plasma-Deposited Thin Films for Discriminative Alcohol-Vapor Sensing [Text] / M. Seyama, Y. Iwasaki, A. Tate, I. Sugimoto // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18. – № 11. – P. 2656–2662.

44. Wang, R. O₂ gas sensor using supported hydrophobic room-temperature ionic liquid membrane-coated electrode [Text] / R. Wang, O.S. Hoyano, T. Okajima, F. Kitamura, T. Ohsaka // J. Microchemical Sensors. – 2004. – Vol. 20 (Suppl. A). – P. 151–153.

45. Wang, R. A novel amperometric O₂ gas sensor based on supported room-temperature ionic liquid porous polyethylene membrane-coated electrodes [Text] / R. Wang, T. Okajima, F. Kitamura, T. Ohsaka // Electroanalysis. – 2004. – Vol. 16. – № 1–2. – P. 66–72.

46. Hong, K. Ionic liquid [Text] / K. Hong, H. Zhang, J.W. Mays [e.a.] // Chem. Commun. – 2002. – № 13. – P. 1368–1369.

47. Zhang, H. Room-Temperature Ionic-Liquid [Text] / H. Zhang, K. Hong, J.W. Mays // Polymer Preprints. – 2001. – Vol. 42. – № 2. – P. 583.

48. Harrison, S. Room temperature ionic liquids [Text] / S. Harrison, S.R. Mackenzie, D.M. Haddleton // Chem. Commun. – 2002. – № 23. – P. 2850–2851.

49. Harrisson, S. A novel of Ionic liquid [Text] / S. Harrisson, S.R. Mackenzie, D.M. Haddleton // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – № 14. – P. 5072–5075.
50. Ma, H.Y. Ionic liquids [Text] / H.Y. Ma, X.H. Wan, X.F. Chen, Q.F. Zhou // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 2003. – Vol. 41. – № 1. – P. 143–151.
51. Ma, H.Y. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in imidazolium ionic liquids [Text] / H.Y. Ma, X.H. Wan, X.F. Chen, Q.F. Zhou // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 5311–5316.
52. Freemantle, M. Eyes on ionic liquids [Text] / M. Freemantle // *Chem. Eng. News*. – 2000. – Vol. 78. – № 20. – P. 37.
53. Lu, W. Room temperature ionic liquid [Text] / W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes // *Synthesis Metals*. – 2003. – Vol. 135–136. – № 20. – P. 139–140.
54. Adams, C.J. A novel room temperature ionic liquids [Text] / C.J. Adams, M.J. Earle, G. Roberts, K.R. Seddon // *Chem. Commun.* – 1998/ – № 9. – P. 2097–2098.
55. Boon, J.A. Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts [Text] / J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes // *J. Org. Chem.* – 1986. – Vol. 51. – № 4. – P. 480–483.
56. Bardi, M. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids [Text] / M. Bardi, J.-J. Brunet // *Tetrahedron Lett.* – 1992. – Vol. 33. – P. 4435–4438.
57. Earle, M.J. Ionic liquids [Text] / M.J. Earle, P.B. McCormac, K.R. Seddon // *Chem. Commun.* – 1998. – № 20. – P. 2245–2248.
58. Blomgren, G.E. Room temperature ionic liquids [Text] / G.E. Blomgren // *Ibid. J. Power Sources*. – 2003. – Vol. 119–121. – P. 326–329.
59. Howlett, P.C. Ionic liquids [Text] / P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp // *J. Power Sources* – 2003. – Vol. 114. – P. 277–284.
60. Patent US 5585999. Electric capacitor using nonaqueous electrolyte containing quaternary ammonium salt / Endo et al. – Publ. 19.09.1999.
61. Fung, Y.S. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids [Text] / Y.S. Fung, R.Q. Zhou // *J. Power Sources*. – 1999. – Vol. 81–82. – P. 891–895.

62. Patent JP 11297355. Electrochemical sensor with ionic liquid as electrolyte / Fung Y.S. etc. – 10.06.1999.
63. Patent 96 38872. PCT Int. Appl. / Pendawlar Sh.L., Denton F.R. Ionic liquids. – Publ. 16.09.1996.
64. Yang, H. Room temperature ionic liquid [Text] / H. Yang, Y. Gu, Y. Deng, F. Shi – Ibid. – 2002. – P. 274–275.
65. Howlett, P.C. Ionic liquids [Text] / P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp // J. Power Sources. – 2003. – Vol. 114. – P. 277–284.
66. Ali, M.R. Ionic Liquids [Text] / M.R. Ali, A. Nishikata, T. Tsuru // Ibid. – 1997. – Vol. 42. – № 12. – P. 2347–2354.
67. De Long, H.C. Ionic liquid sensor [Text] / H.C. De Long, P.C. Trulove // Proc. ElectroChem. Soc. – 1996. – Vol. 96. – № 7. – P. 284–289.
68. Koura, N. A new Class of Room-Temperature Ionic Liquids [Text] / N. Koura, N. Tanabe, S. Seiki // Proc. ElectroChem. Soc. – 1996. – Vol. 96. – № 7. – P. 492–499.
69. Mitchel, J.A. Room Temperature Ionic Liquid [Text] / J.A. Mitchel, W.R. Pitner, C.L. Hussey, G.R. Stafford // Ibid. – 1996. – Vol. 96. – № 7. – P. 36–52.
70. Endres, F. Ion conduction of polymers [Text] / F. Endres, W. Freyland, B. Gilbert // Ber. Bunzen-Ges. – 1997. – Bd. 101. – № 7. – P. 1075–1077.
71. Endres, F. Room Temperature Ionic-Liquid [Text] / Endres F., Abedin S.Z.E // J. Phys. Chem. – 2002. – Vol. 4. – P. 1640–1648.
72. Patent Application Japanese 408584. Electric double-layer capacitor using nonaqueous electrolyte containing quaternary ammonium salt derived from pyridazine, pyrimidine, or pyrazine / Endo et al. – Publ. 19.02.1992.
73. Patent US 6,491,841. Electrolytes for electrochemical double layer capacitors / Maletin etc. – Publ. 10.02.2002.
74. Narita, A. Effect of structure on the thermal stability and ionic conductivity of zwitterionic liquids [Text] / A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno // ***Proceeding of 2004 Joint International Meeting, 3-8 October 2004: thesis reports*** / Honolulu, Hawaii. – 2004. – P. 1580.

75. Noda, A. Electrochemical properties of room temperature molten salts with tetrafluoroborate anion [Text] / A. Noda, M. Watanabe // The Electrochemical Society : **Proceeding of 196rd Meeting, 17-22 Oct. 1999 : thesis reports** / Honolulu, Hawaii. – 1999. – P. 1340.

76. Egashira, M. Functionalized tetraalkylammonium ionic liquid electrolytes for use in lithium batteries [Text] / M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, D.A. Dri, F. Bonadies, B. Scrosati // The Electrochemical Society : **Proceeding of 203rd Meeting, 27 April-2 May 2003 : thesis reports** / Paris, France. – 2003. – P. 3342.

77. Egashira M., Ionic liquid [Text] / M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, D.A. Dri, F. Bonadies, B. Scrosati // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 138 (1–2). – P. 240–244.

78. Patent GmbH, Darmstadt, Germany, WO098844. Electrolytes for electrochemical double layer capacitors Ignatyev N., Schmidt M., Heider U., Sartori P., Kucheryna A. – Publ. 10.09.2002.

79. Patent GmbH, Darmstadt, Germany WO 053918. Room Temperature Ionic Liquid / Schmidt M., Ignatyev N., Heider U., Sartori P., Kucheryna A. – Publ. 10.03.2003.

80. Patent GmbH, Darmstadt, Germany WO 2001/072089 Al. Ionic liquid senso / Welz-Biermann U., Ignatyev N., Berhardt E., Finze M., Willner H. – Publ. 10.02.2001.

81. Шевченко, В.В. Протонные катионоактивные олигомерные ионные жидкости уретанового типа [Текст] / В.В. Шевченко, А.В. Стрюцкий, Н.С. Клименко, М.А. Гуменная, А.А. Фоменко, В.В. Трачевский, В.В. Давыденко, V.N. Bliznyuk, A.B. Дорохин // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2014. – Т. 56. – № 5. – P. 480–489.

82. Rajni, Ratti. Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis [Text] / Ratti Rajni // Advances in Chemistry. – 2014. – Vol. 729842. – P. 1-16.

83. Headley, Allan D. Chiral Imidazolium Ionic Liquids: Their Synthesis and Influence on the Outcome of Organic Reactions [Text] / Allan D. Headley, Bukuo Ni // Aldrichimica Acta. – 2007. – Vol. 40. – №4. – P. 107-117.

84. Hallett, Jason P. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. [Text] / Jason P. Hallett, Tom Welton // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111. – P. 3508-3576.

85. Greaves, Tamar L. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications [Text] / Tamar L. Greaves, Calum J. Drummond // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – P. 206-237.

86. Greaves, Tamar L. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications [Text] / Tamar L. Greaves, Calum J. Drummond // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – P. 206-237.

87. Wojnarowska, Zaneta. Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids [Text] / Zaneta Wojnarowska, Marian Paluch // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – Vol. 27. – 20 pp.

88. Hayes, Robert. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids [Text] / Robert Hayes, Gregory G. Warr, Rob Atkin // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115. – P. 6357-6426.

89. Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Synthesis : **book** / P. Wasserscheid, T. Welton. – Germany: WILEY-VCH, 2002. – 364 c.

90. Narayana Reddy, Pedavenkatagari. Ionic liquid/water mixture promoted organic transformations [Text] / Pedavenkatagari Narayana Reddy, Pannala Padmaja, Basireddy V. Subba Reddy, Gundla Rambabu // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5 – P. 51035-51054.

91. Xie, Meiran. Promotion of Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization in Ionic Liquids [Text] / Meiran Xie, Huijing Han, Liang Ding, Jiaxin Shi // Polymer Reviews. – 2009. – Vol. 49. – P. 315-338.

92. Bideau, Jean Le. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials [Text] / Jean Le Bideau, Lydie Viau, Andre' Vioux // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 907-925.

93. Green, Matthew D. Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies [Text] / Matthew D. Green, Timothy E. Long // Polymer Rev. – 2009. – Vol. 49:4. – P. 291-314.

94. Díaz, Mariana. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells [Text] / Mariana Díaz, Alfredo Ortiz, Inmaculada Ortiz // Journal of Membrane Science. – 2014. – Vol. 469. – P. 379-396.

95. Green, Omar. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials [Text] / Omar Green, Simonida Grubjesic, Sungwon Lee, Millicent A. Firestone // Polymer Reviews. – 2009. – Vol. 46. – P. 339-360.

96. Shaplov, A.S. Synthesis and Properties of Polymeric Analogs of Ionic Liquids [Text] / A.S. Shaplov, D.O. Ponkratov, P.S. Vlasov, E.I. Lozinskaya, L.I. Komarova, I.A. Malyshkina, F. Vidal, G.T.M. Nguyen, M. Armand, C. Wandrey, Ya.S. Vygodskii // Polymer Science, Ser. B. – 2013. – Vol. 55. – №3-4. – P. 122-138.

97. Yuan, Jiayin. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles [Text] / Jiayin Yuan, Markus Antonietti // Polymer. – 2011. – Vol. 52. – P. 1469-1482.

98. Mecerreyes, David. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes [Text] / David Mecerreyes // Polymer. – 2011. – Vol. 36. – P. 1629-1648.

99. Yuan, Jiayin. Poly(ionic liquid)s: An update [Text] / Jiayin Yuan, David Mecerreyes, Markus Antonietti // Progress in Polymer Science – 2013. – Vol. 38. – P. 1009-1036.

100. Yuan, Jiayin. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s [Text] / Alexander S. Shaplov, Rebeca Marcilla, David Mecerreyes // Electrochimica Acta – 2015. – Vol. 175. – P. 18-34.

101. Xu, Weinan. Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s [Text] / Weinan Xu, Petr A. Ledin, Valery V. Shevchenko, Vladimir V. Tsukruk // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2015. – Vol. 7. – P. 12570-12596.

102. Бурмістр, О.М. Синтез, властивості та застосування полііоненів на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 : дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : *спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук»* / Бурмістр Ольга Михайлівна; *ДВНЗ УДХТУ*. – Дніпропетровськ, 2011. – 157 с.

103. Энциклопедия полимеров : *энциклопедия : в 3 т.* / [под ред. *В.Н. Кабанова*] – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 1. – 1974. – 746 с.

104. Littman, E.R. Cyclic quaternary ammonium salt from halo-genated aliphatic tertiary amines [Text] / E.R. Littman, C.S. Marvel // J. Amer. Chem. Soc. – 1930. – Vol. 52. – P. 287–294.

105. Lehman, M.R. Quaternary ammonium salt from halogenated alkyl dimethylamines. III. Omegabromoheptyl-, octyl-, nonyl-, and decil-di-methylamines [Text] / M.R. Lehman, C.D. Thompson, C.S. Marvel // J. Amer. Chem. Soc. – 1933. – Vol. 55. – P. 1977–1981.

