

ВІДГУК

офіційного опонента професора кафедри органічної хімії
Національного університету "Львівська політехніка", д. х. н. Токарева В. С.
на дисертацію **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

Актуальність теми дисертації

Іонні рідини, завдяки своїм унікальним властивостям, набувають все ширше застосування в різних областях науки, технології і техніки, таких як каталіз, органічна та полімерна хімія, електрохімія, аналітична хімія, виробництво і зберігання енергії, нанотехнології, біотехнологія та інших. До іонних рідин відносять, як правило, нелеткі органічні / неорганічні солі з температурою топлення нижче 100°C, які мають високу іонну провідність і характеризуються доброю електрохімічною та хімічною стабільністю, низькою горючою здатністю, незначним тиском пари.

Останніми часом значно виріс інтерес до полімерних аналогів іонних рідин. Такі матеріали можуть поєднувати в собі всі цінні властивості низькомолекулярних іонних рідин (високу електропровідність, малу токсичність, термічну і хімічну стійкість, низьку займистість) та високомолекулярних сполук (здатність до формування об'ємних виробів із заданими формою, розмірами і геометрією, плівок, мембран, гелей тощо). Завдяки цьому відкриваються нові перспективи їх застосування як твердих електролітів і мембран у різних електрохімічних пристроях, сенсорах, електронних приладах.

Варіюванням аніонної та катіонної частин, можна здійснювати синтез різноманітних іон-рідинних мономерів і полімерів на їх основі, що відрізняються природою аніону і катіону, а відтак електричними, фізико-хімічними та іншими властивостями.

На сьогоднішній день відомо значну кількість різних полімерних іонних рідин (ПІР), одержаних різними методами, як синтезованих з мономерних іонних рідин, так і в результаті полімер-аналогічних перетворень функціональних полімерів. Класифікація ПІР ґрунтується насамперед на типе іону, ковалентно зв'язаного з полімерним ланцюгом, і відповідно поділяються на аніонні, катіонні та цвітер-іонні, а також іонні кополімери. Тим не менше, переважну більшість ПІР становлять полімерні четвертинні амонієві солі на основі кватернізованих

гетероциклів завдяки своїм винятковим експлуатаційним параметрам і відносній доступності.

У зв'язку з новими викликами, що виникають при розширенні галузей застосування ППР, а також необхідністю покращення їх властивостей, актуальною є проблема синтезу нових мономерних і полімерних іонних рідин та ефективних методів їх застосування.

З огляду на вищевикладене, актуальність теми даної дисертації присвяченої розробці наукових основ створення низькомолекулярних (мономерних) і полімерних іонних рідин з високим рівнем іонної провідності в широкому діапазоні температур на основі похідних морфоліну, не викликає жодних сумнівів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась за програмами Міністерства освіти і науки України у рамках д/б тем: 35060690/35 "Розробка методів синтезу нових полімерних матеріалів та нанокомпозитів"; 35090790/35 "Розробка методів синтезу та оптимізація властивостей нових полімерних матеріалів, нано- та мікрокомпозитів"; 35120890/35 "Засади нової методології визначення функціональної дії нанокомпонентів у полімерних композиціях на основі геометричної фазової морфології"; 35150990/35 "Закономірності формування структурної організації, що забезпечує комплекс заданих властивостей полімерних композицій під впливом інгредієнтів поліфункціональної дії". Частина досліджень виконано за планами міжнародної співпраці у рамках Українсько-американського проекту CRDF "Дослідження електродних матеріалів і електролітів для літєвих батарей".

Достовірність результатів наукових досліджень

Широкий спектр використаних методів дослідження синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу із залученням ІЧ- і ПМР-спектроскопії, потенціометричного титрування, рефрактометрії, диференційної сканувальної калориметрії диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів, кондуктометрії, віскозиметричних і реологічних вимірювань, фотометричних методів, а також фізико-механічних випробувань дозволили встановити будову і структуру цих сполук, всебічно охарактеризувати їх властивості та властивості їх розчинів, а також отриманих за їх участю полімерних композитних матеріалів. Такий комплексний підхід до вивчення об'єктів дослідження надає одержаним результатам високій ступінь

достовірності. Обґрунтованість висновків підтверджується ретельним аналізом як теоретичних положень, так і експериментальних фактів, які в більшості випадків добре узгоджуються між собою та результатами інших вчених, що працюють в даній області.

Апробація результатів дисертації та повнота викладення в опублікованих працях.

