ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Свердліковської Ольги Сергіївни "Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу", представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Значний інтерес, який останнім часом тільки посилюється, до полімерних іонних рідин (ПІР) та іонних рідин пов'язаний з їх перспективними високоефективними застосуваннями, зокрема, в полімерних електролітах хімічних джерел струму та суперконденсаторів, мембранах різного призначення, хімічних реакційних середовищах, тощо. Важливою особливістю ПІР, порівняно з іонними рідинами, є те що, в них катіони або аніони іммобілізовані в макромолекулярних ланцюгах, і, відповідно, основний внесок в їх електропровідність забезпечується рухливістю заряд-компенсуючих протиіонів. Разом з тим, широке використання таких сполук все ще гальмується цілим рядом невирішених проблем, пов'язаних з їх високою вартістю, недостатніми знаннями їх фізико-хімічних властивостей та зв'язку їх будови з цільовими характеристиками, тощо. В зв'язку з цим, дисертаційна робота О.С. Свердліковської, яка присвячена вирішенню комплексу важливих фундаментальних та практичних задач у цій галузі сучасної хімії високомолекулярних сполук, а саме синтезу, дослідженню та практичному використанню поліфункціональних полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну з високим рівнем іонної провідності, є **актуальною і практично важливою**.

Актуальність цієї роботи **підтверджується і тим**, що **вона виконувалась** у відповідності до програм Міністерства освіти і науки України у рамках держбюджетних тем: д.б.т. 35060690/35 "Розробка методів синтезу нових полімерних матеріалів та нанокомпозитів" (№ держ. реєстрації 0106U000251); д.б.т. 35090790/35 "Розробка методів синтезу та оптимізація властивостей нових полімерних матеріалів, нано- та мікрокомпозитів" (№ держ. реєстрації 0109U001260); д.б.т. 35120890/35 "Засади нової методології визначення функціональної дії нанокомпонентів у полімерних композиціях на основі геометричної фазової морфології" (№ держ. реєстрації 0112U002063); д.б.т. 35/150990-35 "Закономірності формування структури нових полімерів та вивчення їх впливу на рівень властивостей полімерних композицій" (№ держ. реєстрації 0115U003162). Частину досліджень виконано за планами міжнародної співпраці у рамках Українсько-американського проекту CRDF (Advance Research Chemicals, Inc.,Comp., USA) «Дослідження електродних матеріалів і електролітів для літієвих батарей»..

Наукова новизна одержаних результатів роботи полягає в тому, що в ній вперше:

- на основі досліджень закономірностей реакцій взаємодії аліфатичних і алкіароматичних дигалогенідів з морфоліном розроблені методології отримання нових ПІР іоненового типу.
- синтезовано ПІР та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну, які не поступаються світовим аналогам за рівнем іонної провідності ($10^{-1} \div 10^{-6}$ См·см$^{-1}$), але в значно більшому інтервалі температур при збереженні властивостей до –28 °С ÷ –135 ºС. Встановлено зв'язок між будовою третинних діамінів на основі морфоліну і дигалогенідів, природою розчинника, часом проведення реакції та молекулярною масою продуктів поліконденсації.
- виявлено закономірності змін віскозиметричних властивостей синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну у воді та водно-органічних розчинниках при варіюванні будови і концентрації полімеру, природи і складу розчинника, температури. Знайдено, що в'язкість таких ПІР визначається станом полімерного клубка в розчині і залежить від розміру замісника при четвертинному атомі нітрогену, гідрофобності та густини заряду макромолекул. Розвинуті наукові уявлення щодо поведінки макромолекул полімерних іонних рідин у розчинниках.
- встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу прямопропорційно зростає із зменшенням розміру заряд-компенсуючого аніону, температури та їх молекулярної маси. Уперше, на прикладі синтезованих ПІР та іонних рідин, виявлено вплив на їх температури плавлення (склування), молекулярної маси та розміру аніону. Пояснено хімічну природу знайдених залежностей.
- встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу зростає при введенні до основного ланцюга макромолекули полімеру радикалу алкіароматичної будови, заміщенні етиленової групи на групу $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ у радикалі катіонної частини полімеру, зменшенні довжини і кількості зарядів у ланцюзі макромолекули та розміру аніону.
- показано, що іонна провідність синтезованих ПІР та іонних рідин іоненового типу, їх водних розчинів та розчинів в органічних розчинниках зростає із зменшенням концентрації у розчинах.
- 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, літієвих джерел струму, конденсаторів тощо), реагентів у синтезі полімерів, мийних озононеруйнівних засобів, модифікуючих добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів, екстрагентів і коагулянтів.