106. Guibbs, C.F. Quaternary ammonium salt from bromopropyl-dialkylamines. IV. Formation of four-membering rings [Text] / C.F. Guibbs, C.S. Marvell // J. Amer. Chem. Soc. – 1934. – Vol. 56. – P. 725–727.

107. Rembaum, A. Aliphatic ionenes [Text] / A. Rembaum, W. Baumgartner, A. Eisenberg // J. Polym. Sci. – 1968. – Vol. 6. – № 3. – P. 157–171.

108. Guibbs, C.F. Quaternary ammonium salt from bromopropyl-dialkylamines. V. Conversion of cyclic ammonium salts to linear polymers [Text] / C.F. Guibbs, C.S. Marvell // J. Amer. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57. – P. 1137–1139.

109. Kern, W. Macromolecular compounds. CCLXXII. Heteropolar colloidal molecules. 3. Polymeric amines as models for proteins [Text] / W. Kern, E. Brenneisen // J. Pract. Chem. – 1941. – Vol. 159. – P. 193–218.

110. Rembaum, A. Reactions of N,N,N',N'-Tetramethyl- α,γ -diaminoalkanes with α,ω -dihaloalkanes. II. X-Y Reactions [Text] / A. Rembaum, H. Noguchi // Macromolecules. – 1971. – Vol. 5. – № 3. – P. 261–269.

111. Luca, C. Polielectrolity liniary cuaternari de amoniu cu atomyl de azot integrat in catena macromoleculara principala [Text] / C. Luca, I. Petrariu, M. Dima // Rev. Chim. – 1977. – Vol. 28. – № 2. – P. 117–121.

112. Разводовский, Е.Ф. Синтез и исследование полимеров, содержащих четвертичный атом Нитрогена в основной цепи макромолекулы [Текст] / Е.Ф. Разводовский, А.В. Некрасов, Н.С. Ениколонян // Высокомол. соедин. – 1971. – Т. 13(А). – № 9. – С. 1980–1985.

113. Noguchi, H. Cyclic, linear and polymeric ammonium salts [Text] / H. Noguchi, A. Rembaum // Amer. Chem. Soc. Polymer reprints. – 1969. – Vol. 10. – № 2. – P. 718–728.

114. Noguchi, H. Ionene polymers. II Formation of cyclic and linear compounds or polymers from N,N,N',N'-tetramethyl- α,ω -diaminoalkanes with α,ω -dibromalkanes [Text] / H. Noguchi, A. Rembaum // J. Polym. Sci. – 1969. – Vol. 7. – № 5. – P. 383–394.

115. Noguchi, H. Reaction of N,N,N',N'-tetramethyl- α,ω -diaminoalkanes with α,ω -dihaloalkanes. I. 1-y reactions [Text] / H. Noguchi, A. Rembaum // Macromolecules. – 1972. – Vol. 5. – № 3. – P. 253–260.

116. Разводовский, Е.Ф. Синтез полимерных четвертичных аммониевых оснований [Текст] / Е.Ф. Разводовский, А.В. Некрасов, Н.С. Ениколопян // Высокомол. соедин. – Сер. Б. – 1972. – Т. 14 – № 5. – С. 338–340.

117. Tsuchida, E. The polycation polymers of integral type obtained from the reaction of p-xylylenedichloride and α,ω -tertdiamines [Text] / E. Tsuchida, K. Sanada, K. Moribe // Macromol. Chem. – 1972. – Vol. 151. – P. 207–220.

118. Tsuchida, E. The mechanism of polymerization and the solvent effect in the formation of polycation polymers of integral type [Text] / E. Tsuchida, K. Sanada, K. Moribe // Macromol. Chem. – 1972. – Vol. 155. – P. 35–44.

119. Бурмистр, М.В. Алкилароматические полиионены : *монография* / М.В. Бурмистр, Е.М. Бурмистр. – Днепропетровск: УГХТУ, 2005. – 131 с.

120. Шапка, В.Х. Применение четвертичных аммониевых солей в технологии производства и обработки галогенсеребряных светочувствительных

материалов [Текст] / В.Х. Шапка, В.С. Кравцов, С.А. Толстой, С.В. Кибка, О.В. Кравцов, В.Т. Дорофеев // Журн. науч. и прикл. фотогр.– 1999. – Т. 44. – № 2. – С. 72.

121. Пат. 55-152880 Япония. Повышение устойчивости окраски текстильного материала / Уэда Т., Сато Й. – Оpubл. 25.10.89.

122. Pat. 2006237 Brit., МКИ С 08 G 73/92. Cosmetic compositions based on poly(quaternary ammonium)polymers / Loreal. – Publ. 19.09.78.

123. Andersen, M.N. A comparative study of heparine neutralization and the danger of blood clotting abnormalities with protamine and polybrene [Text] / M.N. Andersen, M. Mendelov, G.A. Alfano // J. Thoruc. Sury. – 1960. – Vol. 39. – P. 613.

124. Zelikin, A.N. Modified Aliphatic Ionenenes. Influence of Charge Density and Length of the Chains on Complex Formation with Poly(methacrylic acid) [Text] / A.N. Zelikin, N.I. Akritskaya, V.A. Izumrudov // Macromol. Chem. Phys. – 2001. – P. 3018–3026.

125. Zelikin, A.N. Polyelectrolyte Complexes Formed by Calf Thymus DNA and Aliphatic Ionenenes: Unexpected Change in Stability upon Variation of Chain Length of Ionenenes of Different Charge Density [Text] / A.N. Zelikin, V.A. Izumrudov // Macromol. Biosci. – 2002. – №2. – P. 78–81.

126. Pat. 2566414 FR, МКИ С 08 G 73/00, 73/06. Composes polymeriques d'ammonium quaternaire, leur preparation et leur utilisation / J.G. Fenyess, J.D. Pera – Оpubл. 27.12.85.

127. Pat. 3663461 USA, МКИ С 08 G 33/00. Chain extended polyelectrolyte salts and their use in flocculation processes / E. Witt – US Patent Office. – Publ. 16.05.72.

128. Есеновская, Л.Н. Применение водорастворимых полиэлектролитов как флокулянтов для осветления сточных вод при разработке рассыпных месторождений [Текст] / Л.Н. Есеновская, Л.П. Турганова, Л.Я. Царик // Журн. прикладной химии. – 1978. – №7. – С. 1551–1554.

129. Pat. 3632507 USA, МКИ С 02 В 1/20, С 08 D 3/06. Flocculation of particles dispersed in aqueous media and flocculants used therein / Witt. – Publ. 04.01.72.

130. Никулин, С.С. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлоридом [Текст] / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 6. – С. 996–1000.

131. Pat. GB1531412, МКИ С 07 G 7/00. Coagulation process. – Publ. 11.08.78.

132. Навроцкий, А.В. Закономерности и особенности синтеза катионных полиэлектролитов и их использование в качестве высокоэффективных флокулянтов : автореф. дис. на соискание учен. степени д-ра хим. Наук : *спец. 02.00.06 «Химия высокомолекулярных соединений»* / Навроцкий А.В.; *Волгогр.гос.техн. ун-т.* – Волгоград, 2004. – 44 с.

133. Ерин, Н.Ю. Производство и применение многоцелевых высокомолекулярных катионных флокулянтов [Текст] / Н.Ю. Ерин, В.М. Попов // Научно-технический прогресс в лесном комплексе : *Международная научно-практическая конференция, 18–20 апр. 2000. : тезисы докл.* / Изд-во СЛИ. – Сыктывкар, 2000. – С. 219–222.

134. Pat. 0282720, МКИ С 08 G 77/38, 77/54. Polyquaternary polysiloxanes, their preparation and their use in cosmetic compounds / Schader D. – Оpubл. 21.09.88.

135. Пат. 5335584, МКИ С 08 К 5/19. Антистатический агент / Дзайдан ходзин сэйсан кайхацу кагаку кэнкусё. – Оpubл. 28.09.78.

136. Зезин, А.Б. Полиэлектролитные комплексы [Текст] / А.Б. Зезин, В.Б. Рогачев // Успехи химии и физики полимеров. – 1973. – С. 3–30.

137. Rembaum, A. Synthesis and properties of new class of potential biomedical polymers [Text] / A. Rembaum, Yen S.P.S., R.T. Landel, M. Shen // Macromol. Sci. – 1970. – Vol. A4. – №3. – P. 715.

138. Nieves, V. Acceleration of the rate of alkaline ester hydrolysis by linear amphiphilic ionenes [Text] / V. Nieves, E. Ribaldo, R. Buroud, F. Quina // J. Polym. Sci.: Polym. left. Ed. – 1982. – Vol. 20. – № 8. – P. 433–437.

139. Odijk, Th. Possible Scaling relations for polyelectrolyte solutions [Text] / Th. Odijk // Macromolecules. – 1979. – Vol. 12. – P. 683–693.

140. А.С. 1051888 СССР, МКИ С 08 F 212/08; С 08 F 212/36; С 08 F 2/20. Способ получения сополимера стирола с дивинилбензолом / М.В. Бурмистр, О.Е. Дегтяров, А.И. Тундалев [и др.]. – Оpubл. 25.08.80.

141. Бурмистр, М.В. Исследование процесса суспензионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом [Текст] / М.В. Бурмистр, О.Е. Дегтяров, П.М. Шпак [и др.] // Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов : *II Всесоюзное совещание : тезисы докл.* / ОНИИТЭХИМ. – Черкассы, 1983. – С. 15.

142. Тюрина, Т.Г. Синтез и исследование полиэлектролитов катионного типа на основе дитретичных аминов и диалогенидов : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук : *спец. 02.00.06 «Химия высокомолекулярных соединений»* / Тюрина Т.Г.; *ДХТИ*. – Днепропетровск, 1980. – 160 с.

143. А.С. 620514 СССР, МКИ² С 25 3/26. Электролит кадмирования / Омельченко В.А., Кузнецов А.А. Лошкарев Ю.М. [и др.]. – Оpubл. 25.08.78. Бюл. № 31.

144. Омельченко, В.А. Исследование процессов электровосстановления ионов кадмия и цинка в водно-органической среде в присутствии четвертичных аммониевых солей [Текст] / В.А. Омельченко, В.С. Кравцов, М.В. Бурмистр [и др.] // Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических средах : *I-ый Всесоюзный симпозиум : тезисы докл.* / Ростов-на-Дону, 1977. – С. 103–104.

145. Вдовенко, И.Д. Влияние галоидов и катионов четвертичных аммониевых оснований на анодное растворение никеля [Текст] / И.Д. Вдовенко, А.И. Лисогор, К.Н. Пименова [и др.] // Украинский химический журнал. – 1978. – Т. 44 – № 6. – С. 599–605.

146. Вдовенко, И.Д. Влияние солей четвертичных аммониевых оснований на анодное растворение никеля в растворах галоидоводородных кислот [Текст] / И.Д. Вдовенко, А.И. Лисогор, К.Н. Пименова // Украинский химический журнал. – 1980. – Т. 46. – № 1. – С. 9–12.

147. Werner, J. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms–Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes [Text] / Werner Jaeger, Joerg Bohrisch, Andre Laschewsky // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P. 511–577.

148. Sharlene, R. Recent advances in the synthesis and structure–property relationships of ammonium ionenes [Text] / Sharlene R. Williams, Timothy E. Long // Progress in Polymer Science – 2009. – Vol. 34. – P. 762–782.

149. Rembaum, A. Aliphatic ionenes [Text] / A. Rembaum, W. Baumgartner, A. Eisenberg // J Polym Sci Polym Lett Ed. – 1968. – № 6. – P. 159–171.

150. Rembaum, A. Synthesis and properties of novel polyelectrolytes [Text] / A. Rembaum, D. Casson, Yen S.P.S. // J. Chem. Soc. Polym. Prep. – 1972. – Vol. 13. – № 1. – P. 521.

151. Jaeger, W. Polymerization of water soluble cationic vinyl monomers [Text] / W. Jaeger, M. Hahn, A. Lieske, A. Zimmermann // Macromol Symp. – 1996. – № 111. – P. 95–106.

152. Бурмистр, М.В. Алкилароматические полиионены. Синтез, свойства и применение : дис. на соискание учен. степени д-ра хим. наук : *спец. 02.00.06. «Химия высокомолекулярных соединений»* / Бурмистр Михаил Васильевич; *ДХТИ*. – Днепропетровск, 1994. – 344 с.

153. Кравцов, В.С. Исследование в области синтеза и применения полимерных четвертичных аммониевых солей [Текст] / В.С. Кравцов, М.В. Бурмистр, Т.Г. Тюрина // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1980. – Вып. 59. – С. 92–96.

154. Бурмистр, М.В. Исследование реакции образования полиионенов на основе диарильных диглогенидов и третичных диаминов [Текст] /

М.В. Бурмистр, О.Е. Дегтярев, Л.П. Мордвинцева // Вопр. химии и хим. технологии. – 1984. – Вып. 74. – С. 102–105.