Основні теоретичні положення, висновки і рекомендації щодо синтезу і застосуванню ІР логічно обґрунтовано і доведено експериментально. Основний зміст роботи опубліковано у 86 наукових працях, у тому числі: 1 одноосібній монографії, 1 розділу монографії, 9 публікаціях у виданнях іноземних держав, 14 публікаціях у фахових виданнях України, 5 патентах України та апробовано на чисельних вітчизняних і міжнародних наукових конференціях і форумах, що висвітлено у 56 публікаціях у матеріалах, збірниках, тезах доповідей цих наукових подій. Зміст автореферату відповідає змісту дисертаційної роботи.

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота має класичну структуру і складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 463 найменувань та 4 додатків, містить 426 сторінок з них основного тексту 312 сторінок, 174 рисунки та 38 таблиць.

Перший розділ присвячено систематизації та аналізу публікацій з проблем розробки методів синтезу низькомолекулярних (мономерних) і полімерних іонних рідин. Особливу увагу приділено полімерним четвертинним амонієвим солям, які є найбільш близькими аналогами об'єктів даного дослідження. Незважаючи на чисельні публікації в цій області і наявність декількох оглядових статей, викладений в них матеріал має скоріше описовий характер без ґрунтового аналізу впливу будови ППР на їх властивості. Крім того, було виявлено, що переважна більшість ППР є за нормальних умов твердими речовинами. Цей аналіз дозволив автору сформулювати мету і завдання дослідження спрямованих на розробку наукових основ створення низькомолекулярних мономерних і полімерних іонних рідин з високим рівнем іонної провідності на основі морфоліну працездатних в широкому діапазоні температур та встановлення залежностей їх фізико-хімічних властивостей від будови і впливу інших факторів.

У *другому розділі* наведено характеристики вихідних і допоміжних матеріалів, детально описано методики синтезу мономерних та полімерних іонних рідин –четвертинних амонієвих солей похідних морфоліну. Викладено методики підготовки зразків, умови проведення аналізу будови і досліджень властивостей синтезованих іонних рідин та їх композицій, а також визначення найбільш важливих для їх практичного використання характеристик: оптичних, реологічних, іонної провідності, густини, температур фазових переходів, термостійкості, фізико-механічних. Використання цих методів досліджень було необхідно авторові для виявлення основних закономірностей синтезу, особливостей поведінки ІР різної будови і визначення оптимальних умов як їх одержання, так застосування в реальних системах.

Крім того, описано методики застосування синтезованих ІР як компонентів органічних сонячних елементів, як добавок до полімерних плівок на основі поліізоціанатів і триацетата целюлози, як поверхнево-активних сполук, екстрагентів і коагулянтів.

Третій розділ присвячений дослідженню особливостей синтезу ІРМ з різними катіонними й аніонними частинами, встановленню їх будови із застосуванням елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, аргентометрії, потенціометричного титрування. В результаті проведених системних досліджень продемонстровано можливості синтезу мономерних, димерних і полімерних ІР класу четвертинних амонієвих солей (ЧАС) взаємодією третинних амінів похідних морфоліну з моно- і дигалогенідами за реакцією Меншуткіна. Автором було проведено дослідження кінетики реакції утворення ЧАС з третинних амінів і алкільних чи алкларильних дигалогенопохідних і показано, що реакційна здатність вихідних ТДА у цій реакції залежить від будови замісників біля атому нітрогену: вихідні ТДА алкілароматичної будови мали більшу реакційну здатність порівняно з ТДА аліфатичної будови. В роботі однозначно доведено кореляцію між реакційною здатністю вихідних мономерів і молекулярною масою полімеру. Було також виявлено, що на молекулярну масу ПЧАСМ впливає не тільки реакційна здатність вихідних мономерів, а і природа та складу розчинника.

Складність одержання полімерних ЧАС з необхідними молекулярно-масовими характеристиками полягала в різній розчинності вихідних мономерів і кінцевих високомолекулярних продуктів. Якщо перші розчинні в органічних розчинниках і нерозчинні у воді, то утворені за реакцією Меншуткіна полімерні ЧАС навпаки розчинні у воді і погано в деяких органічних розчинниках. Здавалось би, що провести гомофазний процес в такій системі, яка має тенденцію

до гетерофазності, неможливо. І це мабуть чи не найважливіше досягнення автора, викладене в цьому розділі, винайти спосіб і підібрати умови проведення цієї реакції весь час утримуючи систему у гомофазних умовах. Це було віртуозно зроблено провівши реакцію у змішаних водно-органічних розчинниках змінного складу. Автором було проведено дослідження кінетики реакції утворення ЧАС з третинних амінів і алкільних чи алкларильних дигалогенопохідних і показано, що швидкість реакції утворення полімерів залежить не лише від діелектричної сталої розчинника, а і від конформаційного стану макромолекули зростаючого ланцюга полімеру. При глобулярній конформації кінцеві реакційні центри стають малодоступним, тому для досягнення високих швидкостей реакції і утворення ПЧАС із високою молекулярною масою необхідно щоби зростаючий ланцюг утворюваного полімеру знаходився у максимально витягнутій конформації. Проведені автором дослідження в'язкості ПЧАС в різних за складом водно-органічних розчинниках дозволили підібрати оптимальні умови для їх синтезу.