Практична цінність роботи базується на наукових результатах проведених досліджень і полягає у тому, що в ній:

- показано перспективність використання синтезованих іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну як компонентів рідких електролітів для органічних сонячних елементів при меншій у 10 разів концентрації порівняно з відомими системами. Зокрема встановлено, що найбільш ефективною є система KI/I_2/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). Показано, що найкращою полімерною композиційною системою є поліізоціанат–іонна рідина–диметилформамід у співвідношенні 0,1/0,05/1, яку слід рекомендувати як йонообмінну мембрану для систем різного призначення, наприклад, для електрохімічних сенсорів.
- розроблені нові плівкові полімерні композиційні матеріали на основі триацетату целюлози і полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненвого 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.
- показано 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 літієвих джерел струму та органічних сонячних елементах.
- виявлено, що синтезовані ПІР 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.
- проведені випробування ПІР та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну у ДП «КБ Південне» (м. Дніпропетровськ), які показали, що вони є ефективними та конкурентоспроможними на світовому озононеруйнуючими миючими засобами – замінниками хладону-113,

який використовується для очищення деталей і вузлів ракетно-космічної техніки та не поступаються за рівнем кращим світовим зразкам.

Слід відмітити, що результати дисертаційної роботи О.С. Свердліковської впроваджено 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.

Структурно дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку використаної літератури (550 посилань).

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, розкрито наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, а також наведено дані про структуру роботи, її апробацію.

У першому розділі проведено детальний огляд, аналіз і систематизацію літературних джерел щодо вирішення питання розробки мономерних і полімерних іонних рідин. Велику увагу приділено особливостям синтезу протонних, апротонних лінійних і розгалужених полімерних іонних рідин з унікальними властивостями, зумовлених їх катіонною та аніонною частинами, що забезпечує перспективні галузі застосування цих сполук. Проаналізовано сучасний стан розвитку технології створення полімерних іонних рідин, зазначено проблему збереження рідкого стану цих сполук та шляхи її вирішення. Обґрунтовано перспективність застосування полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів на основі морфоліну для створення полімерних іонних рідин з високою іонною провідністю та рідким агрегатним станом у широкому діапазоні температур. Проведений аналіз літературних даних достатньо повно відображає сучасний стан проблеми, що дозволило автору переконливо обґрунтувати мету та методичні підходи до вирішення поставлених завдань.

Другий розділ містить опис методик синтезу мономерів, полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на їх основі. Наведено опис характеристики об’єктів дослідження, експериментальних методик сучасних методів дослідження їх властивостей та застосування. Слід особливо відзначити вдало підібрані методики, що дозволяють виявити залежності між хімічною будовою мономерних, димерних і полімерних іонних рідин та їх фізико-хімічними властивостями.

Третій розділ присвячено дослідженням особливостей синтезу полімерних четвертинних амонієвих солей та їх аналогів на основі морфоліну – перспективних полімерних іонних рідни та іонних рідин іоненового типу. Показано, що цілеспрямований вибір будови і концентрації вихідних

мономерів, природи і складу розчинника, умов проведення синтезу дозволяє отримувати полімерні іонні рідини іоненового типу з найбільшою молекулярною масою рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур.

У четвертому розділі представлено результати досліджень впливу розміру замісника при четвертинному атомі Нітрогену, гідрофобності та густини заряду ланцюга макромолекули полімерних іонних рідин, природи і складу розчинника, концентрації і температури на в'язкість, термічну стійкість і температуру склування. Вперше встановлено залежності між хімічною будовою мономерних, димерних і полімерних іонних рідин іоненового типу та їх фізико-хімічними властивостями. Показано, що введення до атома Нітрогену алільних і алкільних замісників замість гідроксилвмісних і алкіароматичних, збільшення розміру аніонів іонних рідин, зменшення довжини ланцюга макромолекули і наявність радикалів аліфатичної будови полімерних іонних рідин приводить до зростання їх термічної стійкості та температури плавлення (склування).

У п'ятому розділі представлено результати досліджень впливу температури, концентрації, хімічної будови мономерних, димерних і полімерних іонних рідин іоненового типу на на їх власну іонну провідність та іонну провідність їх розчинів в органічних розчинниках. Дисертантом вперше виявлено кореляційні залежності між будовою іонних рідин, молекулярною масою полімерних іонних рідин та їх іонною провідність, температурою плавлення. На основі аналізу результатів проведених досліджень розроблено нові полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну мають суттєво вищий рівень (на чотири-п'ять порядків) іонної провідності ($\sim 10^{-1} \div 10^{-6}$ См·см$^{-1}$) при збереженні властивостей до температури –28 °С ÷ –135 °С порівняно з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних пірролідінію, імідазолію.

У шостому розділі розглянуто можливі галузі практичного застосування синтезованих О.С. Свердліковською нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу з високим рівнем властивостей. Зокрема, показано, що вони можуть бути використані як компоненти електролітів барвникових сонячних елементів, як компоненти мембран паливних елементів на основі поліелектролітних комплексів, як екстрагенти і коагулянти стічних вод, у системах з триацетатом целюлози і поліізоціанату, як озононеруйнівні мийні засоби – замінники хладону-113 для очищення деталей і вузлів тертя ракетно-космічної техніки у середовищі рідкого кисню.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації О.С. Свердліковської базується на детальному аналізі сучасних літературних даних та використанні ідей і експериментальних результатів дисертанта, отриманих за допомогою інформативних методів досліджень, таких як ІЧ-спектроскопія, рефрактометрія, диференційно-скануюча калориметрія, кінетичні дослідження, визначення молекулярної маси

синтезованих об’єктів, диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз, віскозиметрія, ебуліоскопія, кондуктометрія, фотометрія, фізико-механічні випробування, елементний аналіз, потенціометричне титрування, аргентометрія.