155. Бурмистр, М.В. Использование реакционной способности алкилароматических третичных диаминов [Текст] / М.В. Бурмистр, Ю.В. Светкин // Вопр. химии и хим. технологии. – 1982. – Вып. 70. – С. 6–10.

156. Бурмистр, М.В. Исследование реакции образования полимеров с четвертичными атомами Нитрогена в основной цепи макромолекулы на основе N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина и N,N'-диметил-пиперазина [Текст] / М.В. Бурмистр, Ю.В. Светкин, В.В. Рябенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 1981. – Вып. 62. – С. 51–53.

157. Бурмистр, М.В. Исследование реакционной способности бис-хлорметиларенов [Текст] / М.В. Бурмистр, Ю.В. Светкин, Н.С. Маловичко // Известия вузов СССР. Химия и химич. технология. – 1981. – Т. 24. – № 5. – С. 550–552.

158. Бурмистр, М.В. Исследование реакции образования ионенов на основе мономеров с различной реакционной способностью функциональных групп / М.В. Бурмистр, О.Е. Дегтярев, Ю.В. Светкин. – Черкассы, 1980. – 7 с.

159. Бурмистр, М.В. Исследование основности третичных диаминов [Текст] / М.В. Бурмистр, И.А. Занина, Н.В. Ковтун // Вопр. химии и хим. технологии. – 1983. – Вып. 73. – С. 80–82.

160. Бурмистр, М.В. Исследование реакционной способности алифатических дитретичных аминов с использованием квантовохимических расчетов / М.В. Бурмистр, Ю.В. Светкин // Днепропет. хим.-технол. ин-т. – Черкасы, 1981. – 7 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 01.06.81 г., № 570, ХП-Д81

161. Мартиросян, Г.Т. Синтез и превращения β - γ -непредельных аминов. XXII. Поликонденсация α,ω -дитретичных аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами [Текст] / Г.Т. Мартиросян, Р.Л. Авоян, Э.М. Аракелян // Арм. хим. журнал. – 1974. – Т. 27. – № 11. – С. 989–996.

162. Salamone, S.C. Quaternary ammonium polymers from 1,4-diaza-(2,2,2)-bicyclooctane [Text] / S.C. Salamone, B. Snider // J. Polym. Sci. – 1970. – Part A1. – Vol. 8. – № 12. – P. 3495–3501.

163. Rembaum, A. Kinetics of formation of high charge density ionene polymers [Text] / A. Rembaum, H. Rile, R. Somoano // J. Polym. Sci. – 1970. – Vol. 8. – № 7. – P. 457–466.

164. Pat. 4025653 USA, МКИ А 01 N 9/20. Microbiocidal polymeric quaternary ammonium compounds / Green H., Merianos J., Petrocci A. – Publ. 24.05.77.

165. Pat. 3671468 USA, МКИ С 08 G 73/02. Polymer and process for preparing the same / Tsuda M., Yosida S., Yuki T. – Publ. 20.06.72.

166. Пат. 890980 СССР, МКИ С 08 G 73/00. Способ получения полимерных четвертичных аммониевых солей / Ярослав Х. (ЧССР), Ульрих Х. (Швейцария), Ханс-Ульрих В. (ФРГ), Циба-Тейси А.Г. (Швейцария). – Оpubл. 10.06.77.

167. А.с. 482093 СССР, МКИ С 08 G 33/06. Способ получения азотсодержащих полимеров / Г.Г. Мартиросян, Э.М. Аракелян, Н.М. Давтян. – Оpubл. 25.05.78.

168. Bortel, E. Chloro-ionenes from dichlorides and tertiary diamines [Text] / E. Bortel, A. Kochanowski // Macromol. Chem. – 1987. – Vol. 188. – № 9. – P. 2019–2026.

169. Pat. 7931430 France, МКИ С 08 G 73/02, В 01 F 17/18. Nonvaux polymers du type ionenes, leur preparation et leur application / Jacquet B., Lang G., Malaval A., Forstier S., Le Trung D. – Publ. 26.06.81.

170. Clow, L.Y. Quaternization kinetics. V. Ditertiary Amines with Butyl Bromide in propylene Carbonate [Text] / L.Y. Clow, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 89. – P. 1095–1100.

171. Murai, K. The kinetics of Quaternization on N,N,N',N'-tetramethyl- α,ω -alkandiamines with Butyl Bromide [Text] / K. Murai, Ch. Kimura // Chem. Letters. – 1972. – P. 347–348.

172. Мощинская, Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводов и формальдегида : *монография* / Н.К. Мощинская. – Киев: Техника, 1970. – 256 с.

173. Миньков, В.А. Синтез бис-N,N'-диметиламинометиленариленов [Текст] / В.А. Миньков, В.С. Кравцов // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1976. – Вып. 43. – С. 123–126.

174. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации : *учебник* / Л.Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 264 с.

175. Тюрина, Т.Г. Синтез и исследование полиэлектролитов катионного типа на основе дитретичных аминов и дигалогенидов : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук : *спец. 02.00.06 «Химия высокомолекулярных соединений»* / Тюрина Т.Г.; *ДХТИ*. – Днепропетровск, 1980. – 160 с.

176. Кравцов, В.С. Синтез и нефелометрическое исследование полиэлектролитов [Текст] / В.С. Кравцов, М.В. Бурмистр // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1977. – Вып. 46. – С. 31–36.

177. А.с. 576326 СССР, МКИ С 08 G 73/02. Способ получения полимерных четвертичных аммониевых солей / В.С. Кравцов, М.В. Бурмистр, Т.Г. Тюрина – Опубл. 15.10.77, Бюл. № 38.

178. Шапка, В.Х. Синтез та дослідження властивостей четвертинних амонієвих солей на основі оксиранових сполук [Текст] / В.Х. Шапка, О.В. Кравцов, М.В. Бурмістр, Т.М. Бехтерева // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С. 87–90.

179. Пакен, А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы : *книга* / А.М. Пакен. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с.

180. Кравцов, В.С. Кинетика реакции N,N,N',N'-тетраметил-п-ксилилендиаминa с п-ксилилендихлоридом в растворителе ацетон–вода [Текст] / В.С. Кравцов, Ю.В. Светкин, М.В. Бурмистр // Вопросы кинетики и катализа. – Иваново: Изд. ИХТИ, 1978. – С. 14–17.

181. Кравцов, В.С. Исследование реакции получения полимерных четвертичных аммониевых солей в водно-ацетоновых смесях [Текст] /

В.С. Кравцов, М.В. Бурмистр, Т.Г. Тюрина // Укр.хим. журн. – 1980. – Т. 46. – № 4. – С. 397–399.

182. Бурмистр, М.В. Синтез и изучение свойств полимерных четвертичных аммониевых солей : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук : *спец. 02.00.06. «Химия высокомолекулярных соединений»* / Бурмистр Михаил Васильевич; *ДХТИ* – Днепропетровск, 1978. – 149 с.

183. Tixman, M. Theory dilute polyelectrolyte solution [Text] / M. Tixman // Int. Union Pure and Appl. Chem. : **28-th Macromol. Symp.**, 12-16 July 1982 : **thesis reports** / Amherst Mass, 1982. – P. 898.

184. Белоусов, В.П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов : *учебник* / В.П. Белоусов, М.Ю. Панов. – Л.: Химия, 1983. – 264 с.

185. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов : *книга* / Дж. Гордон. – М.: Мир, 1979. – 712 с.

186. Кесслер, Ю.М. Экспериментальное и теоретическое исследование гидрофобных эффектов [Текст] / Ю.М. Кесслер, Н.А. Абакумова // Изв. ВУЗов Химия и хим. технология. – 1982. – Т. 25. – № 2. – С. 162–178.

187. Spoor, H. Synthetische wasserlosluhe Polymere-Stand und Ausblick [Text] / H. Spoor // Angew. makromol. chem. – 1984. – P. 1–44.

188. Mandel, M. The physical chemistry of polyelectrolyte solutions [Text] / M. Mandel // Angew. makromol. chem. – 1984. – P. 63–83.

189. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химической реакции : *книга* / Э. Амис. – М.: Мир, 1968. – 328 с.

190. Кравцов, В.С. Влияние строения мономеров на скорость реакции получения и молекулярную массу полимерных четвертичных аммониевых солей [Текст] / В.С. Кравцов, Ю.В. Светкин, М.В. Бурмистр // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21. – № 6. – С. 793–796.

191. Кравцов, В.С. Синтез и исследование алкилароматических полимерных четвертичных аммониевых солей [Текст] / В.С. Кравцов, Т.Г. Тюрина // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1978. – Вып. 53. – С. 23–27.

192. Кравцов, В.С. Синтез полімерів і мономерів на основі хлорпохідних ксилола : дис. на здобуття вчен. ступеня д-ра хім. наук : *спец. 02.00.06. «Хімія високомолекулярних сполук»* / Кравцов В.С.; *ДХТИ*. – Дніпропетровськ, 1966. – 138 с.

193. Rembaum, A. Kinetics of formation of higs charge density ionene polymers [Text] / A. Rembaum, H. Rile, R/ Somoano // J. Polym. Sci. – 1970. – Vol. 8. – № 7. – P. 457–466.

194. Кравцов, В.С. Исследование вязкости растворов полимерных четвертичных аммониевых солей полиэлектролитов [Текст] / В.С. Кравцов, М.В. Бурмистр, Н.Н. Шураева // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1978. – Вып. 51. – С. 49–53.

195. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах : *книга* / Т. Эрдей-Груз. – М.: Мир, 1976. – 595 с.

196. Поп, Г.С. Вязкость поли-(N-алкиламино)-кислот и их солей в водных растворах [Текст] / Г.С. Поп, Ю.В. Танчук // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43. – № 9. – С. 925–930.

197. Танчук, Ю.В. Синтез и конформационные превращения поли-(N-алкиламидо)-кислот в водных растворах [Текст] / Ю.В. Танчук, Г.С. Поп // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42. – № 7. – С. 726–731.

198. Бирштейн, Т.М. Гидрофобное взаимодействие и конформационный переход в полиметакриловой кислоте [Текст] / Т.М. Бирштейн, Е.В. Ануфриева, Т.Н Некрасов . // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1965. – Т. 7. – № 2. – С. 372–373.

199. Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах : *учебник [для хим. спец. вузов]* / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. – М.: Химия, 1964. – 721 с.

200. Кухарчик, М.М. Особенности методов исследования водных растворов полимеров [Текст] / М.М. Кухарчик, Н.К. Барамбойм // Научн. тр. моск. техн. ин-та легкой пром-сти. – 1964. – Вып. 29. – С. 117–126.

201. Кравцов, В.С. Синтез и исследование вязкости растворов полимерных четвертичных аммониевых солей [Текст] / В.С Кравцов., В.А.

Миньков., М.В. Бурмистр // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1977. – Вып. 47. – С. 69–71.

202. Muller, D.O. Polyelectrolytes hydrophobes. Influence des liaisons hydrophobes et nature du countreion sur les proprietes hydrodinamiques de la poly(vinyl-2-pyridine) en solution aqueuse [Text] / D.O. Muller, C. Ripoll, E. Selegny // J. Chim. Phys. Et. Phys. Chim. biol. – 1970. – Vol. 67. – № 3. – P. 588–592.

203. Земцов, В.В. Полимерные четвертичные аммониевые соли и их свойства в фотографических системах : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук : *спец. 02.00.06. «Химия высокомолекулярных соединений»* / Земцов Виктор Валерьевич; *УГХТУ*. – Днепропетровск, 2002. – 165 с.

204. Кравцов, О.В. Синтез и свойства ионогенных и функциональных гидроксилсодержащих полимеров : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук: *спец. 02.00.06. «Химия высокомолекулярных соединений»* / Кравцов Олег Валентинович; *УГХТУ*. – Днепропетровск, 1998. – 142 с.

205. Фролов, В.И. Равновесная динамическая структура ионной атмосферы полимерного электролита поли-N,N,N-диэтилметил-2-метакрилоилоксиэтиламоний иодида в водном растворе [Текст] / В.И. Фролов, М.В. Соловский // Химия и физика высокомолекулярных соединений : *20 научная конференция, 19–21 апр. 1983. : тезисы докл.* / Л., 1983. – С. 56–57.

206. Anshelevier, V.V. Jowards an exact theory of polyelectrolytes [Text] / V.V. Anshelevier, A.V. Lukashin, M.D. Frank-Kamenetskii // Chem. Phys. – 1984. – № 91. – P. 225–236.

207. Моравец, Г. Макромолекулы в растворе : *монография* / Г. Моравец. – М.: Мир, 1967. – 398 с.

208. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров : *учебное пособие [для студентов хим. спец. ун-в]* / Ч. Тенфорд. – М.: Химия, 1965. – 772 с.

209. Зезин, А.Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов [Текст] / А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Успехи химии. – М.: Химия, 1982. – Т. LI51. – № 9. – С. 1447–1483.

210. Mukherjee, L.M. Quaternary ammonium polyelectrolytes: solution studies or certain systems [Text] / L.M. Mukherjee, B.B. Prasad // J. Macromol. Sci. – 1983. – Vol. A19. – № 3. – P. 357–374.