В цілому синтезовані полімерні іонні рідини у водно-органічних розчинах поведуться як типові поліелектроліти. Цікавий феномен негативної приведеної в'язкості був виявлений при проведенні порівняльного аналізу залежностей в'язкості суміші ацетон–вода та ацетон–вода–ППР від їх складу. Автор пояснює це тим, що в цьому випадку полімер має великий гідрофобний баланс і гідроксильну групу.

В результаті було синтезовано широкий асортимент низькомолекулярних і полімерних ЧАС з різною будовою органічного катіону і неорганічного аніону. Для введення в молекули ЧАС широкого спектра неорганічних аніонів (крім хлору і броду, тетрафторборату, фосфату, нітрату) автор вдало використав реакцію Фінкельштейна обміну аніонів.

Будову синтезованих низькомолекулярних і полімерних іонних рідин підтверджено з використанням елементного аналізу, потенціометричного титрування та ІЧ та ПМР спектроскопії.

У *четвертому розділі* надано результати вивчення фізико-хімічних властивостей полімерних іонних рідин. Особливу увагу приділено віскозиметричним дослідженням нових ППР у водних і водно-етанольних розчинах.

Проведені віскозиметричні дослідження розчинів ППР підтвердили поліелектролітний характер їх поведінки у воді, етанолі і сумішах вода-етанол. Із зменшенням концентрації ППР в таких розчинах приведена в'язкість полімеру

зростає і проходить через максимум, положення і інтенсивність якого залежить від будови ППР.

Суттєві зміни в приведеній в'язкості, що спостерігаються при зміні концентрації ППР, пов'язані зі зміною конформації макромолекул, внаслідок дисоціації іоногенних груп, взаємодія між якими (відштовхування) спонукає макромолекулярний ланцюг випрямлятися, щоби збільшити відстань між однойменно зарядженими зарядами локалізованими на ланцюгу.

Було також проведено дослідження впливу температури на приведену в'язкість водних розчинів ППР, продемонстровано зниження значень в'язкості полімеру з підвищенням температури, при цьому положення максимуму при зниженні температури зміщується в область менших концентрацій.

Виявлений при цих дослідженнях незвичайний феномен аномально низької приведенної в'язкості розчинів ППР аж до негативних значень при дуже великих розведеннях автор пов'язує зі зміною конформації макромолекул полімеру.

Встановлені закономірності між фізико-хімічними властивостями розчинів ППР, їх будовою і природою розчинника дозволяють визначити діапазон практичних і наукових застосувань цих полімерів.

В цьому розділі викладено також результати досліджень термічної стійкості полімерних ІР та їх мономерних аналогів, а також морфоліну та його похідних. Виявлено, що термостійкість ЧАС зростає якщо порівнювати з вихідними речовинами, з яких вони синтезовані. Так, одержані моно- і дифункціональні ЧАС є термічно стабільними до 106-280°C. Варто відмітити, що моно- і дифункціональні ЧАС, які містять радикали з алільними і алкільними групами, є найстійкішими до термоокислювальної деструкції з ряду досліджуваних сполук. Наявність гідроксилвмісних алкільних та алкілароматичних замісників при атомі нітрогену в таких сполуках призводить до зниження температури розкладання.

Встановлено, що найбільший вплив як на температуру топлення, так і на термічну стійкість має природа аніону. Порівняння моно- і дифункціональних ЧАС, які містили нитрат, тетрафторборат або фосфат аніони, у порівнянні з аналогічними сполуками з галогенід аніонами показало, що останні є найстійкішими до термоокислювальної деструкції. Виявлено значне зменшення термостійкості дифункціональних ЧАС порівняно з моно-ЧАС.

Температура початку розкладання синтезованих ППР становить 150-330°C. Для них характерні закономірності впливу будови на термічну стійкість подібні до тих, що були виявлені для моно- і дифункціональних ЧАС.

