

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Сverdліковської 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 Ольги Сергіївни Сverdліковської зумовлена кількома чинниками. Головним з них є необхідність розв'язання однієї з фундаментальних проблем в галузі хімії високомолекулярних сполук – проблеми створення нових полімерних іонних рідин з високою іонною провідністю, працездатних у широкому діапазоні температур. Важливим практичним завданням є вирішення проблеми зменшення собівартості цих сполук за рахунок використання традиційної сировини. Вирішення цих проблем нерозривно пов'язане з розробкою 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 $+200^{\circ}\text{C}$. Високомолекулярні та мономерні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну (рідини) є ефективними модифікуючими добавками у полімерних композиціях, коагулянтами, інгібіторами процесу корозії металів тощо. ІР на основі морфоліну можуть знайти застосування як компоненти електролітів для електрохімічних пристроїв, реагенти у синтезі полімерів, замітники фреонів у технологічних схемах очищення деталей та вузлів, модифікуючі добавки у полімерних композиціях, як екстрагенти та коагулянти.

Дослідження в цьому напрямку традиційно проводяться на кафедрі переробки пластмас та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів Українського державного хіміко-технологічного університету під керівництвом професора М. В. Бурмістра в рамках держбюджетних тем 35060690/35 “Розробка методів синтезу нових полімерних матеріалів та нанокомпозитів” (№ держ. реєстрації 0106U000251); 35090790/35 “Розробка методів синтезу та оптимізація властивостей нових полімерних матеріалів, нано- та мікрокомпозитів” (№ держ. реєстрації 0109U001260); 35120890/35 “Засади нової методології визначення функціональної дії нанокомпонентів у полімерних композиціях на основі геометричної фазової морфології” (№ держ. реєстрації 0112U002063); 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». Внесок Сverdліковської О.С. у виконання цих робіт на всіх стадіях є вагомим.

Структура дисертації класична. Робота складається з вступу, шести розділів, висновків, списку літературних джерел (463 посилання). Матеріал викладено на 426 сторінках, з них основного тексту – 312 сторінок, у тому числі 174 рисунки; 38 таблиць; є 4 додатки.

Основний зміст роботи викладений послідовно і логічно. В *першому розділі* проведено огляд і аналіз літературних джерел, які стосуються актуальних проблем хімії та хімічної технології існуючих полімерних іонних рідин, низькомолекулярних іонних рідин, полімерних четвертинних амонієвих солей (ПЧАС) та їх аналогів. Автор доводить, що область полімерних іонних рідин все ще перебуває у зародковому стані; вважає нерозв'язаною проблему створення синтетичних підходів функціоналізації з прогнозуванням властивостей полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі ПЧАС та їх аналогів з метою збереження рідкого агрегатного стану у широкому діапазоні температур. Огляд літератури підсумовується формулюванням основних напрямів дослідження.

Другий розділ присвячений опису експериментальних деталей. Зокрема, наведено методики визначення властивостей і синтезу мономерів та полімерних іонних рідин та іонних рідин на основі полімерних (ППР), мономерних (МІР) і димерних (ДІР) четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ІРМ) на їх основі; характеристики об'єктів досліджень; встановлення реологічних, оптичних, фізико-механічних властивостей створених систем як компонентів системи KI/I₂, як малих модифікуючих добавок плівкових композицій на основі відомих полімерних матеріалів, як екстрагентів фенолу або бісфенолу А, як коагулянтів бентоніту з водної суспензії.

У *третьому розділі* розглядаються деталі синтезу нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі полімерних і низькомолекулярних четвертинних амонієвих солей з іонними групами морфолінового типу. Встановлено, що як мономерні, так і димерні ІР іоненового типу утворюються з високими виходами ~70-97%.

Розроблено методи синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей реакцією поліконденсації третинних діамінів на основі морфоліну з алкілароматичними й аліфатичними дигалогенідами у органічних розчинниках або їх сумішах з водою. Оптимальні умови синтезу ППР визначали, контролюючи в'язкість розчинів отриманих полімерів. Розроблено спосіб синтезу ППР за реакцією взаємодії отриманих ТДА і ДГ у суміші ацетон–вода, що дозволило проводити реакцію у гомофазно.

Наступний, *четвертий розділ* дисертації, присвячений аналізу результатів дослідження фізико-хімічних властивостей ІРМ. Зокрема, встановлено кореляції між фізико-хімічними властивостями розчинів ПЧАСМ та їх будовою і природою розчинника, що дозволило визначити діапазон практичних застосувань полімерів.

Віскозиметричні дослідження водних розчинів ПЧАСМ підтвердили, що синтезовані речовини є типовими представниками поліелектролітів. Очікуваним є те, що зміна приведеної в'язкості, яка спостерігається при зміні концентрації полімеру, пов'язана зі зміною дисоціації іоногенних груп, взаємодія між якими суттєво впливає на форму макромолекули; те, що конформаційний стан макромолекули полімеру залежить від температури.