211. Жидомиров, Г.М. Прикладная квантовая : *учебное пособие [для студентов хим. спец. ун-в]* / Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин – М.: Химия, 1979. – 95 с.

212. Бурмистр, М.В. Исследование скорости сдвига на вязкость растворов полимерных поверхностно-активных веществ с четвертичными атомами Нитрогена в основной цепи макромолекулы [Текст] / М.В. Бурмистр // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ : *Республиканская конференция, 1981 : тезисы докл.* – Донецк, 1981. – С. 28.

213. Потехин А.А. Свойства органических соединений : *справочник / [под ред. А.А. Потехин]*. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

214. Anshelevich, V.V. Towards an exact theory of polyelectrolytes [Text] / V.V. Anshelevich, A.V. Lukashin, M.D. Frank-Kamenetskii // Chem. Phys. – 1984. – № 91. – P. 225–236.

215. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров : *учебное пособие [для студентов хим. спец. ун-в]* / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

216. Каримова, А.М. Исследование катионных водорастворимых полиэлектролитов на основе полифенилэтила и полимеризация метилметакрилата в их присутствии [Текст] / А.М. Каримова, А.Т. Джалилов, М.А. Аскарлов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1973. – Т. 16. – № 12. – С. 1893–1895.

217. Мягченков, В.А. О природе максимума на концентрационных кривых приведенной вязкости при неизоионном разбавлении [Текст] / В.А. Мягченков, Р.М. Айзатулова, Е.В. Кузнецова // Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Вища школа, 1967. – Т. 9Б. – № 4. – С. 304–308.

218. Изумрудов, В.А. Поведение нестехиометрических полиэлектролитных комплексов в водных растворах солей [Текст] / В.А. Изумрудов, О.А. Харенко, А.В. Харенко, Ж.Г. Гуляев., В.А. Касамкин, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1980. – Т.(А)XXII. – № 3. – С. 692–699.
219. Каримова, М.В. Исследование растворов катионных водорастворимых полиэлектролитов / М.В. Каримова, М.А. Аскарлов, А.Т. Джалилова [Текст] // Узб. хим. ж. – 1972. – № 6. – С. 42–44.
220. Бурмистр, М.В. Исследование вязкости водных растворов ионенов поли-бис-(арилен)-диметиламмоний хлоридов [Текст] / М.В. Бурмистр, Ю.В. Светкин // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков: Высшая школа, 1981. – Вып. 63. – С. 75–78.
221. Casson, D. Solution properties of novel polyelectrolytes [Text] / D. Casson, A. Rembaum // Macromolecules. – 1972. – № 5. – P. 75–81
222. Layman, J.M. Aqueous size exclusion chromatography of aliphatic ionenes for absolute molecular weight characterization [Text] / J.M. Layman, E.M. Borgerding, S.R. Williams, W.H. Heath, T.E. Long // Macromolecules. – 2008. – № 41. – P. 4635–4641.
223. Charlier, P. Thermal stability of modified telechelic polystyrenes [Text] / P. Charlier, R. Jerome, P. Teyssie, R.E. Prud'homme // J. Polym Sci A Polym Chem. – 1993. – № 31. – P. 128–134.
224. Ruckenstein, E. Covalent cross-linking of polymers through ionene formation and their thermal de-cross-linking [Text] / E. Ruckenstein, X.N. Chen // Macromolecules. – 2000. – № 33. – P. 8992–9001.
225. Tsutsui, T. Mechanical relaxations in some ionene polymers. I. Effect of ion concentration [Text] / T. Tsutsui, R. Tanaka, T. Tanaka // J. Polym Sci Polym Phys Ed. – 1976. – № 14. – P. 2259–2271.
226. Tashiro, T. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules [Text] / T. Tashiro // Macromol Mater Eng. – 2001. – № 286. – P. 63–87.

227. Raskop, M.P. Polystyrene immobilized ionenes as novel stationary phase for ion chromatography [Text] / M.P. Raskop, A. Grimm, A. Seubert // *Microchim Acta*. – 2007. – № 158. – P. 85–94.

228. Narita, T. Effects of chargedensity and hydrophobicity of ionene polymer on cell binding and viability [Text] / T. Narita, R. Ohtekeyama, M. Nishino, J.P. Gong, Y. Osada // *Colloid Polym Sci*. – 2000. – № 278. – P. 884–887.

229. Dragan, S. Thermal behaviour of some cationic polyelectrolytes and polyelectrolyte complexes [Text] / S. Dragan, I. Dranca, L. Ghimici, M. Cristea, G.H. Funduianu, T. Lupascu // *Eur. Polym. J.* – 1998. – Vol. 34. – P. 733–737.

230. Сорокин, В.П. Исследования в области синтеза полимеров на основе фурановых соединений : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук : *спец. 02.00.06. «Химия высокомолекулярных соединений»* / Сорокин В.П.; *ДХТИ*. – Днепропетровск, 1967. – 116 с.

231. Варлан, К.Е. Синтез та властивості іоненів на основі w-галогенациламідів : дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : *спец. 02.00.06. «Хімія високомолекулярних сполук»* / Варлан К.Е.; *ДХТИ*. – Дніпропетровськ, 1983.

232. Gibbs, C.F. Quaternary ammonium salts from halogenated alkyl dimethylamines. II. The polymerization of gamma-halogenopropyldimethylamines [Text] / C.F. Gibbs, E.R. Littmann, C.S. Marvel // *J Am Chem Soc*. – 1933. – № 55. – P. 753–757.

233. Шапка, В.Х. Синтез и свойства полиэлектролитов катионного типа на основе оксиранвых соединений : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук : *спец. 02.00.06 «Химия высокомолекулярных соединений»* / Шапка Василий Харитонович; *ДХТИ* – Днепропетровск, 1987. – 179 с.

234. Noguchi, H. Ionene Polymers. In: Salomone JC, editor. Polymeric material sencyclopedia [Text] / H. Noguchi // Boca Raton, London, New York, Tokyo: CRC Press. – 1996. – P. 3392–3421.

235. Бурмистр, М.В. Синтез и исследование физико-химических свойств полиионенов [Текст] / М.В. Бурмистр, Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, К.М. Сухой,

В.В. Шевченко, В.В. Земцов // Вопр. химии и хим. технологии – 2000. – № 2. – С. 77–84.

236. Dragan, E.S. Nitrogen based synthetic polycations: syntheses and applications. In: Dragan ES. editor. Focus on Ionic Polymers [Text] / E.S. Dragan, L. Ghimici // Trivandrum, Kerala: Research Signpost. – 2005. – P. 1–48.

237. Свєрдліковська, О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі на основі алкілароматичних та аліфатичних дигалогенідів і морфоліну : дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : *спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук»* / Свєрдліковська Ольга Сергіївна; *ДВНЗ УДХТУ*. – Дніпропетровськ, 2007. – 177 с.

238. Свєрдликовская, О.С. О взаимодействии морфолина с алифатическими и алкилароматическими дигалогенпроизводными [Текст] / О.С. Свєрдликовская, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопросы химии и химической технологии – 2008. – № 4. – С. 44–50.

239. Yu, Q. Lyotropic and thermotropic phase transitions in films of ionene–alkyl sulfate complexes [Text] / Q. Yu, J. Froemmel, T. Wolff, M. Stepanek, K. Prochazka // Langmuir. – 2005 – Vol. 21 – P. 6797–6804.

240. Witteler, H. Quaternary polyamidoamines, the production thereof corresponding agents and the use there of PCT [Text] / H. Witteler, A. Sanner, J.-B. Speakman, C. Drohmann, M. Hahn, W. Jaeger // Int. Appl. – 2003. – P. 4192.

241. Дудка, А.Н. Синтез та дослідження властивостей іоненів на основі модифікованих природних та синтетичних полімерів: дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : *спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук»* / Дудка А.Н.; *ДХТИ*. – Дніпропетровськ, 1991. – 152 с.

242. Dragan, S. Ionic organic/inorganic materials. 1. Novel cationic siloxane copolymers containing quaternary ammonium salt groups in the backbone [Text] / S. Dragan, M. Cazacu, A. Toth // J Polym Sci Part A Polym Chem. – 2002. – № 40. – P. 3570–3578.

243. Chen, L. Surfactant binding of polycations carrying charges on the chain backbone: cooperativity, stoichiometry and crystallinity [Text] / L. Chen, S. Yu, Y. Kagami, J. Gong, Y. Osada // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31. – P. 787–794.

244. Okawa, K. Self-propagating association of zwitterionic polymers initiated by ionene polymers [Text] / K. Okawa, P.P. Gong, Y. Osada // *Macromol Rapid Commun*. – 2002. – Vol. 23. – P. 423–425.

245. Kohjiya, S. Poly-electrolyte behavior of an ionene containing poly(oxytetramethylene) units [Text] / S. Kohjiya, T. Ohtsuki, S. Yamashita // *Makromol Chem*. – 1981. – № 2. – P. 417–420.

246. Leir, C.M. Ionene elastomers from polytetramethylene oxide diamines and reactive dihalides. 1. Effect of dihalide structure on polymerization and thermal reversibility [Text] / C.M. Leir, J.E. Stark // *J. Appl. Polym. Sci*. – 1989. – № 38. – P. 1535–1547.

247. Feng, D. Structure–property behavior of elastomeric segmented PTMO ionene polymers [Text] / D. Feng, L.N. Venkateshwaran, G.L. Wilkes, C.M. Leir, J.E. Stark // *J. Appl. Polym. Sci*. – 1989. – № 38. – P. 1549–1565.

248. Klun, T.C. Structure–property relationships of ionene polymers [Text] / T.C. Klun, L.A. Wendling, J.W.C. Van Bogart, A.F. Robbins // *J. Polym. Sci. A*. – 1987. – № 25. – P. 87–109.

249. Ikeda, Y. One-pot synthesis and characterization of aliphatic poly(oxytetramethylene) ionene [Text] / Y. Ikeda, T. Murakami, H. Urakawa, S. Kohjiya, R. Grottenmuller, M. Schmidt // *Polymer*. – 2002. – № 43. – P. 3483–3488.

250. Ikeda, Y. Aliphatic poly(oxytetramethylene) ionenes: effect of counter-anion on the properties and morphology [Text] / Y. Ikeda, J. Yamato, T. Murakami, K. Kajiwara // *Polymer*. – 2004. – № 45. – P. 8367–8375.

251. Williams, S.R. Synthesis and characterization of novel 12,12-ammonium ionenes: evaluating mechanical properties as a function of molecular weight [Text] / S.R. Williams, E.M. Borgerding, J.M. Layman, W. Wang, K.I. Winey, T.E. Long // *Macromolecules*. – 2008. – № 41. – P. 5216–5222.

252. Grassl, B. Segmented poly(tetramethylene oxide) zwitterionomers and their homologous ionenes. 1. Synthesis, molecular characterization, and thermal-stability [Text] / B. Grassl, J.C. Galin // *Macromolecules*. – 1995. – № 28. – P. 7035–7045.

253. Yano, S. Dielectric-properties of a model cationic ionomer [Text] / S. Yano, K. Tadano, R. Jérôme // *Macromolecules*. – 1991. – № 24. – P. 6439–6442.

254. Petersen, H. Polyethylenimine-graft-poly(ethyleneglycol) copolymers: influence of copolymer block structure on DNA complexation and biological activities as gene delivery systems [Text] / H. Petersen, P.M. Fechner, A.L. Martin, K. Kunath, S. Stolnik, C.J. Roberts, [et al.] // *Bioconjugate Chem.* – 2002. – № 13. – P. 845–854.

255. Dimitrov, I.V. Synthesis of poly(ethyleneoxide)s bearing functional groups along the chain [Text] / I.V. Dimitrov, R.V. Berlinova // *Macromol. Rapid. Commun.* – 2003. – № 24. – P. 551–555.

256. Сухий К.М. Структура, молекулярна рухливість та іонна провідність оксіетиленвмісних полііоненів: дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : *спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук»* / Сухий Констянтин Михайлович; *ДВНЗ УДХТУ*. – Дніпропетровськ, 2002. – 217 с.

257. Burmistr, M.V. Structure, thermal properties and ionic conductivity of polymeric quaternary ammonium salts (polyionenes) containing ethylene oxide and aliphatic chain fragments [Text] / M.V. Burmistr, K.M. Sukhyy, V.V. Shilov, P. Pissis, G. Polizos, A. Spanoudaki, [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2005. – № 176. – P. 1787–1792.

258. Baughman, T.W. Synthesis and morphology of well-defined poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymers [Text] / T.W. Baughman, C.D. Chan, K.I. Winey, K.B. Wagener // *Macromolecules*. – 2007. – № 40. – P. 6564–6571.

259. Somoano, R. VI Electronic conductivity of elastomeric ionenes [Text] / R. Somoano, S.P.S. Yen, A. Rembaum // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* – 1970. – № 8. – P. 467–479.

260. Tsutsui, T. Dynamic mechanical properties of some novel ionene polymers [Text] / T. Tsutsui, R. Tanaka, T. Tanaka // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. – 1975. – № 13. – P. 2091–2102.