У *п'ятому розділі* систематизовано результати досліджень іонної провідності моно-, дифункціональних і полімерних іонних рідин, особливу увагу

приділено виявленню впливу їх будови (природи замісників при четвертинному атомі нітрогену, симетричності катіонної частини, та типу аніонної частини) на електропровідні властивості. Широкий спектр різних за будовою моно-, дифункціональних і полімерних іонних рідин дозволив вперше провести системні дослідження і виявити вплив замісників при четвертинному атомі нітрогену, відстані між атомами четвертинного нітрогену в макромолекулі, довжини ланцюга макромолекули нових ІР на їх іонну провідність.

Наведені експериментальні результати та їх аналіз переконливо доказують, що іонна провідність моно- і дифункціональних іонних рідин тісно пов'язана з температурою топлення: питома провідність синхронно зменшується із зростанням температури топлення. Встановлено, що ця залежність є майже лінійною, достатньо добре описується кореляційними рівняннями першого порядку. Автором показано, що при однаковій будові органічного катіону моно- і дифункціональних іонних рідин обидва параметри: температура топлення і провідність, – залежать від природи, насамперед, розміру аніону. При збільшенні останнього температура топлення зростає, а провідність падає, і ці залежності є близькими до лінійної.

З порівняння моно-ІР різної будови автор робить висновок, 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. (С.208)

Думаю, що для пояснення цього феномену вартувало би розглянути стабільність утворених органічних катіонів. Наявність замісників з рухливими електронами π електронних систем сприятиме стабілізації таких катіонів і, як наслідок, константи дисоціації ІР повинні зростати, збільшуючи кількість носіїв заряду в системі, а відповідно і провідність. Аналогічно, n -електрони атому Оксигену в β положенні 2-гідроксиетильного замісника можуть приймати участь у стабілізації утворених органічних катіонів. Тому МДІР з цим замісником також мають підвищену провідність. Подібні ефекти характерні і для ПІР. Квантово-хімічні розрахунки будови і електронної заселеності цих органічних катіонів могли би дати більше інформації для розуміння такого складного питання як ефект замісників на провідність ІР.

На стор. 213 автор зазначає: "Показано, що питома провідність зростає зі збільшенням температури, що визвано, можливо, збільшенням швидкості руху іонів за рахунок зниження в'язкості МДІР та зменшення сольватованості іонів".

Крім того, мабуть треба враховувати і збільшення константи дисоціації МДІР з підвищенням температури?

Важливим результатом проведених досліджень є те, що всі синтезовані автором ІР мають на чотири-п'ять порядків вищу іонну провідність при значно меншій температурі склування ($T_{\text{ск.}} = -135 \div -28^\circ\text{C}$) порівняно із раніше відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів – похідних пірролідінію та імідазолію.

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

Показано суттєве покращення фізико-механічних властивостей плівкових матеріалів на основі поліізоціанатів і триацилцелюлози при введенні в них невеликих добавок ІРМ, але найбільш важливим для практичного застосування є значне (на декілька порядків) підвищення провідності таких матеріалів.

З огляду на це синтезовані автором нові низькомолекулярні і полімерні іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей та їх аналогів похідних морфоліну є перспективними компонентами електролітів, мембран для паливних елементів, батарей, акумуляторів, суперконденсаторів, інших електрохімічних джерел енергії, а також можуть знайти застосування у сенсорній техніці, як розчинники, реагенти і каталізатори у каталітичних реакціях за участю комплексів перехідних металів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. В результаті проведених системних досліджень продемонстровано можливості синтезу і синтезовано широкий асортимент нових мономерних, димерних і полімерних ІР класу четвертинних амонієвих солей взаємодією третинних амінів похідних морфоліну з моно- і дигалогенідами за реакцією Меншуткіна. Виявлені закономірності синтезу дозволяють контролювано синтезувати ІР заданої будови і прогнозованими властивостями.

2. Одержано нові кінетичні закономірності реакцій синтезу полімерних іонних рідин на основі похідних морфоліну. Запропоновано нові методи регулювання молекулярної маси цих сполук за рахунок зміни реакційної здатності і концентрації вихідних мономерів, природи і складу розчинника, температури і тривалості проведення реакції.

3. Виявлено закономірності залежностей в'язкісних властивостей водних і водно-органічних розчинів синтезованих полімерних іонних рідин від будови і концентрації полімеру, природи і складу розчинника та температури.

3. Виявлено взаємозв'язок іонної провідності та будови мономерних, димерних та полімерних іонних рідин і показано, що варіюванням природи катіон/аніон іонних рідин можна в широкому діапазоні регулювати їх провідні властивості.