Наукові публікації та автореферат досить повно відображають зміст дисертації, основні наукові результати якої опубліковані у 86 наукових працях у вітчизняних та міжнародних виданнях, захищені 5 патентами України та доповідались на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях і форумах.

Разом з тим, до тексту дисертації є зауваження:

1. В роботі переконливо показано вплив складу сумішей води та органічних розчинників (ацетону, етанолу, метанолу) на в’язкість та розчинність синтезованих ПІР. Однак, необґрунтовано, на яких параметрах базувався вибір розчинників. Було б корисним порівняти отримані ефекти з параметрами розчинності таких ПІР або, хоча б зі змінами діелектричної сталої суміші розчинників.
2. Незрозуміло, чому дисертант розглядає в'язкість синтезованих ПІР лише в контексті реакційної здатності вихідних мономерів. Очевидно, що суттєвим фактором впливу на цю макро-характеристику синтезованих ПІР, або ПІР, що формуються в процесі синтезу, є міжмолекулярні взаємодії як між зарядженими макромолекулами, так і між ними, протиіонами та молекулами розчинника.
3. На жаль, в тексті дисертації та автореферату не вказано на якому струмі виконувались вимірювання електропровідності іонних рідин і їх розчинів. Якщо на постійному, то чи не змінювались при цьому об’єкти дослідження, електрохімічна стабільність яких невідома?
4. Поясненням дисертанта впливу ацетону на екстремальні залежності приведеної в'язкості розчину ПІР від складу розчинника ацетон–вода (рис. 13 автореферату та рис. 3.13 дисертації) не хватає чіткості. Тут варто було б використати вплив на заряд макромолекул як змін в діелектричній сталій суміші ацетон-вода, яка визначає ступінь дисоціації ПІР, так і змін у фізико-хімічних взаємодіях в системі.
5. Пояснення на стор. 14 автореферату та стор. 156 дисертації змін відносної в’язкості розчинів різних синтезованих ПІР при додаванні у воду асоціативно-дисоціативними процесами у сумішах цих розчинників мали б бути доповнені вимірюваннями іонної провідності.
6. Велике значення в роботі приділено різним аспектам гідрофільності/гідрофобності іонних рідин. Однак, ніякої кількісної оцінки цих параметрів не проведено.
7. На стор. 203-204 дисертації помилково сказано, що зниження температури плавлення МІР С-2-4 від –43 ^{o}C до –107 ^{o}C приводить до зростання питомої провідності від $0{,}50\cdot10^{-5}$ См·см$^{-1}$ до $0{,}50\cdot10^{-2}$ См·см$^{-1}$ МІР. Більше того наведено кореляційні залежності між цими параметрами для ряду іонних рідин, а на стор. 217 дисертації сказано, що іонна провідність ІР іоненового типу зменшується із зростанням температури плавлення.

Однак, мова має йти, як правильно вказано в авторефераті на стор. 27, про температурні залежності питомої іонної провідності іонних рідин.

8. На стор. 28 автореферату та стор 223 сказано, що іонна провідність ПІР залежить і від температури склування полімеру: чим менша температура склування ПІР, тим вища їх питома провідність. Однак, це невірно, оскільки не може бути впливу першої на другу. Просто, обидві характеристики є проявами на макрорівні одних і тих же фізико-хімічних взаємодій і термодинамічних факторів в системі, в даному випадку в ПІР. Власне це, хоч і іншими словами, правильно сказано в наступному тексті на цих же сторінках.
9. Робота значно виграла б, якби для аналізу різних впливів на іонну провідність синтезованих ПІР та іонних рідин були визначені та використані коефіцієнти дифузії їхніх іонів в умовах дослідження, а також прийняті до уваги міжмолекулярні взаємодії, зокрема водневі зв'язки, аніон-π та інші взаємодії в системі, які мають суттєво залежати від будови та молекулярної маси макромолекул.

Разом з тим, зроблені зауваження мають лише частковий характер, не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки даної дисертаційної роботи, що є об'ємним, глибоким та завершеним дослідженням, яке виконано на високому науковому та експериментальному рівні, робить значний внесок у хімію високомолекулярних сполук та, зокрема, представляє собою новий напрямок у створенні та управлінні властивостями полімерних іонних рідин

Враховуючи вищевикладене, вважаю, що представлена дисертаційна робота повністю відповідає всім вимогам МОН України щодо докторських дисертацій та п.п. 9, 10 і 12 постанови Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (із змінами) "Порядок присудження наукових ступенів", а її автор, Свердліковська Ольга Сергіївна, цілком заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Завідувач відділу хімії функціональних матеріалів
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, доктор хім.наук, професор О.А. Пуд

ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ім. В.П. КУХАРЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
Ідентифікаційний код 05417653 КИЇВ

Підпис Пуда О.А.
ЗАСВІДЧУЮ:
Учений секретар
ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України
"____" _____ 20____ р.