261. Noguchi, N. Ionene polymers. II. Formation of cyclic and linear compounds or polymers from N,N,N',N'-tetramethyl- α,ω -diaminoalkanes and α,ω -dibromoalkanes [Text] / N. Noguchi, A. Rembaum // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. – 1969. – № 7. – P. 383–394.

262. Yen, S.P.S. The polymerization of 3-dimethylamino-n-propylchloride and the formation of star-shaped and branched polyelectrolytes [Text] / S.P.S. Yen, D. Casson, A. Rembaum // Polym Sci Technol. – 1973. – P. 291–312.

263. Fuoss, R.M. Viscosity function for polyelectrolytes [Text] / R.M. Fuoss // J. Polym. Sci. – 1948. – № 3. – P. 603–604.

264. Dobrynin, A.V. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces [Text] / A.V. Dobrynin, M. Rubinstein // Prog Polym Sci. – 2005. – № 30. – P. 1049–1118.

265. Eisenberg, A. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers [Text] / A. Eisenberg, B. Hird, R.B. Moore // Macromolecules. – 1990. – № 23. – P. 4098–4107.

266. Eisenberg, A. Ion containing polymers [Text] / A. Eisenberg, M. King. – New York: Academic Press, 1977. – 28 c.

267. Holliday, L. Ionic polymers. [Text] / L. Holliday. – New York: Halstead Press, 1975. – 18 c.

268. Sonnessa, A.J. A new class of cationic polysoaps [Text] / A.J. Sonnessa, W. Cullen, P. Ander // Macromolecules 1980. – Vol. 13. – P. 19519–19526.

269. Knapick, E.G. Synthesis and viscosity studies of some novel ionene polymers [Text] / E.G. Knapick, J.A. Hirsch, P. Ander // Macromolecules – 1985. – Vol. 18. – P. 1015–1021.

270. Sugisaki, M. Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice / M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1968. – № 41. – P. 2591–2599.

271. Yue, Y.Z. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses [Text] / Y.Z. Yue, C.A. Angell // *Nature*. – 2004. – № 427. – P. 717–720.

272. Tsutsui, T. Mechanical relaxations in some ionene polymers. II. Effect of counterions and absorbed water [Text] / T. Tsutsui, R. Tanaka, T. Tanaka // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1976. – № 14. – P. 2273–2284.

273. Meyer, W.H. Dielectric and electric relaxation in ionene-glasses [Text] / W.H. Meyer, R.R. Rietz, D. Schaeffer, F. Kremer // *Electrochim. Acta*. – 1992. – № 37. – P. 1491–1494.

274. Salamone, J.C. Quaternary ammonium polymers from 1,4-diaza [2.2.2] bicyclooctane [Text] / J.C. Salamone, B. Snider // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 1970. – № 8. – P. 3495–3501.

275. Bortel, E. Chloro-ionenes from dichlorides and tertiary amines [Text] / E. Bortel, A. Kochanowski // *Makromol. Chem.* – 1987. – № 188. – P. 2019–2026.

276. Cohen, J.I. Polycations 8: the synthesis of polycationic rings [Text] / J.I. Cohen, V. Shteto, R. Engel // *Synthesis*. – 2000. – № 9. – P. 1263–1268.

277. Littman, E.R. Cyclic quaternary ammonium salts from halogenated aliphatic tertiary amines [Text] / E.R. Littman, C.S. Marvel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – № 52. – P. 287–294.

278. Бурми́стр, М.В. Полиэлектролиты на основе алкилароматических дитретиаминов и дигалогенидов [Текст] / М.В. Бурми́стр, Т.Г. Тюрина. // Труды ИРЕА, химические реактивы и особо чистые вещества. – М. – 1979. – Вып. 41. – С. 146–147.

279. Burmistr, M.V. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts(ionenes) [Text] / M.V. Burmistr, K.M. Sukhyy, V.V. Shilov, P. Pissis, A. Spanoudaki, I.V. Sukha, [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 12226–12232.

280. Су́ха, І.В. Розробка полімерних композитів з наповнювачами, модифікованими полімерними амонієвими солями: дис. на здобуття наук.

ступеня канд. тех. наук : *спец. 05.17.06. «Полімерні композиційні матеріали»* / Суха Ірина Валеріївна; *ДВНЗ УДХТУ*. – Днепропетровск, 2003. – 146 с.

281. Томіло, В.І. Наноккомпозити на основі термопластів та модифікованого полімерною амонієвою сіллю монтморилоніту: дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук : *спец. 05.17.06. «Полімерні композиційні матеріали»* / Томіло В.І.; *ДВНЗ УДХТУ*. – Днепропетровск, 2008. – 108 с.

282. Jaeger, Werner. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms– Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes [Text] / Werner Jaeger, Joerg Bohrisch, Andre Laschewsky // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P. 511-577.

283. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси; *[пер. с англ.]* – М.: Мир, СССР. – 1965. – 216 с.

284. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии : *учебное пособие [для студентов хим. спец. ун-в]* / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, СССР. – 1971. – 264 с.

285. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ : *практическое пособие* / П.И. Воскресенский. – М.: Химия, 1973. – 717 с.

286. Вульфсон, Н.С. Препаративная органическая химия : *практическое руководство по препаративной органической химии* / *[под ред. Н.С. Вульфсон]*. – М.: Химия, 1964. – 908 с.

287. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак; *[пер. с англ.]* – М.: Мир, 1987. – 456 с.

288. Braidó, A. Полный чувствительный графический метод расчета данных ТГА / A. Braidó. // J. Polymer Sci., Part. A-2. – 1969 – № 7. – С. 1761–1769.

289. Пат. 2009/0203164 A1 США, МПК H01L 51/48. Electrolyte composition for dye-sensitized solar cell, dye-sensitized solar cell including same, and method of

preparing same / Moon-Sung Kang, Ji-Won Lee, Kwang-Soon Ahn (США). – Заявл. 17.11.2006; Оpubл. 13.08.2009.

290. Свердликовская, О.С. Полимерные четвертичные аммониевые соли на основе тетрагидро-1,4-оксазина [Текст] / О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Полимеры специального назначения : *IV Украинско-польская конференция, 11–14 сент. 2006 г. : тезисы докл.* / ГВУЗ УГХТУ. – Днепропетровск, 2006. – С. 34-35.

291. Свердликовская, О.С. Синтез и исследование свойств четвертичных аммониевых солей на основе морфолина [Текст] / О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр., В.Х. Шапка // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2006. – № 5. – С. 148–153.

292. Свердликовская, О.С. Синтез и исследование поличетвертичных аммониевых оснований [Текст] / О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр., В.Х. Шапка // *Вопр. химии и хим. технологии* – 2008. – № 2. – С. 63–68.

293. Каплан, С.З. Производные морфолина. IV. Взаимодействие йодистого метила и галогенводородных кислот с производными оксациклобутана, содержащими морфолинометильные заместители [Текст] / С.З. Каплан, Н.А. Захарова, А.С. Звонцова., Н.В. Хромов-Борисов, С.П. Кожевников, Л.В. Павлюченкова // *Химия гетероциклических соединений.* – 1974. – № 10. – С. 1320–1324.

294. Саломатина, О.В. Раскрытие эпоксидного цикла при внутримолекулярном участии кислородсодержащей нуклеофильной группы [Текст] / О.В. Саломатина, О.И. Яровая, В.А. Бархаш // *Журнал органической химии.* – 2005. – Т. 41, № 2 – С.167–197.

295. Левинсон, Ф.С. Морфолинодехлорирование 4-хлор-6-ариламино-7-нитробензофуразанов. [Текст] / Ф.С. Левинсон, М.Ю. Забраева, Е.А. Ермолаева, М.И. Евгенийев, С.А. Акимова // *Современные проблемы технической химии : Всероссийская научно-техническая конференция, 26–28 сентября 2002 г. : материалы докл. (Ч. 1).* / Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2002. – С. 205-206.

296. Пудовик, А.Н. Синтез некоторых замещенных 1,3-тиазолинов и 1,3-тиазолидинов [Текст] / А.Н. Пудовик, В.К. Хайруллин, М.А. Васянина, И.К. Покровская, О.Н. Катаева, И.А. Литвинов, В.А. Наумов // Известия АН СССР. Серия Химическая. – 1990. – № 11. – С. 2590–2593.

297. Петкевич, С.К. Функционально-замещенные амиды и эфиры 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты [Текст] / С.К. Петкевич, Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, Р.В. Кабердин, К.Л. Мойсейчук, А.П. Ювченко, П.В. Курман // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 642–650.

298. Садиков, К.Д. Синтез 2-морфолино(пиперидино)-3-нитроакрилатов [Текст] / К.Д. Садиков, А.С. Смирнов, С.В. Макаренко, В.М. Берестовицкая // Журнал органической химии. – 2004. – Т. 40. – Вып. 10. – С. 1591–1592.

299. Темникова, Т.И. Курс теоретических основ органической химии : *учебное пособие [для хим. спец. вузов]* / Т. И. Темникова . – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Госхимиздат, 1962. – 948 с.

300. Menshutkin, N.A. Zur. chemi des Stickstoff: uber di Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammonium Salz [Text] / N.A. Menshutkin // Chem. Ber. – 1895. – Vol. 28. – P. 1398.

301. Общая органическая химия : *в 12 т. / [под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса.]*. Т. 3. Азотсодержащие содинения / *[под ред. И.О. Сазерленда.]*. – М.: Химия, 1982. – 736 с.

302. Swatloski, R.P. Ionic liquids [Text] / R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R. Rogers // Green Chemystry. – 2003. – Vol. 5. – P. 361–363.

303. WO 2004/072089 A1, Finishing work, Patent GmbH, Germany. Salts comprising cyanoborate anions / Welz-Birmann U., Ignatyev N., Bernhardt E., Finze M., Willner H. –Заявл. 15.01.2004; Оpubл. 15.08.2005.

304. Бабаян, А.Т. Внутримолекулярные перегруппировки солей четырехзамещенного аммония [Текст] / Бабаян А.Т. – М.: Эчмиадзин, 1975.

305. WO 03/002579, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany. Synthesis of HFAP / Ignatyev N.V., Schmidt M., KuehnerA., Hilarius V., Heider U., Kucheryna A., Sartori P., Willner H. –Заявл. 17.11.2004; Оpubл. 13.08.2004.

306. Рахманько, Е.М. Анионнообменная экстракция нитрат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями различного строения [Текст] / Е.М. Рахманько, М.С. Марковская, Л.С. Станишевский, Ю.С. Зубенко, А.Р. Цыганов // Вестник БГУ. – 2008. – № 3. – Сер. 2. – С. 18–23.

307. Инструкция 279-66 по поверке визуальных рефрактометров, 1966.

308. Энциклопедия полимеров : *энциклопедия : в 3 т. / [под ред. В.Н. Кабанова]* – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 3. – 1977. – 576 с.

309. 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.

310. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии : *учебное пособие [для практикумов и курсов физико-химических методов анализа]* / Б.В. Иоффе. – Л.: Химия, СССР. – 1983. – 256 с.

311. Доценко, В.В. Ионные жидкости: новые перспективы для рефрактометрического анализа [Текст] / В.В. Доценко // Український метрологічний журнал. – 2008. – № 3. – С. 53–57.

312. MacFarlane, D.R. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion [Text] / D.R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G.B. Deacon // Chem. Commun. – 2001. – P. 1430–1431.

313. Audrieth, L.F. Fused "Onium" Salts as Acids. Reactions in Fused Pyridinium Hydrochloride [Text] / L.F. Audrieth, A. Long, R.E. Edwards // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – P. 428.

314. Cocalia, V.A. Separations of metal ions using ionic liquids: the challenges of multiple mechanisms [Text] / V.A. Cocalia, J.D. Holbrey, K.E. Gutowski, N.J. Bridges, R.D. Rogers // Tsinghua Sci. Technol. – 2006. – Vol. 11. – № 2. – P. 188–193.

315. Mehnert, C.P. Supported ionic liquid catalysis – a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis [Text] / C.P. Mehnert, R.A. Cook,

N.D. Dispenzire, M. Afeworki // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 124. – P. 12932–12933.

316. Earle, M.J. Ionic liquids. Green solvents for the future [Text] / M.J. Earle, K.R. Seddon // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72. – P. 1391–1398.

317. Fuller, J. Ionic liquids based on organic salts [Text] / J. Fuller, A.C. Breda, R.T. Carlin // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – № 4. – P. 67–70.

318. Lopes, L. Electrochemistry of uranium in molten phenanthrene/TBABF₄ mixtures and related organic media [Text] / L. Lopes, L. Martinot // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – Vol. 252. – № 1. – P. 115–120.

319. Huang, J.-F. Electrochemical study of cadmium in acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids [Text] / J.-F. Huang, I.-W. Sun // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol. 149. – P. E348–E355.