4. Встановлено тісний зв'язок іонної провідності моно- і дифункціональних іонних рідин з їх температурою топлення: питома провідність майже лінійною зменшується із зростанням температури топлення. Показано, що при однаковій будові органічного катіону моно- і дифункціональних іонних рідин, обидва параметри: температура топлення і провідність, – залежать від розміру аніону. Збільшення розміру аніону спричиняє підвищення температури топлення і зниження іонної провідності, і ці залежності є близькими до лінійної.

5. На підставі встановлених залежностей між хімічною будовою та іонною провідністю іонних рідин типу ЧАС розроблено рекомендації щодо дизайну і синтезу нових полімерних іонних рідин з високою іонною провідністю.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено, що низькомолекулярні і полімерні іонні рідини на основі похідних морфоліну є перспективними як компоненти рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв і органічних сонячних елементів; як ефективні коагулянти й екстрагенти для очищення стічних вод від забруднюючих речовин. Синтезовані нові низькомолекулярні і полімерні іонні рідини дозволяють значно розширити асортимент малих модифікуючих добавок для плівкових полімерних композиційних систем. Зокрема, розроблено нові композиції на основі іонної рідини і поліізоціанату, як основи іонообмінної мембрани; отримано нові плівкові полімерні композиційні матеріали на основі триацетат целюлози і полімерних іонних рідин, як основи оптичних сенсорів; синтезовано поліелектролітні комплекси для органічних сонячних елементів.

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

При аналізі дисертаційної роботи виникло ряд зауважень:

1. Аномально низьку приведену в'язкість розчинів полімерних ІР (до негативних значень) при дуже великих розведеннях автор пов'язує зі зміною конформації макромолекул полімеру. Можливо в цьому випадку ПІР відіграють роль лубрикатора, молекули якого адсорбуючись на поверхні стінки капіляра віскозиметра зменшують гідростатичний опір течії розчину.

2. "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. (С.200)"

За даними ІЧ-спектроскопії неможливо встановити механізм заміщення.

3. Стор. 143. Назва розділу " 3.1.6 Вплив оптичних постійних середовища на синтез іонних рідин іоненового типу" не відповідає його змісту, не наведено даних підтверджуючих вплив оптичних характеристик на синтез ІР, наприклад, швидкість, вихід, конверсію тощо. Натомість розглядаються питання впливу будови ІР на їх оптичних постійні.

4. Автор пише "Зменшення приведеної в'язкості синтезованих ПІР при концентрації вихідних мономерів вище оптимального значення пов'язано, ймовірно, зі збільшенням кількості у реакційній суміші продуктів зростання ланцюга полімеру і посиленням внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій між ними, що приводить до згортання макромолекули полімеру." (С.165)

Можливо це зумовлено зростанням іонної сили системи?

5. На стор. 191 автор пише "Інтенсивна деструкція як для морфоліну, так і для ТА, супроводжуючись значною втратою маси, починається при температурі 100°C (морфолін) та 138°C (ТА) і відповідає температурам початку кипіння." Можна погодитись, що за цих умов відбувається інтенсивне випаровування морфоліну, який має $T_k = 129^\circ\text{C}$, але ніяких доказів його деструкції автор не наводить.

6. Із аналізу наведених на стор. 200 даних, найбільша іонна провідність спостерігається для ДІРБ – $51,81 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$, яка є на порядок більшою чим у МІРХ – $5,89 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$; МІРБ – $2,41 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$; та ДІРХ – $5,90 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. На жаль в роботі нема пояснення цього феномену.

7. Є також низка більш дрібних зауважень: поліаніонні ІР містять *негативно заряджений катіон* має бути аніон (С.54); *віскозиметричних властивостей* – реологічних або в'язкісних властивостей (С.86); *електров'язкий ефект* – електров'язкісний ефект; *віялові коливання* (С.137) – віяльні коливання (С.137); *возвратне титрування* – зворотне титрування (С.112).

Вказані зауваження і побажання не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи.

ВИСНОВОК

Таким чином дисертаційна робота Свердліковської Ольги Сергіївни за актуальністю тематики, методичним рівнем, новизною, достовірністю, практичною цінністю та обґрунтованістю отриманих результатів і зроблених висновків, повнотою її опублікування відповідає вимогам до докторських дисертацій згідно п.п. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 (зі змінами і доповненнями), а її автор, Свердліковська Ольга Сергіївна, заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Професор кафедри органічної хімії,
доктор хімічних наук, старший
науковий співробітник

24.11.2018 р.



Токарев В. С.

Підпис д. х. н., с. н. с. Токарева В. С. *завіряю*
Вчений секретар університету к. т. н. доцент Бриливіський Р. Б.