Синтезовані МДІР є термічно стабільними до 106-280⁰С. Встановлено вплив природи замісників та природи аніону у МДІР на їх термічну стійкість. Показано, що при переході ІР від мономерної до полімерної природи термічна стійкість переважно залежить від природи катіонної частини макромолекули полімеру, збільшення довжини ланцюга між атомами четвертинного Нітрогену у макромолекулі приводить до зниження термостійкості зразків ІР.

Від будови ПІР залежить температури склування, яка вцілому лежить у діапазоні від -28⁰С до -135⁰С. Вона зменшується із зменшенням довжини ланцюга макромолекули полімеру; при переході від ПІР з аніоном бромиду до ПІР з аніоном хлориду; ПІР, які містять радикали алкілароматичної будови мають значно нижчі температури склування порівняно з ПІР, які містять радикали аліфатичної будови.

П'ятий розділ, у якому представлені результати дослідження зв'язку будови синтезованих іонних рідин на основі морфоліну з іонною провідністю, є дуже важливим та інформативним. З метою прогнозування властивостей полімерних ІР роботі досліджено залежності між іонною провідністю та температурою, природою різних замісників при четвертинному атомі Нітрогену, гідрофобністю катіонної та аніонної частин їх мономерних аналогів.

Експериментально доведено, що синтезовані МДІР мають високу іонну провідність, природа якої обумовлена будовою їх катіонної та аніонної частин. Для деяких рядів синтезованих мономерних іонних рідин наведено кореляційні рівняння, у яких відображено зв'язок питомої іонної провідності із радіусом аніону.

Розглянуто також вплив будови їх катіонної та аніонної частин на температуру плавлення/склування, термічну стабільність, в'язкість, гідрофобність/гідрофільність ІР. Автором доведено тісний зв'язок іонної провідності МДІР з температурою плавлення та температури плавлення МДІР з радіусом аніону.

На підставі встановлених зв'язків між хімічною будовою МДІР та їх іонною провідністю сформульовано рекомендації стосовно дизайну ПІР з високою іонною провідністю. Дослідження впливу температури і будови полімерних іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність надали підставу зробити висновок про те, що саме довжина ланцюга макромолекули впливає на температуру склування та значення іонної провідності ПІР: із зростанням довжини ланцюга температура склування ПІР зростає, а іонна провідність зменшується.

В цьому ж розділі наведені результати досліджень, які свідчать про те, що іонна провідність ПЧАСМ з замісником при атомі Нітрогену алкілароматичної

будови вища, ніж в випадку ПЧАСМ з замісником аліфатичної будови; Іонна провідність ППР на основі диброметану, менша, ніж у ППР на основі 1,3-дихлорпропанолу-2 що відповідає знайденій раніше залежності для МДІР; відстань між атомами четвертинного Нітрогену в макромолекулі ПЧАС має вплив на іонну провідність ППР.

Дослідження іонної провідності у розчинах (у воді, етанолі, ацетоні, ацетонітрилі, диметилформаміді) дозволили виявити вплив структурних особливостей ІРМ та їх концентрації на іонну провідність. Зростання питомої іонної провідності водних розчинів ІРМ із зменшенням концентрації відповідає поведінці сильних електролітів. Результати фізико-хімічних досліджень поведінки ІРМ у органічних розчинниках розширюють уявлення про механізми міжмолекулярних взаємодій у неводних розчинах ІРМ.

Шостий розділ торкається застосування полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв; компонентів для мембран паливних елементів - розглянуто можливість застосування полімерної композиційної системи поліізоціанату та МІР в якості йонообмінної мембрани та розроблено спосіб отримання плівкової полімерної композиційної системи поліізоціанат-диметилформамід-МІР; компонентів плівкових полімерних матеріалів, зокрема, доведено перспективність застосування нових ІРМ у технології виробництва полімерних композиційних матеріалів на основі триацетатцелюлози з розчинів; як компонентів рідких електролітів для сонячних батарей, для чого вивчено електрохімічні властивості системи $KI/I_2/ІРМ$; як екстрагентів фенолу та бісфенолу А з води; як коагулянтів водних суспензій бентоніту.

Висновки дисертації (10 пунктів) логічно випливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст.

Особливістю представленої роботи є наявність величезного масиву експериментальних даних. Водночас експериментальні дослідження, представлені в дисертації, мають достатнє теоретичне підґрунтя, вони здійснені на підставі всебічного аналізу літературних даних та базуються на фізико-хімічних дослідженнях спеціально розроблених модельних систем. З іншого боку, всі представлені дослідження спрямовані на вирішення конкретних практичних задач. Обсяг та рівень опрацювання матеріалу, представленого в дисертації, свідчить про потужну експериментальну роботу, що її здійснила Свєрдліковська Ольга Сергіївна, про високий рівень здобувача як хіміка – синтетика і про вільне володіння методами фізико-хімічного аналізу.