320. Свиридов, В.В. Нитратсодержащие ионные жидкости как активные компоненты мембран натрат-селективных электродов [Текст] / В.В. Свиридов, О.А. Авраменко, А.А. Раева, И.В. Плетнев, В.Е. Баули, Н.В. Шведене // Вестн. Моск. ун-та. – 2007. – Сер. 2. – Т. 48. – № 4. – С. 245–249.

321. Измайлова, М.Ю. Разработка суперконденсаторов с использованием ионной жидкости 1-метил-3-бутил имидазолий тетрафторбората : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. тех. наук : *спец. 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»* / Измайлова Марианна Юрьевна; *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*. – Москва, 2010. – 16 с.

322. Chernyshov, D.V. Ionic liquid [Text] / D.V. Chernyshov, V.E. Baulin, N.V. Shvedene // Electroanalytica-2005. – Ekaterinburg. – 2005. – P. 285.

323. Watanabe, M. Ionic liquid [Text] / M. Watanabe, S.I. Yamada, N. Ogata // Electrochim. Acta. – 1995. – V. 40. – № 13–14. – P. 2285–2288.

324. Понкратов, Д.О. Полимерные ионные жидкости : дис. на соискание учен. степени д-р. хим. наук : *спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»* / Понкратов Денис Олегович; *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт элементоорганических*

соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук. – Москва, 2014. – 196 с.

325. Crosthwaite, J.M. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids [Text] / J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – V. 37. – P. 559–568.

326. Решетов, С.А. Ионные жидкости как разделяющие агенты [Текст] / С.А. Решетов, А.К. Фролков // *Вестник МИТХТ.* – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 27–44.

327. Chaban, V.V. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids / V.V. Chaban, I.V. Voroshylova, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – Iss. 26. – P. 7719–7727.

328. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов : *учебное пособие [для хим. спец. вузов]* / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.

329. Кудрявцева, И.В. Термохимия водных растворов нитрата ТБА при 25 [Текст] / И.В. Кудрявцева, К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий // *Техническая электрохимия.* – 1968. – Т. 4. – № 4. – С. 468–473.

330. Izutsu, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions : eBook* / K. Izutsu. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2010. – 432 p.

331. Рябчунова, А.В. Электрохимическая проводимость и сольватация [BMIM][TfO] в поликарбонате [Текст] / А.В. Рябчунова, Е.О. Гаврюкова, Е.В. Лукинова, О.Н. Калугин // *Вісник Харківського національного університету. Хімія.* – 2013. – Вип. 22 (45). – № 1085. – С. 136–141.

332. Evans, D. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in acetonitrile at 25°C [Text] / D. Evans, C. Zawoyski, R. Kay // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol. 69. – No 11. – P. 3878–3885.

333. Doyle, K.P. Dentrite-free electrochemical deposition of Li–Na alloys from an ionic liquid electrolyte [Text] / K.P. Doyle, C.M. Lang, K. Kim, P.A. Kohl // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153. – № 7. – P. 1353–1357.

334. Герасименко, К.О. Синтез та властивості зшитих сульфокислотних похідних аліфатичних полімерів з іонною провідністю : автореф. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : *спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук»* / Герасименко Костянтин Олегович; *ДВНЗ УДХТУ.* – Дніпропетровськ, 2011. – 20 с.

335. Ермаков, В.И. Ассоциация ионов и структура растворов электролитов [Текст] / В.И. Ермаков, А.Г. Атанасянц // Сб. Электрохимия, 1968. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1970. – С. 65–95.

336. Sotto, T.E. Ionic liquid based polymer gel electrolytes for lithium and lithium batteries [Text] / T.E. Sotto // *Proceeding of 204th Meeting of The Electrochemical Soc., 12–16 October, 2003 : Abstr.* / Orlando, Florida, 2003. – P. 230.

337. Matsui, T. Lithium-ion cells using ionic liquids / T. Matsui, H. Deguchi, H. Yoshizawa // *Proceeding of 205th Meeting of The Electrochemical Soc., 9–13 May, 2004 : Abstr.* / San Antonio, Texas, 2004. – P. 77.

338. Nagao, Y. Activation of an ionic liquid electrolyte for electric double layer capacitors by addition of BaTiO₃ to carbon electrodes [Text] / Y. Nagao, Y. Nakayama, H. Oda, M. Ishakawa // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 166, № 2. – P. 595-598.

339. Yoshizawa, M. Zwitterionic liquid/acid mixtures as anhydrous proton conducting systems [Text] / M. Yoshizawa, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, H. Ohno // *Proceeding of 2004th Joint International Meeting, 3–8 October, 2004 : Abstr.* / Honolulu, Hawaii, 2004. – P. 2332.

340. Fuller, J. Ionic Liquid-polymer impregnated Nafion electrolytes [Text] / J. Fuller, R.T. Carlin // *196th Meeting of The Electrochemical Soc., 17–22 October, 1999 : Abstr.* / Honolulu, Hawaii, 1999. – P. 2241.

341. Papageorgiou, N. The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications [Text] / N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Gratzel // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, № 10. – P. 3099-3108.

342. Matsui, H. Electrochemical properties of nanocomposite ion-gel electrolytes for dye-sensitized solar cells [Text] / H. Matsui, H. Usui, N. Tanabe, M. Watanabe, S. Yanagida // **Proceeding of 2004th Joint International Meeting, 3–8 October, 2004 : Abstr.** / Honolulu, Hawaii, 2004. – P. 1600.

343. Kubo, W. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with ionic gel electrolytes [Text] / W. Kubo, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida // **Proceeding of 203rd Meeting of The Electrochemical Society, April 27 – May 2, 2003 : Abstr.** / Paris, France, 2003. – P. 2806.

344. Коршак, В.В. Электропроводность мономерных и полимерных солей 2-метил-5-винилпиридина в воде [Текст] / В.В. Коршак, Л.Б. Зубакова, И.А. Плакунова, О.Б. Хачатурян, Л.Я. Никифорова // **Высокомолекулярные соединения.** – Т. (А)XIV. – 1972. – С. 856–867.

345. Месяц, Г.А. Водородная энергетика и топливные элементы [Текст] / Г.А. Месяц, М.Д. Прохоров // **Вестник РАН.** – 2004. – Т. 74. – № 7. – С. 579-597.

346. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах : **книга** / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.

347. Сергеев, Г.Б. Нанохимия : **монография** / Г.В. Сергеев. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.

348. Суздалев, И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов : **книга [для научных работников, ведущих исследования или начинающих работать в области нанотехнологии]** / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

349. Дюплесси, Р. Абсорбция воды в кислотных мембранах типа Нафлон : **монография** / Р. Дюплесси, М. Эксоубе, Б.М. Родмак Б.М. – М.: Мир, 1984. – 443 с.

350. Gebel, G. Polymeric composition [Text] / G. Gebel // **Polymer.** – 2000. – V. 41. – P. 5829.

351. Mauritz, K.A. State of Understanding of Nafion [Text] / K.A. Mauritz, R.B. Moore // **Chem. Rev.** – 2004. – V. 104. – P. 4535–4585.

352. Marx, C.L. Morphology of Ionomers [Text] / C.L. Marx, D.F. Caulfield, S.L. Cooper // Macromolecules. 1973. – V. 6. – P. 344–353.

353. McKnight, W.J. Polymer Blends and Composites [Text] / W.J. McKnight, W.P. Taggart, R.S. Stein // J. Polymer Sci. – 1974. – V. 45. – P.113–128.

354. Hsu, W.Y. Ion-transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes [Text] / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // J. Membr. Sci. – 1983. – V. 13. – P. 307–326.

355. Jones, L. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials [Text] / L. Jones, P.N. Pintauro, H. Tang // J. Membr. Sci. – 1999. – V. 162. – P. 135.

356. Березина, Н.П. Комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоемкостью [Текст] / Н.П. Березина, С.В. Тимофеев, О.А. Демина, А.Н. Озерин, А.В. Ребров // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 7. – С. 1050–1058.

357. Озерин, А.Н. Структурные изменения в перфторированных мембранах в процессах омыления и ориентационной вытяжки [Текст] / А.Н. Озерин, А.В. Ребров, А.Н. Якунин, Л.П. Боговцева, С.Ф. Тимашев, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения, сер. А. – 1986. – Т. 28. – С. 254–259.

358. Ребров, А.В. Синтетические ионообменные мембраны [Текст] / А.В. Ребров, А.Н. Озерин, Д.И. Свергун, Л.П. Боброва, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения, сер. А. – 1990. – Т. 32. – С. 1593–1599.

359. Вольфович, Ю.М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран [Текст] / Ю.М. Вольфович, В.К. Лужин, А.Н. Ванюлин // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – №5. – С. 656–664.

360. Гребенюк, В.Д. Электромембранное разделение смесей : *книга* / В.Д. Гребенюк, М.И. Пономарев. – Киев: Наук. думка, 1992. – 183 с.

361. Шапошник, В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах : *монография* / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – М.: МФТИ, 2001. – 199 с.

362. Багоцкий, В.С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы [Текст] / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, №6. – С. 59–72.

363. Ostwald, W. Ionic liquids [Text] / W. Ostwald // Zeitschr. Elektrochem. – 1894. – Bd 1. – S. 122.

364. Ростиашвили, В.Г. Стекловании полимеров : *учебник [для хим. спец. вузов]* / В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. – Л.: "Химия", 1987. – С. 167.

365. Спиридонов, П. Мембраны [Текст] / П. Спиридонов // Наука и жизнь. – 1941. – № 6. – С. 22.

366. Тугай, А.В. Исследование взаимодействия между неионогенным Triton X-100 и полиметакриловой кислотой методом флуоресцентной спектроскопии [Текст] / А.В. Тугай, В.П. Закордонский, А.С. Волошиновский // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С.118-125.

367. Липатов, Ю.С. Межфазовые явления [Текст] / А.Н. Ю.С. Липатов – К.: Наукова думка, 1980 – 259 с.

368. Плетнев, И.В. Применение ионных жидкостей в экстракции [Текст] / И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, В.В. Зернов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 51–58.

369. Егоров, В.М. Ионные жидкости для экстракции и создания химических сенсоров: дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук: *спец. 02.00.02 «Аналитическая химия»* / Егоров Владимир Михайлович; *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*. – Москва, 2008. – 198 с.

370. Хачатрян, К.С. Применение ионных жидкостей для экстракции и определения органических соединений : дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук. *02.00.02 «Аналитическая химия»* / Хачатрян Кристине Суреневна; *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*. – Москва, 2006. – 173 с.

371. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности : *справочник*

[для химиков, инженеров и врачей] / [Под ред. Н.В. Лазарев, Э.Н. Левиной]. – Л.: Химия, 1976. – С. 592.

372. Корчик, Н.М. Технологии очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности [Текст] / Н.М. Корчик. // Мир техники и технологии. – 2005. – № 11. – С. 64–65.

373. Аблаева, Л.А. Очистка сточных вод с использованием бентонитовых глин Крымских месторождений [Текст] / Л.А. Аблаева // Сборник научных трудов Крымской академии природоохранного и курортного строительства. – Симферополь: КАПКС. – 1999. – С. 197–205.

374. Туровский, И.С. Обработка осадков сточных вод : *учебник [для хим. спец. вузов]* / И.С. Туровский. – М.: Стройиздат, 1984. – 230 с.

375. Hsu, W.-Y. A criterion for proper cosolvents used for ionic liquids: The Lewis acidic and basic dual nature of propylene carbonate [Text] / W.-Y. Hsu, C.-C. Tai, W.-L. Su, C.-H. Chang, S.-P. Wang and I.W. Sun // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 361. – No. 5. – P. 1281-1290.

376. Минц, Д.М. Физико-химический способ очистки городских сточных вод с применением катионных полиэлектролитов [Текст] / Д.М. Минц, М.А. Мукиных, Ю.И. Вейцер и др. // Водоснабжение и сан. техн. – 1973. – № 10. – С. 7-10.

377. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды : *учебник [для хим. спец. вузов]* / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко. – Л.: Химия, 1990. – 265 с.

378. Амбрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение : *учебник [для хим. спец. вузов]* / А.А. Амбрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.

379. Свєрдліковська, О.С. Йонні рідини / Свєрдліковська О.С. у співавторстві з Бурмістром М.В. // Полімерні електроактивні матеріали [Текст] : *монографія* / Мамуня Є.П., Лебєдєв Є.В., Юрженко М.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., Свєрдліковська О.С. – Київ, 2013. – С. 151–229.

380. Сverdlikovs'ka, O.S. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – перспективні іонні рідини : *монографія* / О.С. Сverdlikovs'ka. – ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2014. – 264 с.

381. 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. Shapka // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30. – № 1. – С. 5–13.

382. Сverdlikovskaya, O.S. Синтез четвертичных аммониевых солей – производных морфолина [Текст] / О.С. Сverdlikovskaya, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С. 60–64.

383. Сverdlikovskaya, O.S. Устойчивость к термоокислительной деструкции четвертичных аммониевых солей на основе морфолина [Текст] / О.С. Сverdlikovskaya, М.В. Бурмистр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 35–38.

384. Сverdlikovskaya, O.S. Пленочные полиэлектролитные комплексы на основе сшитых сульфокислотных полимеров и четвертичных аммониевых производных морфолина [Текст] / О.В. Черваков, К.О. Герасименко, О.С. Сverdlikovskaya, М.В. Бурмистр, Ю.М. Кобельчук // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32. – № 3. – С. 251–258.

385. Сverdlikovs'ka, O.S. Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / О.С. Сverdlikovs'ka, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 53–58.

386. Сverdlikovs'ka, O.S. Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну [Текст] / О.С. Сverdlikovs'ka, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С. 35–38.

387. Сverdlikovs'ka, O.S. Іонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / О.С. Сverdlikovs'ka, М.В. Бурмістр, В.Х. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С. 40–43.

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

389. 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.

390. 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.

391. 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.

392. 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.

393. Свердліковська, О.С. Застосування четвeртинних 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.

394. Свердликовская, О.С. Перспективные ионные жидкости на основе дичетвертичных аммониевых солей – производных морфолина с анионом фосфата [Текст] / О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр, О.А. Феденко // Современный научный вестник. Сер. Химия и химические технологии. – 2013. – № 54 (193). – С. 5–13.

395. Свердликовская, О.С. Влияние внешних факторов и структурных свойств ионных жидкостей на основе дичетвертичных аммониевых солей –

производных морфолина с анионом фосфата на их ионную проводимость [Текст] / О.С. Свердликоская, М.В. Бурмистр, О.А. Феденко // Уральский научный вестник. Сер. Химия и химические технологии. – 2013. – № 26 (74). – С. 93–98.

396. Свердліковська, О.С. Сучасний стан полімерних четвертинних амонієвих солей серед поліелектролітів (огляд) [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 43–52.

397. 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.

398. 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.

399. 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.

400. 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.

401. 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.

402. Свердликоская, О.С. Исследование влияния полимерных четвертичных морфолиниевых солей в качестве ускорителей процесса седиментации бентонитовой глины из водной суспензии [Текст] /

О.С. Свердликовская, М.В. Бурмістр // Уральский научный вестник. Сер. Химия и хим. технологии. – 2015. – № 10 (141). – С. 135-138.

403. 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.

404. 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.

405. 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.

406. 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.

407. 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; Оpubл. 27.01.2014, Бюл. № 14. – 4 с.

408. 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, 20-23 вересня 2010). – Дніпропетровськ, 2010. – С. 39.

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

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

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

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

413. Бурмістр, М.В. Полііонени на основі морфоліну як компоненти електрохімічних пристроїв [Текст] / М.В. Бурмістр, О.С. Свердліковська,

О.О. Феденко // *Розвиток наукових досліджень”2011 : тези допов. VII Міжнародної науково-практичної конференції* (Полтава, 28-30 листопада 2011). – Полтава, 2011. – С. 56–60.

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

415. Сverdlikovska, O.S. Полікатіони на основі тетрагідро-1,4-оксазину [Текст] / М.В. Бурмістр, О.С. Сverdlikovska, О.О. Феденко // *IV міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези допов. IV міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* (Київ, 4-6 квітня 2012). – Київ, 2012. – С. 151.

416. Натикач, А.А. Перспективные ионные жидкости на основе производных морфолина [Текст] / А.А. Натикач, О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр // *TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов* (Днепропетровск, 11-13 апреля 2012). – Днепропетровск, 2012. – С. 101–102.

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

418. Пушкарева, Р.В. Пленочные полимерные материалы на основе ионных жидкостей – производных морфолина [Текст] / Р.В. Пушкарева, О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр // *TRANS-MECH-ART-CHEM : тезиси док. IX Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов* (Днепропетровск, 11-13 апреля 2012). – Днепропетровск, 2012. – С. 109–110.

аспирантов (Днепропетровск, 11-13 апреля 2012). – Днепропетровск, 2012. – С. 103–104.

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

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

421. 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, 25-28 квітня 2012). – Львів, 2012. – С. 249.

422. 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). – Radom-Swieta Katarzyna, Poland, 2012. – P. 21.

423. 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, 11-12 жовтня 2012). – Дніпропетровськ, 2012. – С. 117.

424. Свердліковська, О.С. Плівкові полімерні матеріали на основі поліізоціанату та четвертинних амонієвих солей морфоліну (іонних рідин

нового типу) [Текст] / О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр // *VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук ВМС-2012 : тези допов. VII Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук ВМС-2012* (Київ, 15-18 жовтня 2012). – Київ, 2012. – С. 79.

425. Сverdlikovska, О.С. Перспективні йонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату [Текст] / О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2013», 18-27 декабря 2012. – Вып. 4. – Т. 44. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2012. – С. 91–99.

426. Сverdlikovska, 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. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2013», 19-30 марта 2013. – Вып. 1. – Т. 42. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2013. – С. 97–104.

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

428. Сverdlikovska, О.С. Йонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти рідких полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр, К.Ю. Коваль // *Хімічні проблеми сьогодення : тези допов. VII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених*

з міжнародною участю (Донецьк, 11-14 березня 2013). – Донецьк, 2013. – С. 140.

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

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

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

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

433. Головань, Д.С. Перспективні йонні рідини на основі бісфункціональних четвертинних амонієвих солей (похідних морфоліну) [Текст] / Д.С. Головань, О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр // *Хімія та сучасні технології : тези допов. VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених* (Дніпропетровськ, 24-26 квітня 2013). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 112–113.

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

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

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

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

438. Свердліковська, 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. Свердліковська, 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). – София, Болгария, 2013. – Т. 39. – С. 39–42.

439. Тищенко, Б.А. Полимерные композиционные материалы на основе триацетата целлюлозы и ионных жидкостей [Текст] / Б.А. Тищенко, О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр // *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). – Москва, Россия, 2014. – С. 32.

440. Головань, Д.С. Ионные жидкости на основе четвертичных аммониевых солей морфолина [Текст] / Д.С. Головань, О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр // *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). – Москва, Россия, 2014. – С. 13–14.

441. Кирпичева, К.Ю. Полимерные четвертичные аммониевые соли (производные морфолина) – ионные жидкости нового типа [Текст] / К.Ю. Кирпичева, О.С. Свердликовская, М.В. Бурмистр // *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). – Москва, Россия, 2014. – С. 19–20.

442. Свердліковська, О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі як ефективні компоненти для отримання покриттів спеціального призначення [Текст] / О.С. Свердліковська, 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, 9-11 квітня 2014). – Дніпропетровськ, 2014. – С. 35.

443. Свердліковська, О.С. Іонні рідини на основі похідних морфоліну в якості компонент аніонообмінної екстракції [Текст] / О.С. Свердліковська, М.В. Бурмістр, О.І. Заярська // *V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : тези доп. V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* (Київ, 9-11 квітня 2014). – Київ, 2014. – С. 92.

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

445. 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, 1-4 жовтня 2014). – Буковель, 2014. – С. 22.

446. 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, 1-4 жовтня 2014). – Буковель, 2014. – С. 93.

447. 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, 1-4 жовтня 2014). – Буковель, 2014. – С. 141.

448. 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). – Iasi, Romania, 2014. – P. 249–252.

449. 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, 1-3 December 2014). – Kyiv, 2014. – P. 18–24.

450. 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, 27-29 квітня 2015). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 145-146.

451. 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, 27-29 квітня 2015). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 108.

452. 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). – Iasi, Romania, 2015. – P. 213–217.

453. 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.

454. 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. IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених*, Вінниця, Україна, 29-30 березня 2016. – стор. 217.

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

456. 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. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр // **Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів : тези доп. Міжнародної науково-технічної конференції**, Львів, Україна, 21-23 вересня 2016. – стор. 65.

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

458. Сverdlikovska, О.С. Застосування полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну у виробництві полімерних композиційних матеріалів на основі триацетат целюлози [Текст] / О.С. Сverdlikovska, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // **Актуальні проблеми хімії та хімічної технології : тези доп. II Всеукраїнської науково-практичної конференції**, Київ, Україна, 21-23 листопада 2016. – стор. 144–145.

459. Сverdlikovska, О.С. Полііонени на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідрооксазину [Текст] / О.С. Сverdlikovska, 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.

460. Сverdlikovska, О.С. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей [Текст] / О.С. Сverdlikovska, 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.

461. Сverdlikovska, O.S. Флексографські поліграфічні фарби [Текст] / О.С. Сverdlikovska, 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.*

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

463. Сverdlikovska, O.S. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу [Текст] / О.С. Сverdlikovska, 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.*

ДОДАТКИ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «ДХТУ»

О.В. Харченко

20__ р.

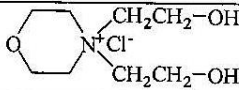
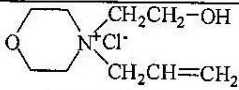
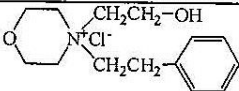
АКТ

лабораторних випробувань

іонних рідин на основі четвертинних морфолінієвих солей як компонентів полімерних електролітів перспективних електрохімічних пристроїв на основі поліелектролітних комплексів

Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей (ІРМ) синтезовані *Свердіковською Ольгою Сергіївною* у ході виконання дисертаційної роботи на тему «Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу» (таблиця 1).

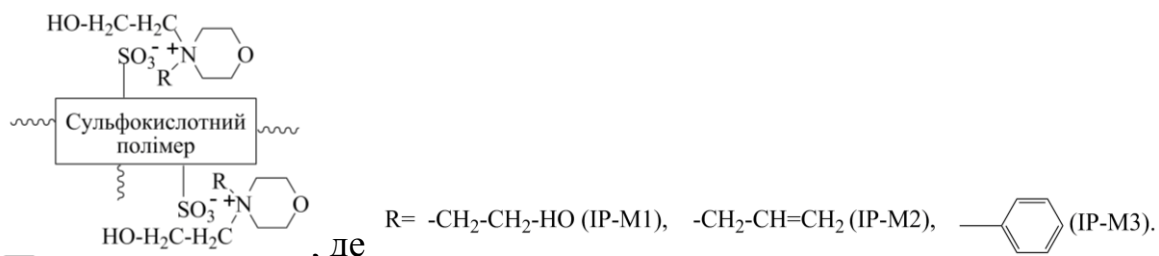
Таблиця 1 – Структура й властивості ІРМ

Шифр ІРМ	Структура ІРМ	Температура плавлення, °С	Густина, г/см ³	Іонна провідність (25°С), См/см
ІР-М1		-100	1,0201	$2,38 \cdot 10^{-2}$
ІР-М2		-109	1,1439	$5,02 \cdot 10^{-2}$
ІР-М3		-98	1,0164	$1,11 \cdot 10^{-2}$

Уперше досліджено можливість використання ІРМ як реагенти для синтезу плівкових поліелектролітних комплексів (ПЕК) на основі просторово зшитих сульфокислотних похідних поліаміду (С-ПА) і полівінілового спирту (С-ПВС). Поліелектролітні комплекси були синтезовані у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» на кафедрі

хімічної технології високомолекулярних сполук під керівництвом д.т.н. Червакова О.В. і к.х.н. Герасименко К.О.

Отримано плівкові ПЕК на основі зшитих сульфокислотних полімерів й ІРМ мали загальну формулу



З огляду на те, що сульфокислотні похідні полімерів, а також ПЕК на їх основі, можуть викликати зацікавленість як матриці для створення полімерних електролітних мембран, було досліджено іонну провідність і міцнісні властивості синтезованих матеріалів. Ці показники багато в чому визначають перспективність застосування матеріалів даного класу в електрохімічних пристроях.

У НДЛ ХДС для випробувань надійшли зразки ІРМ як компоненти плівкових ПЕК на основі зшитих сульфокислотних полімерів.

Проведено порівняльний аналіз іонної провідності й фізико-механічних характеристик синтезованих плівкових матеріалів у сухому стані, а також після максимального набухання у воді та ІРМ. Результати випробувань у НДЛ ХДС зразків плівкових ПЕК на основі зшитих сульфокислотних полімерів й ІРМ показали, що вони характеризуються хорошою здатністю набухати у воді та ІРМ. Така їх властивість разом зі здатністю мати іонну провідність зумовлена наявністю у будові ПЕК катіона четвертинної морфолінієвої групи.

Більш високі рівні провідності в умовах кімнатної температури ($\sim 10^{-3}$ См/см), а також міцності на розтягування (17–24 МПа) й світлопропускання ($\sim 80\%$) було досягнуто при дослідженні для ПЕК на основі С-ПВС. У цих системах H_2O і ІРМ слід розглядати як пластифікатори, що забезпечують перенесення іонів в об'ємі полімерної матриці.

Високий рівень іонної провідності (10^{-3} – 10^{-4} См/см), характерний для «water-free» ПЕК, свідчить про перспективність застосування іонних рідин

даного класу як пластифікаторів для неводних електролітних систем, зокрема полімерних електролітів у літєвих джерелах струму та органічних сонячних елементах.

Таким чином, синтезовані ІРМ є перспективними до застосування як ефективні реагенти для синтезу ПЕК на основі сульфокислотних полімерів. Проведені випробування показали, що можна рекомендувати для застосування ІРМ як компонентів полімерних електролітів перспективних електрохімічних пристроїв на основі ПЕК.