До найвагоміших досягнень роботи слід віднести:

- створення наукових і практичних засад синтезу нових полімерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну, що базуються на теоретичному узагальненні і аналізі великого масиву експериментальних даних про зв'язок між будовою моно- і димерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну та рівнем їх іонної провідності;

- започаткування нового підкласу полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну, які не поступаються світовим аналогам за рівнем іонної провідності при значно більшому інтервалі температур;

- встановлення кореляції між будовою синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну та в'язкісними характеристиками їх водних та водно-органічних розчинів; розвиток наукових уявлень про поведінку макромолекул полімерних іонних рідин у розчинниках різної природи;

- проведення системних досліджень щодо впливу на іонну провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу структурних факторів (природи та розміру аніону, наявності у складі основного ланцюга ланок різної природи) та її зв'язок із температурою склування/плавлення.

Наукова новизна

1. На основі встановленого зв'язку між будовою замісників при четвертинному атомі Нітрогену, розміру молекули, кількості зарядів і відстані між атомами четвертинного Нітрогену у ланцюзі макромолекули, типу аніонної частини, природою реакційного середовища, температурою та часом проведення реакції, а також в'язкісних характеристик продуктів поліконденсації вперше розроблено методологію синтезу полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну, які не поступаються світовим аналогам за рівнем 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 показано, що зменшення концентрації приводить до зростання іонної провідності розчинів полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу; показано, що збільшення діелектричної проникності приводить до зростання ступеня дисоціації та іонної провідності, а зростання в'язкості – до зменшення іонної провідності.

3. Вперше встановлено, що зростанню іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу сприяє наявність у макромолекулі ланок алкілароматичної будови або будови $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, зменшення довжини і кількості зарядів у макромолекулі та зменшення розміру аніону. Уперше встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну пропорційно зростає із зменшенням розміру аніону, температури плавлення/склування та молекулярної маси. Уперше виявлено залежності між температурами плавлення (склування) полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу, їх молекулярною масою та розміром аніону. Надано пояснення хімічної природи знайдених залежностей.

4. Вперше здійснено систематичні випробування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв, як реагентів у синтезі полімерів, як замісників фреонів у технологічних схемах очищення деталей та вузлів ракетно-космічної техніки, модифікуючих добавок для створення композицій на основі відомих полімерних матеріалів, екстрагентів

і коагулянтів.

Практичне значення одержаних результатів підтверджено системними дослідженнями 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, реагентів у синтезі полімерів, мийних озононеруйнівних засобів, модифікуючих добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів, екстрагентів і коагулянтів.

Зокрема, знайдено ефективні компоненти рідких електролітів для органічних сонячних елементів (система KI/I_2 /іонні рідини 10:1:0.1); створено композиції для іонообмінних мембран сенсорних систем з високим світлопропусканням (до 82%) та іонною провідністю (10^{-5} – 10^{-6} См·см⁻¹) та покращеними міцністю і твердістю плівок; розроблено плівкові полімерні композиційні матеріали на основі триацетату целюлози і полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як основ оптичних сенсорів; актом лабораторних випробувань у НДЛ хімічних джерел струму ДВНЗ УДХТУ підтверджено перспективність синтезованих іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних морфолінієвих солей для застосування як ефективних реагентів для синтезу поліелектролітних комплексів на основі сульфокислотних полімерів; модельними дослідженнями з екстракції фенолу та бісфенолу А з води та з використання їх як коагулянтів водних суспензій бентоніту доведено, що синтезовані полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну можна використовувати для очищення промислових стічних вод; випробування, підтвержені актом впровадження, полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну у ДП «КБ Південне» (м. Дніпропетровськ) показали, що синтезовані ІР можуть успішно конкурувати із хладоном-113 у технологічних операціях очищення деталей та вузлів ракетно-космічної техніки.

Розроблені матеріали захищені п'ятьма патентами України на винахід, що свідчить про їх принципову ідейну новизну і переваги над світовими аналогами.

Практичне значення роботи Ольги Сергіївни Сverdліковської не обмежується лише технологічним застосуванням. Викладений у дисертації матеріал може бути використаний у навчальному процесі, про що свідчить акт впровадження у навчальний процес ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Отримані в дисертації О.С. Сverdліковської наукові результати, положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки базуються на великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням різних хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів дослідження і проаналізованих на основі фундаментальних засад хімії

високомолекулярних сполук та фізико-хімії полімерів з урахуванням сучасного стану проблеми в цій галузі та світового досвіду.