Завідувач науково-дослідної
лабораторії хімічних джерел струму,
д.х.н., проф.



О.М. Шембель

В.о. завідувача кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук, д.т.н.



О.В. Черваков

Асистент кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук, к.х.н.



К.О. Герасименко

УТВЕРЖДАЮ

Начальник комплекса
ГП «КБ «Южное»

М. Потапов

2013 г.

АКТ

**о внедрении научных положений и выводов докторской диссертации
СВЕРДЛИКОВСКОЙ ОЛЬГИ СЕРГЕЕВНЫ**

Диссертационная работа Свердликоской О.С. посвящена решению актуальной проблемы – получению ионных жидкостей нового типа с высокой ионной проводимостью для решения научно-технических проблем химии и химической технологии.

Свердликоской О.С. проведены систематические теоретические и экспериментальные исследования особенностей процесса синтеза низкотемпературных полимерных четвертичных аммониевых солей и их аналогов (на основе производных морфолина) – ионных жидкостей нового типа с высокой ионной проводимостью, а также исследованию свойств синтезированных ионных жидкостей, изучению возможности их применения в качестве жидких и полимерных электролитов для различных электрохимических приборов мембран топливных элементов на основе полиэлектролитных комплексов; экстрагентов, растворителей и каталитических сред в органическом синтезе и синтезе полимеров; чувствительных элементов для рефрактометрического анализа и др.

Синтезированные Свердликоской О.С. низкотемпературные ионные жидкости на основе производных морфолина, имеют высокую ионную проводимость (10^{-2} – 10^{-6} См/см) и способны работать в диапазоне температур от минус 128°C до плюс 180°C . Полученные ионные жидкости нового типа на основе производных морфолина имеют значительно большую ионную проводимость и более низкую температуру стеклования, чем ранее известные соединения.

В рамках Договора о научно-техническом сотрудничестве в области разработки и исследования свойств новых полимерных материалов и покрытий для ракетно-космической техники между ГП «КБ «Южное» и ГВУЗ УГХТУ было проведено опробование с положительными результатами синтезированных ионных жидкостей нового типа с высокой ионной проводимостью в качестве озононеразрушающих моющих средств

– заменителей хладона-113 в технологических операциях очистки деталей и узлов ракетно-космической техники. Сравнительный анализ новых ионных жидкостей на основе производных морфолина и их зарубежных аналогов показал возможность создания в Украине конкурентоспособных на мировом рынке моющих озононеразрушающих средств взамен хладона-113 для очистки деталей и узлов, которые работают в среде жидкого кислорода.

Научно-технический и социальный эффект от внедрения перспективных ионных жидкостей на основе производных морфолина в качестве озононеразрушающих моющих средств заключается в нахождении пути решения научно-технической проблемы замены озоноразрушающего хладона-113 при сохранении показателей качества очистки и надежности изделий ракетно-космической техники.

Начальник отдела



В.Г. Тихий

13.03.2013

Начальник группы



И.А. Гусарова

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. першого проректора ДВНЗ УДХТУ



О.П. Рижова

2016 р.

АКТ

про впровадження в навчальний процес

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

результатів дисертаційної роботи **Свердліковської Ольги Сергіївни**на тему: **«Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу»**

Комісія у складі:

голова – начальник навчально-наукового центру, к.т.н., доцент
Смотрасв Р.В.;

члени комісії – завідувач кафедри переробки пластмас та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів, д.х.н., професор Бурмістр М.В., доцент кафедри переробки пластмас та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів, к.х.н. Хохлова Т.В., доцент кафедри переробки пластмас та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів, к.т.н. Баштаник П.І.

склала даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Свердліковської О.С. на тему: «Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу», яка подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук, а саме:

– експериментальні установки і методики синтезу полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) – іонних рідин;

– результати дослідження синтезу, властивостей полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) – іонних рідин з високою іонною провідністю в широкому діапазоні температур;

– можливості застосування полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів (похідних морфоліну) – іонних рідин в якості нових компонентів рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (сонячних батарей, джерел струму, конденсаторів, літєвих джерел струму тощо); реагентів у синтезі полімерів; миючих озононеруйнуючі засоби; добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів; екстрагентів і коагулянтів; імерсійних середовищ у рефрактометрії, 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» (4,0 кредити ECTS, 120 годин), 8.051301 «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів» (2,0 кредити ECTS, 60 годин).

Результати впровадження розглянуті на засіданні науково-методичної ради ДВНЗ УДХТУ.

Голова комісії,
начальник навчально-наукового центру,
к.т.н., доцент



Р.В. Смотраєв

Члени комісії:
завідувач каф. ПП-ФНПМ, д.х.н., професор



М.В. Бурмістр

доцент каф. ПП-ФНПМ, к.х.н., доцент



Т.В. Хохлова

доцент каф. ПП-ФНПМ, к.т.н., доцент



П.І. Баштаник

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сverdlikovska, O.S. Йонні рідини / Сverdlikovska O.S. у співавторстві з Бурмістром М.В. // Полімерні електроактивні матеріали [Текст] : монографія / Мамуня Є.П., Лебедєв Є.В., Юрженко М.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., **Сverdlikovska O.S.** – Київ, 2013. – С. 151–229.
2. Сverdlikovska, O.S. Полімерні четвортинні амонієві солі та їх аналоги – перспективні іонні рідини : монографія / **О.С. Сverdlikovska.** – ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2014. – 264 с.
3. Сverdlikovskaya, O.S. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей [Текст] / М.В. Бурмистр, **О.С. Сverdlikovskaya**, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко // Вестник Удмуртского университета. – 2012. – Серия 4. Физика и химия. – Вып. 1. – С. 55–68.
4. Сverdlikovskaya, O.S. Перспективные ионные жидкости на основе дичетвертичных аммониевых солей – производных морфолина с анионом фосфата [Текст] / **О.С. Сverdlikovskaya**, М.В. Бурмистр, О.А. Феденко // "Современный научный вестник". Серия Химия и химические технологии. – 2013. – № 54 (193). – С. 5–13.
5. Сverdlikovskaya, O.S. Влияние внешних факторов и структурных свойств ионных жидкостей на основе дичетвертичных аммониевых солей – производных морфолина с анионом фосфата на их ионную проводимость [Текст] / **О.С. Сverdlikovskaya**, М.В. Бурмистр, О.А. Феденко // Уральский научный вестник. Серия Химия и химические технологии. – 2013. – № 26 (74). – С. 93–98.

6. Sverdlikovs'ka, O.S. Perspective of ionic liquids based on bisquaternary salts of ammonium of derivatives morpholine with anion of tetrafluoroborate [Text] / **O.S. Sverdlikovs'ka** // European Applied Sciences. – 2014. – № 7. – P. 73–76.

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.

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.

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.

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.

11. Сverdlikovskaya, O.S. Исследование влияния полимерных четвертичных морфолиниевых солей в качестве ускорителей процесса седиментации бентонитовой глины из водной суспензии [Текст] / **О.С. Сverdlikovskaya**, М.В. Бурмистр // Уральский научный вестник. Сер. Химия и хим. технологии. – 2015. – № 10 (141). – С. 135-138.

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. Shapka // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30. – № 1. – С. 5–13.

13. Свердликoвская, O.C. Синтез четвертичных аммониевых солей – производных морфолина [Текст] / **O.C. Свердликoвская**, M.B. Бурмиcтр, B.X. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С. 60–64.

14. Свердликoвская, O.C. Сравнительный анализ структурных превращений морфолина и его производных [Текст] / **O.C. Свердликoвская**, M.B. Бурмиcтр, B.X. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 3. – С. 59–62.

15. Свердликoвская, O.C. Устойчивость к термоокислительной деструкции четвертичных аммониевых солей на основе морфолина [Текст] / **O.C. Свердликoвская**, M.B. Бурмиcтр, B.X. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 35–38.

16. Свердликoвская, O.C. Пленочные полиэлектролитные комплексы на основе сшитых сульфокислотных полимеров и четвертичных аммониевых производных морфолина [Текст] / O.B. Черваков, K.O. Герасименко, **O.C. Свердликoвская**, M.B. Бурмиcтр, Ю.M. Кобельчук // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32. – № 3. – С. 251–258.

17. Свeрдліковська, O.C. Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / **O.C. Свeрдліковська**, M.B. Бурміcтр, B.X. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 53–58.

18. Свeрдліковська, O.C. Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну [Текст] / **O.C. Свeрдліковська**, M.B. Бурміcтр, B.X. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С. 35–38.

19. Свeрдліковська, O.C. Іонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / **O.C. Свeрдліковська**, M.B. Бурміcтр, B.X. Шапка // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С. 40–43.

20. Свeрдліковська, O.C. Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном йоду [Текст] / **O.C. Свeрдліковська**, M.B. Бурміcтр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 69–72.

21. Сverdlikovska, O.S. Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном йоду на їх іонну провідність [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 73–75.

22. Сverdlikovska, O.S. Вплив зовнішніх факторів на іонну провідність іонних рідин на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С. 60–62.

23. Сverdlikovska, O.S. Застосування дичетвертинних амонієвих солей – іонних рідин нового типу в якості компонент рідких електролітів для сонячних батарей [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С. 28–33.

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

25. Сverdlikovska, O.S. Сучасний стан полімерних четвертинних амонієвих солей серед поліелектролітів (огляд) [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр, О.О. Феденко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 43–52.

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 / **Сverdlikovska O.C.**, Бурмістр М.В., Шапка В.Х. – № а 2009 01549; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 12.07.2010, Бюл. №13. – 6 с.

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 / **Сverdlikovska O.C.**, Бурмістр М.В.,

Шапка В.Х. – № а 2009 01546; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 27.07.2009, Бюл. №14. – 4 с.

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.

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 четвєртинних 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.

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 четвєртинних 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.

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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Перспективні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Полікатіони на основі тетрагідро-1,4-оксазину [Текст] / М.В. Бурмістр, **О.С. Свердліковська**, 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. Натыкач, А.А. Перспективные ионные жидкости на основе производных морфолина [Текст] / А.А. Натыкач, **О.С. Свердлик**овская, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердлик**овская, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердлик**овская, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердлик**овская, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Свердлик**овская, М.В. Бурмистр // TRANS-MECH-ART-CHEM : тезисы 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. Сverdліковська** // Наука і бізнес – основа розвитку економіки : тези допов. Міжнародного науково-практичного форуму, Дніпропетровськ, Україна, 11-12 жовтня 2012. – стор. 117. (*очна участь*)

47. Сverdліковська, О.С. Плівкові полімерні матеріали на основі поліізоціанату та четвертинних амонієвих солей морфоліну (іонних рідин нового типу) [Текст] / **О.С. Сverdліковська**, 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. Сverdліковська, О.С. Перспективні йонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату [Текст] / **О.С. Сverdліковська**, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2013», 18-27 декабря 2012. – Вып. 4. – Т. 44. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2012. – стор. 91–99. (*заочна участь*)

49. Сverdліковська, О.С. Вплив зовнішніх факторів та структурних властивостей іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном фосфату та тетрафторборату на їх іонну провідність [Текст] / **О.С. Сverdліковська**, М.В. Бурмістр // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических

и прикладных исследований'2013», 19-30 марта 2013. – Вып. 1. – Т. 42. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2013. – стор. 97–104. *(заочна участь)*

50. Сverdlikovska, O.S. Йонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska, O.S. Йонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей (похідні морфоліну) як компоненти рідких полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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 поліізоціанату та йонних рідин – похідних морфоліну [Текст] / Р.В. Пушкарьова, **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdліковська**, 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. Сverdліковська**, 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. Сverdліковська**, 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. Сverdліковська**, 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. Сverdліковська**, 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 іонних 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. І 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. Свердліковська, О.С. Полімерні четвертинні морфолінієві солі як іонні рідини [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Свердліковська, О.С. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей як екстрагенти фенолу із стічних промислових вод [Текст] / **О.С. Свердліковська**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, О.М. Бурмістр, О.О. Феденко // Хімічні проблеми сьогодення ХПС-2016 : тези доп. IX 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska, O.S. Застосування полімерних четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну у виробництві полімерних композиційних матеріалів на основі триацетат целюлози [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, М.В. Бурмістр, О.А. Феденко // Актуальні проблеми хімії та хімічної технології : тези доп. II Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, Україна, 21-23 листопада 2016. – стор. 144–145. *(заочна участь)*

82. Сverdlikovska, O.S. Полііонени на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 та тетрагідрооксазину [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska, O.S. Іонні рідини на основі четвертинних морфолінієвих солей [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska, O.S. Флексографські поліграфічні фарби [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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. Сverdlikovska** // Young coatings & composites 3 : тези доп. III Міжнародної конференції, Дніпро, Україна, 23-25 жовтня 2017. – стор. 42. *(очна участь)*

86. Сverdlikovska, O.S. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу [Текст] / **О.С. Сverdlikovska**, 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)*