Новизна викладених у дисертації наукових положень та висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих та надійних експериментальних методів синтезу і дослідження низки нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну, наданням їм бажаних фізико-хімічних властивостей (оптичних, реологічних, термічних та іонної провідності) шляхом цілеспрямованої зміни структури ІР. Достовірність і обґрунтованість отриманих результатів підтверджується їх відтворюваністю, взаємною узгодженістю даних, отриманих з використанням взаємодоповнюючих методів дослідження, достатнім рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях

Основні наукові результати дисертації повною мірою висвітлені у 1 одноосібній монографії, 1 розділі 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. Робота достатньо апробована на міжнародних та вітчизняних конференціях (понад 50 доповідей). Зміст автореферату повністю відповідає основному змісту дисертації.

Все це дає підстави вважати, що дисертаційна робота Свердліковської О.С. відображена у публікаціях, які за кількісними ознаками відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до докторських дисертацій.

Отримані наукові результати і їх теоретична обробка дали змогу зробити вагомі, обґрунтовані висновки, які є не тільки узагальнюючими, але й мають всі ознаки принципової наукової новизни, і крім фундаментального, мають суттєве практичне значення. Водночас до роботи є декілька питань і зауважень.

Зауваження і побажання до дисертаційної роботи:

1. У методичній частині роботи (розділ 2) наведено методику оцінки молекулярної маси полімерних іонних рідин іоненового типу потенціометричним титруванням за кінцевими групами (п.2.5). Наведеної інформації недостатньо для розуміння того, яким чином було одержано значення \overline{M}_n , наведені на с. 30 автореферату.
2. У таблиці 3.1 та у тексті на стор. 149 наводиться лише початкове співвідношення розчинників ацетон–вода для сумішей змінного складу, реальне співвідношення цих розчинників на завершенні реакції залишається невідомим.
3. Пунктом 3 висновків (с. 35 автореферату, с. 167 дисертації) визначається вплив основності вихідних діамінів, алкілюючих агентів на молекулярну масу одержуваних полімерів. Однак у тексті відповідного третього розділу

дисертації мова йде лише про приведену в'язкість полімерів, молекулярні маси обговорюваних ППР не наводяться.

4. Не наводяться дані щодо ступеня конверсії або часу проведення синтезу чи значення молекулярної маси для зразків, які обговорюються у розділі 3 і для яких наведено залежність приведеної в'язкості розчину ППР від складу розчинника, температури та часу реакції (рис. 3.13-3.18).
5. У роботі обговорюється вплив умов експерименту на швидкість утворення ППР (стор. 152), яка оцінюється за константою швидкості реакції (розділ 2, пункт 2.3). Однак не наведено кінетичних кривих, отже, не зрозуміло, у якому часовому діапазоні кінетична залежність має лінійний характер, які ступені перетворення досягаються під час синтезу ППР різної природи. Час реакції також вказано різний – у коментарях до таблиці 3.1 зазначено 8 годин, у загальній методиці синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей (п. 2.2.1) вказано 14-16 годин.
6. Залишається відкритим питання наявності та кількісного визначення низькомолекулярних домішок та їх можливого впливу на іонну провідність полімерних іонних рідин.
7. Робота написана сучасною науковою мовою, але зустрічаються одруки (у дисертації с.55 - «негативно заряджений катіон», с.57 «несеметричністю», «імідозолієвого» та ін.), а також недосконалості перекладу з інших іноземних мов, як то: «нелетучі» (с. 58 дисертації) – краще «нелеткі», «випадкових сополімерів» (с. 60) замість «статистичних», «перенесення атома радикальної полімеризації» (с.67) замість «радикальної полімеризації з перенесенням атома», «внутрімолекулярних» (с.17 автореферату) замість «внутрішньомолекулярних», «вклад» (с.20 автореферату) замість «внесок», «перемінного складу» (с.35 автореферату) замість «змінного складу» тощо.

Висловлені зауваження мають уточнюючий характер і не зменшують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на належному експериментальному і теоретичному рівні.

Аналіз дисертаційної роботи Сverdліковської О.С. показує, що робота є актуальною і відповідає сучасним науковим світовим тенденціям. Дисертація виконана у традиціях наукових підходів хімії високомолекулярних сполук, та, водночас, має міждисциплінарне значення. Результати роботи можуть бути використані в інших галузях науки і техніки, таких як органічна хімія, електрохімія, екологічна хімія, хімічна технологія тощо.

Робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, що вирішують проблему розроблення наукових засад синтезу нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних морфолінієвих солей, що має істотне значення для хімії високомолекулярних сполук, а також дає помітний внесок у фізико-хімію полімерів, органічну хімію і технологію композиційних полімерних матеріалів.

Дисертація Свєрдліковської О. С. «Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу» за актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12, 13 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12. 2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.). а її автор — Свєрдліковська Ольга Сергіївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 — хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, доцент кафедри хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Л.О. Вретік

